

氧化吸收法同步脱除燃烧烟气中 SO_2 , NO_x 和 CO_2 的化学热力学及其评价

王大淇, 赵兵涛, 张梓均, 方童波

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 湿化学法同步脱除烟气中气态污染物是燃烧源大气污染控制的重要方法之一, 为探究采用不同氧化吸收策略同时脱除燃烧烟气中 SO_2 , NO_x 和 CO_2 的可行性, 基于化学热力学原理, 分析了 9 种联合氧化吸收策略的性能, 具体的氧化吸收策略包括: $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MDEA}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$, $\text{O}_3\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_3\text{-MDEA}$, $\text{O}_3\text{-NaOH}$, $\text{NaClO}_2\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_2\text{-MDEA}$ 和 $\text{NaClO}_2\text{-NaOH}$, 并提出新的动态加权法对其性能进行综合评价。结果表明: 上述所有策略均具有 SO_2 , NO_x 和 CO_2 捕获的可行性。 $\text{O}_3\text{-NaOH}$, $\text{NaClO}_2\text{-MDEA}$ 和 NaOH 做吸收剂的氧化吸收溶液分别对单一脱硫、脱硝和脱碳效果最好。当综合考虑同步脱除 SO_2 , NO_x 和 CO_2 时, $\text{NaClO}_2\text{-MDEA}$ 优于其他策略, 其结果可为燃烧烟气中的气体污染物的联合脱除提供参考。

关键词: SO_2 ; NO_x ; CO_2 ; 同步脱除; 氧化吸收; 热力学; 综合评价

中图分类号: TQ 03-39 **文献标志码:** A

Thermodynamics and Assessment of Simultaneous Removal of SO_2 , NO_x and CO_2 from Combustion Flue Gas by Oxidation-Absorption Method

WANG Daqi, ZHAO Bingtao, ZHANG Zijun, FANG Tongbo

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The simultaneous removal of gaseous pollutants from combustion flue gas by wet chemical methods is one of the most important ways for the air pollution control from combustion sources. To examine the feasibility of the simultaneous removal of SO_2 , NO_x and CO_2 by using varied oxidization-absorption methods, the performances of nine kinds of combined oxidization-absorption strategies were analyzed based on the principle of chemical thermodynamics, including $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MDEA}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$, $\text{O}_3\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_3\text{-MDEA}$, $\text{O}_3\text{-NaOH}$, $\text{NaClO}_2\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_2\text{-MDEA}$ and $\text{NaClO}_2\text{-NaOH}$. Furthermore, a new dynamic-weighted method was proposed to comprehensively assess their performances. The results show that all the strategies have the removal feasibility: $\text{O}_3\text{-NaOH}$, $\text{NaClO}_2\text{-MDEA}$ and NaOH perform best for the separate removal of SO_2 , NO_x and CO_2 respectively. $\text{NaClO}_2\text{-MDEA}$

收稿日期: 2018-01-14

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目 (17ZR1419300)

第一作者: 王大淇 (1991-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 燃烧源大气污染控制. E-mail: 18800296883@163.com

通信作者: 赵兵涛 (1976-), 男, 教授. 研究方向: 燃烧源大气污染控制. E-mail: zhaobingtao@usst.edu.cn

MDEA is superior to other strategies when considering capturing SO₂, NO_x and CO₂ simultaneously. The results may provide a reference to the combined removal of gaseous gas pollutants from combustion flue gas.

Keywords: SO₂; NO_x; CO₂; simultaneous removal; oxidation-absorption; thermodynamics; comprehensive assessment

空气污染对环境和人类健康的威胁越来越大, 控制燃煤烟气污染物的排放成为保护大气环境的关键方法之一^[1]。一般地, 固定源燃烧烟气脱硫技术根据其工艺特点可以分为湿法脱硫和干法脱硫两大类。湿法脱硫主要有石灰石/石灰法、双碱法等^[2]。干法脱硫主要有喷雾干燥法^[3]、循环流化床干法烟气脱硫法^[4]、活性炭/活性焦催化氧化吸附法等^[5]。NO_x 的脱除方法主要包括选择性催化还原(SCR)和选择性非催化还原(SNCR)技术, 但这两种技术的投资和运行成本较为昂贵^[6]。此外, 烟气脱碳包括吸收法、吸附法以及膜法等^[7-9]。因此, 在现有的湿法烟气脱硫装置基础上, 开发与其结合的协同脱除技术具有广泛的应用前景^[10-12]。综合而言, 湿化学法以其高的捕获效率、低的再生能耗以及低的运行费用, 已经成为污染物联合或同步脱除技术或工艺的首选。但是, 常规 SO₂, NO_x 和 CO₂ 的梯级单独序列脱除方式限制了系统的技术经济性。研究表明, 联合或同步脱除 SO₂ 和 CO₂ 将会降低 17% 以上的成本^[13]。文献[14-20]通过热力学方法对氧化吸收 SO₂, NO_x 的方法进行了可行性分析, 研究表明各类氧化吸收组合对于同步脱除硫碳氮氧化物的效果较为显著。马双忱等^[21]进行了 O₃ 氧化同时脱硫脱硝的研究, 摩尔比 $n(\text{O}_3):n(\text{NO})=1:1$ 时, 脱硝率可达 89.6%。刘凤等^[22]采用酸性 NaClO₂ 溶液脱硫脱硝, 脱除效率分别达到 100% 和 95.2%。常彦等^[23]通过鼓泡反应器实验, 在不同工况下对 SO₂, NO_x 的吸收效率进行了研究, 研究表明, 大多数氧化吸收组合的脱硫效率接近 100%, 脱硝效率在 80% 以上。罗沁澜等^[24]采用鼓泡反应器实验, 通过复合胺砷溶液来验证同时捕获 CO₂, SO₂ 和 NO_x 的可行性, 结果表明, 随着实验时间的增加, SO₂ 和 NO₂ 的脱除率均维持在 100%, CO₂ 的脱除效率降低。

现有研究结合硫碳氮脱除的基本特点, 对同步脱除的效率进行了一系列的实验和理论研究, 总体上提出了有效的脱除方案以及相应的改进措施, 为同步脱除硫碳氮氧化物提供了一定的指导。但是, 目前的研究总体上仍存在以下问题:

a. 大多数研究是在低温或高温条件下进行的, 整

个温度范围内的影响尚未提出指导; b. 多数研究集中在一种氧化剂下 SO₂ 和 NO_x 的同步脱除, 或者 CO₂ 和 SO₂ 的同步脱除, 对于硫氮碳 3 种氧化物在氧化吸收液中同步脱除的报道甚少; c. 由于缺乏比较系统、有效的可行性分析, 无法得出较为完整的信息对技术方案进行选择和优化。

本文是对现有研究的拓展, 通过典型氧化剂 H₂O₂, O₃, NaClO₂ 氧化 SO₂ 和 NO_x, 同时采用 3 种工业上常用的 NH₃ · H₂O, MDEA, NaOH 作为吸收剂。利用化学热力学原理, 在 300~370 K 的温度范围内, 对组合同步脱除 SO₂, NO_x 和 CO₂ 的可能性即方向和限度进行计算和分析, 为进一步研究联合脱硫脱硝脱碳技术提供了理论依据。

1 研究方法

1.1 化学反应

在化学氧化吸收法同步脱除烟气污染物过程中, SO₂ 最终被氧化成 SO₄²⁻^[22]。典型燃烧烟气中 NO 占 NO_x 的 90% 以上, 因此本文着重针对 NO 的吸收问题进行研究^[25]。根据 H₂O₂, O₃, NaClO₂ 与 SO₂, NO 和 CO₂ 的物理化学性质, 结合化学反应原理和质量守恒定律, 可以写出吸收剂分别为 NH₃ · H₂O, MDEA, NaOH 时, 脱除 SO₂, NO 和 CO₂ 的总化学方程式, 如表 1~3 所示。

表 1 吸收剂为 NH₃ · H₂O 时的化学方程式
Tab.1 Chemical formula when using NH₃ · H₂O as an absorbent

氧化剂	方程式
H ₂ O ₂	SO ₂ +H ₂ O ₂ +2 NH ₃ · H ₂ O→(NH ₄) ₂ SO ₄ +2H ₂ O
	2NO+3H ₂ O ₂ +2 NH ₃ · H ₂ O→2NH ₄ NO ₃ +4H ₂ O
	CO ₂ +NH ₃ · H ₂ O→NH ₄ HCO ₃
O ₃	3SO ₂ +O ₃ +6 NH ₃ · H ₂ O→3(NH ₄) ₂ SO ₄ +3H ₂ O
	2NO+3O ₃ +2 NH ₃ · H ₂ O→2NH ₄ NO ₃ +H ₂ O+3O ₂
	CO ₂ +NH ₃ · H ₂ O→NH ₄ HCO ₃
NaClO ₂	2SO ₂ +NaClO ₂ +4 NH ₃ · H ₂ O→2(NH ₄) ₂ SO ₄ +NaCl+2H ₂ O
	4NO+3NaClO ₂ +4 NH ₃ · H ₂ O→4NH ₄ NO ₃ +3NaCl+2H ₂ O
	CO ₂ +NH ₃ · H ₂ O→NH ₄ HCO ₃

表 2 吸收剂为 MDEA 时的化学方程式

Tab.2 Chemical formula when using MDEA as an absorbent

氧化剂	方程式
H ₂ O ₂	SO ₂ +H ₂ O ₂ +2MDEA→2MDEAH ⁺ +SO ₄ ²⁻
	2NO+3H ₂ O ₂ +2MDEA→2MDEAH ⁺ +2NO ₃ ⁻ +2H ₂ O
	CO ₂ +MDEA+H ₂ O→MDEAH ⁺ +HCO ₃ ⁻
O ₃	SO ₂ +O ₃ +2MDEA+H ₂ O→2MDEAH ⁺ +SO ₄ ²⁻ +O ₂
	2NO+3O ₃ +2MDEA+H ₂ O→2MDEAH ⁺ +2NO ₃ ⁻ +3O ₂
	CO ₂ +MDEA+H ₂ O→MDEAH ⁺ +HCO ₃ ⁻
NaClO ₂	2SO ₂ +NaClO ₂ +4MDEA+2H ₂ O→4MDEAH ⁺ +2SO ₄ ²⁻ +NaCl
	4NO+3NaClO ₂ +4MDEA+2H ₂ O→4MDEAH ⁺ +4NO ₃ ⁻ +3NaCl
	CO ₂ +MDEA+H ₂ O→MDEAH ⁺ +HCO ₃ ⁻

表 3 吸收剂为 NaOH 时的化学方程式

Tab.3 Chemical formula when using NaOH as an absorbent

氧化剂	方程式
H ₂ O ₂	SO ₂ +H ₂ O ₂ +2NaOH→Na ₂ SO ₄ +2H ₂ O
	2NO+3H ₂ O ₂ +2NaOH→2NaNO ₃ +4H ₂ O
	CO ₂ +NaOH→NaHCO ₃
O ₃	3SO ₂ +O ₃ +6NaOH→3Na ₂ SO ₄ +3H ₂ O
	2NO+3O ₃ +2NaOH→2NaNO ₃ +3O ₂ +H ₂ O
	CO ₂ +NaOH→NaHCO ₃
NaClO ₂	2SO ₂ +NaClO ₂ +4NaOH→2Na ₂ SO ₄ +NaCl+2H ₂ O
	4NO+3NaClO ₂ +4NaOH→4NaNO ₃ +NaCl+2H ₂ O
	CO ₂ +NaOH→NaHCO ₃

1.2 热力学计算方法

在一个等压变温的化学进程中，由基尔霍夫公式可知，其焓变可以用以下公式计算^[26]：

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m^{\theta} + \int_{298.15}^T \Delta_r C_{p,m} dT \tag{1}$$

式中： $\Delta_r H_m$ 为反应焓变； $\Delta_r H_m^{\theta}$ 为标准生成焓；

$\Delta_r C_{p,m}$ 为摩尔定压热容； T 为热力学温度； r 表示反应； m 表示摩尔； θ 表示标态。

上述反应中涉及到的各种物质的标准生成焓、标准吉布斯自由能、标准熵及比定压热容如表 4 所示。

表 4 同步脱除 SO₂，NO_x 和 CO₂ 时各种物质的标准热力学参数^[26-27]

Tab.4 Standard thermodynamic parameters of various substances for simultaneously removing SO₂, NO_x and CO₂

反应物	$\Delta_r H_m^{\theta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G_m^{\theta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^{\theta}/(\text{kJ} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}))$	$\Delta_r C_p^{\theta}/(\text{kJ} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}))$
SO ₂ (g)	-296.90	-300.37	0.248 5	0.039 79
NO(g)	90.37	86.69	0.210 6	0.029 86
CO ₂ (g)	-393.51	-394.38	0.213 6	0.037 13
NH ₃ · H ₂ O (aq)	-362.75	-236.81	0.102 5	-0.068 66
MDEA(aq)	-380.00	-169.00	0.314 3	0.385 00
NaOH(aq)	-425.61	-379.79	0.064 5	0.059 45
H ₂ O ₂ (aq)	-189.12	-118.11	0.102 3	0.082 30
O ₃ (g)	142.30	163.43	0.238 8	0.038 20
NaClO ₂ (aq)	-306.70	-244.80	0.160 3	0.111 30
产物	$\Delta_r H_m^{\theta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G_m^{\theta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^{\theta}/(\text{kJ} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}))$	$\Delta_r C_p^{\theta}/(\text{kJ} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}))$
(NH ₄) ₂ SO ₄ (aq)	-1 175.07	-903.97	0.247 00	-0.133 10
H ₂ O(l)	-285.84	-237.19	0.069 94	0.075 29
MDEA ⁺ (aq)	-514.22	-259.89	0.247 00	0.299 00
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.88	-745.13	0.020 10	-0.293 10
NaCl(aq)	-407.27	-393.17	0.111 50	-0.090 00
NH ₄ NO ₃ (aq)	-340.09	-190.83	0.260 00	-0.006 70
NO ₃ ⁻ (aq)	-207.50	-111.41	0.146 50	-0.086 67
O ₂ (g)	0.00	0.00	0.205 00	0.029 36
NaHCO ₃ (aq)	-950.81	-981.13	0.101 70	0.087 61
NH ₄ HCO ₃ (aq)	-849.35	-885.40	0.120 90	0.125 50
HCO ₃ ⁻ (aq)	-692.30	-587.11	91.252 00	-0.029 26

常用吉布斯自由能的变化判断化学反应的方向和限度。当 $\Delta G < 0$ 时，反应朝正方向进行；当

$\Delta G = 0$ 时，反应处于平衡状态；当 $\Delta G > 0$ 时，反应朝反方向进行。吉布斯自由能的计算公式为^[26]

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m(T) - T \Delta_r S_m(T) = \Delta_r H_m(T) - T \Delta_r S_m^\theta - T \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \quad (2)$$

式中: $\Delta_r G_m$ 为吉布斯自由能变; $\Delta_r S_m$ 为熵变; $\Delta_r S_m^\theta$ 为标准熵变。

不同温度下的化学反应平衡常数计算式如下^[26]:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G_m(T)}{RT} \quad (3)$$

式中: K 为平衡常数; R 为摩尔气体常数, 大小为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

不同温度下的 P_{SO_2} , P_{NO} 和 P_{CO_2} 分压通过下式计算^[26]:

$$\Delta_r G^\theta + RT \ln J_p = 0 \quad (4)$$

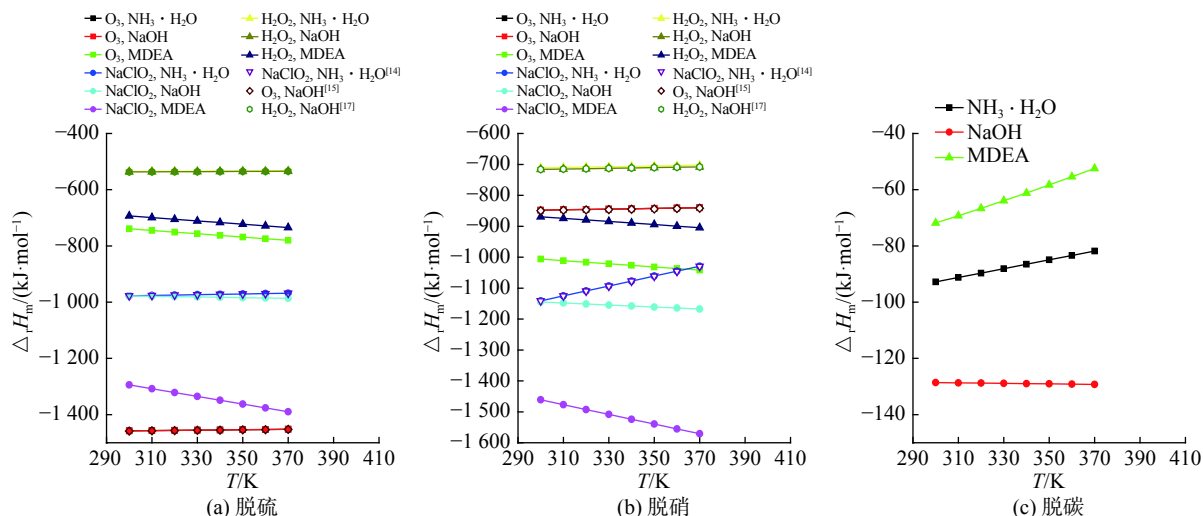


图1 温度对反应焓变的影响

Fig.1 Effect of temperature on the enthalpy change

此外, 图中曲线规律表明各个化学反应的焓变小于零, 可以判断这些反应为放热反应。从热力学的角度来看, 单纯的升高温度不利于正向反应, 该结论与文献^[14-15, 17]一致。

2.2 吉布斯自由能变

对于不同的温度, 每个反应的吉布斯自由能变如图2所示。可以看出, 其对应的吉布斯自由能变值都小于零, 表明每个反应都可以自发进行, 温度升高不利于 SO_2 , NO 和 CO_2 的脱除, 这一结果也与文献^[14-15, 17, 28]一致。

根据化学热力学原理, 吉布斯自由能越小, 表明正向反应的可能性越大^[29]。吉布斯自由能变

$$J_p = \frac{P_C}{P_a} \quad (5)$$

式中: P_C 为反应生成物分压, P_a 为反应物分压。所有计算过程均在 Matlab 2017 软件平台上运算执行得到。

2 结果与讨论

2.1 焓变

各反应的焓变随温度的变化如图1所示。在 $300 \sim 370 \text{ K}$ 范围内, 脱硫反应的焓变不显著。但在脱硝反应中, 以 NaClO_2 溶液为氧化剂的氧化吸收剂的变化比其他组合的要大, 说明温度对其脱硝反应的影响要比其他几种组合要大, 但最终的可行性方向仍由吉布斯自由能决定。

的曲线表明, 脱硫、脱硝化学反应程度最深相对应的氧化吸收剂组合分别为 O_3 - NaOH , NaClO_2 - MDEA , 脱碳化学反应最深的是以 NaOH 为吸收剂的氧化吸收液。此外, 除氨水脱碳反应以外, 所有反应的吉布斯自由能为 -40 kJ/mol , 表明各个反应可以进行的限度较深^[24]。

2.3 平衡常数和分压

在不同温度下反应的平衡常数规律如图3所示, 与部分现有的数据对比, 两者的差异不明显, 规律基本一致^[14-15, 17]。根据图中规律, 当温度在 $300 \sim 370 \text{ K}$ 变化时, 所有的平衡常数都有较高的值, 这表明反应的程度很深。

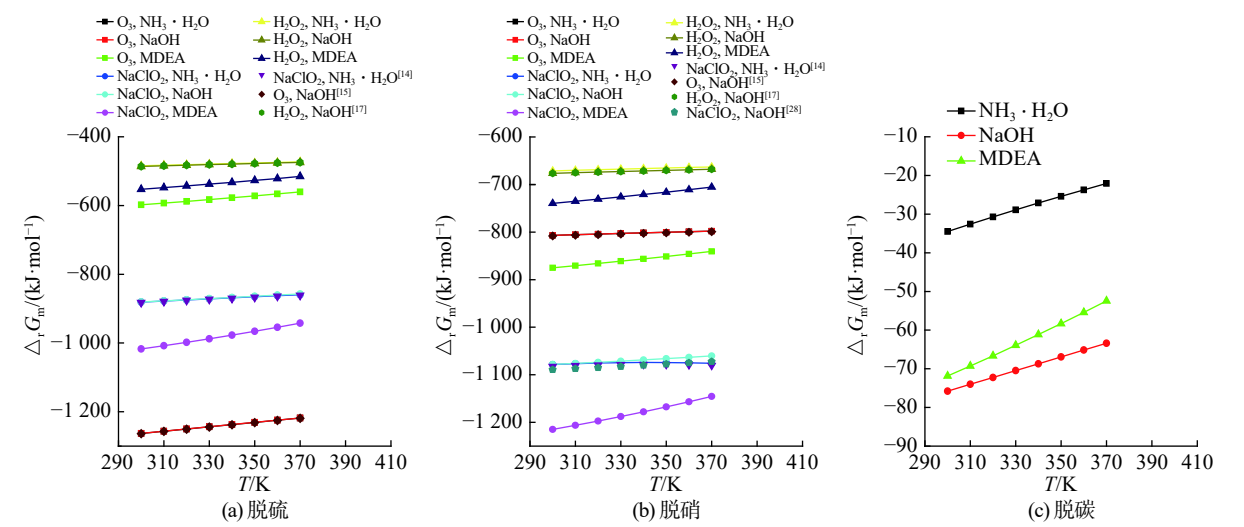


图 2 温度对吉布斯自由能变的影响

Fig.2 Effect of temperature on the Gibbs free energy

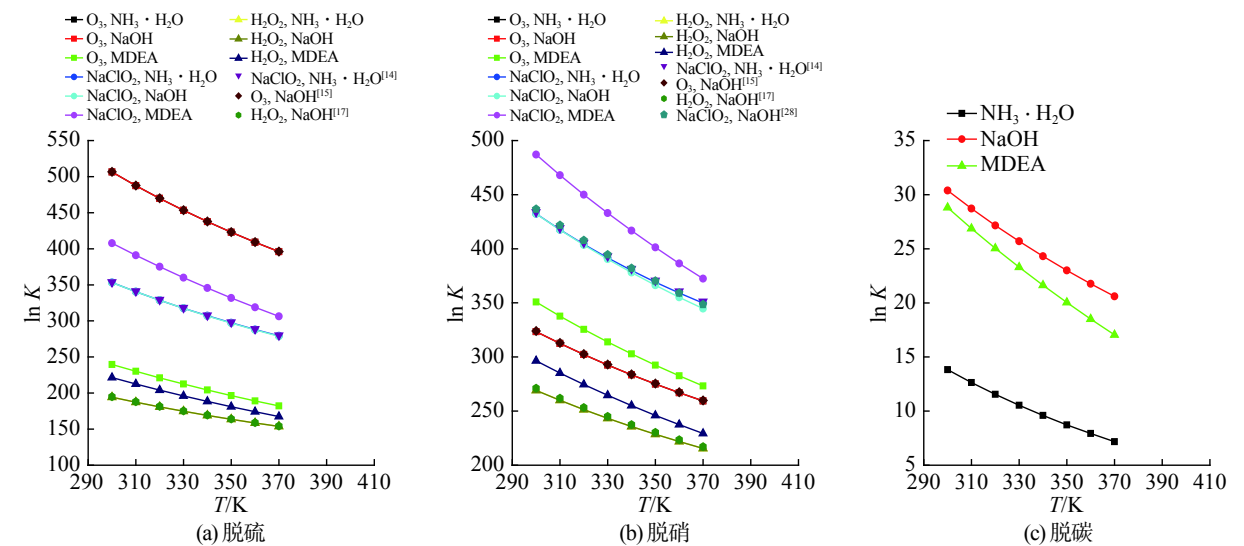


图 3 不同温度下反应的平衡常数

Fig.3 Equilibrium constant of the reaction at different temperatures

由于平衡分压比较大，为了显示方便，本文将其规律用 $\ln PT$ 表示。不同反应的 $\ln P_{\text{SO}_2}T$ ， $\ln P_{\text{NO}}T$ ， $\ln P_{\text{CO}_2}T$ 如表 5 所示。当反应达到平衡时， SO_2 ， NO 和 CO_2 的分压随着温度的升高而增大。结果表明，温度升高不利于这 3 种气体的脱除。但是，即使温度上升至 370 K， SO_2 ， NO 和 CO_2 的分压仍然很低，说明平衡向生成反应物的方向移动的程度较大^[29]，转化可行性较高。从理论上表明利用这几种氧化吸收剂脱除 SO_2 ， NO 和 CO_2 是可行的。

2.4 动态加权综合评价法

通常，使用各种氧化吸收剂脱硫、脱硝和脱碳的反应程度和性能很大程度上表现在平衡常数这一指标。氧化吸收的反应程度和可行性的性能

评价是在温度变化的基础上对脱硫、脱氮、脱碳性能进行的综合评价，并根据评价结果进行有效预测，制定最优方案。现行的评价方法普遍存在对指标间关系研究不够，权重取值主观性较大等问题。因此，本文采用客观性较强的动态加权综合评价法对涉及到的氧化吸收反应程度和性能进行综合评价，增大了评价结果的客观性和准确性。计算的流程如图 4 所示。

由于所得的平衡常数为极大型指标，平衡常数用 y 表示。采用归一化方法将其数据指标作极小化处理，归一化处理后的数据点用 y^* 表示，相应的区间变为 $[0, 1]$ ，并对其数值取动态积分平均计算，温度值用 x 表示，所得的数值用 y^* 表示，区间为 $[0, 1]$ 。

考虑到脱硫、脱硝、脱碳三者在本课题中的研究意义, 对其权重采取均分的形式, 各项权重 W_i 均取 1/3, 从而得到最终的排序结果和最优值, 其综合评价指标值用 S 表示, 最终结果如图 5 所示。

表 5 各个反应的 $\ln P_{\text{SO}_2}T$, $\ln P_{\text{NO}}T$ 和 $\ln P_{\text{CO}_2}T$
Tab.5 $\ln P_{\text{SO}_2}T$, $\ln P_{\text{NO}}T$ and $\ln P_{\text{CO}_2}T$ corresponding to each reaction

氧化剂	吸收剂	$\ln P_{\text{SO}_2}T$	$\ln P_{\text{NO}}T$	$\ln P_{\text{CO}_2}T$
H ₂ O ₂	NH ₃ ·H ₂ O	-58 586	-40 643	-30 575
	MDEA	-78 229	-554 255	-67 387
	NaOH	-58 488	-40 645	-52 642
O ₃	NH ₃ ·H ₂ O	-50 713	-48 645	-30 575
	MDEA	-141 582	-618	-67 387
	NaOH	-50 715	-48 646	-51 642
NaClO ₂	NH ₃ ·H ₂ O	-53 083	-32 544	-30 575
	MDEA	-167 258	-143 248	-67 387
	NaOH	-53 086	-32 545	-51 642

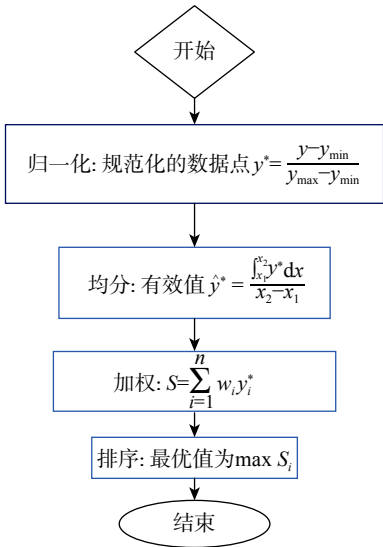


图 4 动态加权综合评价法流程图
Fig.4 Flow chart of the dynamic-weighted comprehensive evaluation method

结果显示, 动态加权综合评价法很好地得出了相应的规律, 从图中可以明显地看到不同组合之间的差异, 综合性能排序结果为: NaClO₂-MDEA>O₃-NaOH>NaClO₂-NaOH>O₃-NH₃·H₂O>NaClO₂-NH₃·H₂O>O₃-MDEA>H₂O₂-MDEA>H₂O₂-NaOH>H₂O₂-NH₃·H₂O。仅仅从化学平衡角度来看, 这 9 种氧化吸收液的脱除效果可以分为 4 种情况: O₃-NaOH, NaClO₂-NaOH 和 NaClO₂-MDEA, 3 种混合溶液的

脱除性能比较好, 其中最好的是 NaClO₂-MDEA; O₃-NH₃·H₂O, O₃-MDEA 和 NaClO₂-NH₃·H₂O 这 3 种组合脱除性能相差不大, 排在第二; H₂O₂-NaOH 和 H₂O₂-MDEA 两种混合溶液的脱除性能基本一样, 排在第三; H₂O₂-NH₃·H₂O 混合溶液的脱除性能最差。可以看到, 与 H₂O₂ 组合的混合溶液其脱除效果都不是很理想, 一定程度上与其强挥发性有关, 这一点有待进一步讨论和分析。综合以上排名和基础分析, 从理论上讲, 与其他溶液相比, NaClO₂-MDEA 溶液脱硫、脱硝、脱碳的能力最强。同时, 相比其他几种吸收液, MDEA 也具有较强的重生性, 在经济性上也占有一定的优势。

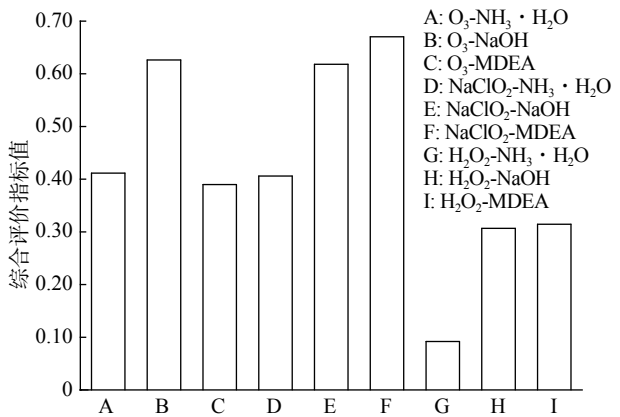


图 5 氧化吸收剂脱硫、脱硝、脱碳反应的加权最优值大小
Fig.5 Feasibility assessment of simultaneous desulfurization, denitrification and decarbonization based on the dynamic-weighted method

3 结 论

对 9 种氧化吸收策略同时捕获 SO₂, NO_x 和 CO₂ 的可行性进行了处理。化学热力学计算结果表明, 同步脱除硫氮碳氧化物三者的吉布斯自由能范围分别为 -1 264~-473 kJ/mol, -1 215~-663 kJ/mol 和 -76~-22 kJ/mol, 均为负值, 表明正向化学反应方向可以自发进行。

根据平衡常数的计算结果并基于动态加权综合评价法的评估, 脱硫脱硝性能最好的混合溶液分别为 O₃-NaOH 和 NaClO₂-MDEA, 而以 NaOH 为吸收剂的混合溶液脱除 CO₂ 的性能最佳。就综合性而言, NaClO₂/MDEA 溶液的同步脱除性能最好。

虽然本文解决了同步脱硫、脱硝、脱碳的化学反应方向(热力学)与限度(化学平衡)问题, 但是同步脱除的化学反应动力学(化学反应速率)的研究还有待进一步解决。

参考文献:

- [1] PUXTY G, WEI S C C, FERON P, et al. A novel process concept for the capture of CO₂ and SO₂ using a single solvent and column[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 703–714.
- [2] DOU B L, PAN W G, JIN Q, et al. Prediction of SO₂ removal efficiency for wet flue gas desulfurization[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(10): 2547–2553.
- [3] KEENER T C, WANG J, KHANG S J. Advances in spray drying desulfurization for high-sulfur coals[M]//Ohio Coal Development Office. *Dry Scrubbing Technologies for Flue Gas Desulfurization*. Boston, MA: Springer, 1998: 607–690.
- [4] ZHOU Y G, PENG J, ZHU X, et al. Hydrodynamics of gas-solid flow in the circulating fluidized bed reactor for dry flue gas desulfurization[J]. *Powder Technology*, 2011, 205(1/2/3): 208–216.
- [5] XU G G, GUO Q M, KANEKO T, et al. A new semi-dry desulfurization process using a powder-particle spouted bed[J]. *Advances in Environmental Research*, 2000, 4(1): 9–18.
- [6] ALBANESE V, BOYLE J, HUHMANN A, et al. Evaluation of hybrid SNCR/SCR for NO_x abatement on a utility boiler[J]. *Fuel and Energy Abstracts*, 1997, 38(5): 332.
- [7] 马双忱, 王梦璇, 孟亚男, 等. 氨法吸收烟气中二氧化碳与脱碳后溶液解吸研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(5): 1143–1148.
- [8] BLAUWHOFF P M M, VERSTEEGG G F, VAN SWAAIJ W P M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 1983, 38(9): 1411–1429.
- [9] BONENFANT D, MIMEAULT M, HAUSLER R. Estimation of the CO₂ absorption capacities in aqueous 2-(2-Aminoethylamino) ethanol and its Blends with MDEA and TEA in the presence of SO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(26): 8968–8971.
- [10] 沙乖凤. 燃煤烟气脱硫脱硝技术研究进展[J]. *化学研究*, 2013, 24(3): 315–321.
- [11] 齐国杰, 王淑娟, 余景文, 等. 氨水溶液联合脱除燃煤烟气中 CO₂ 和 SO₂ 的模拟和经济性分析[J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(17): 16–23.
- [12] DESHWAL B R, LEE S H, JUNG J H, et al. Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic NaClO₂ solution[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2008, 20(1): 33–38.
- [13] HUTSON N D, KRZYZYNSKA R, SRIVASTAVA R K. Simultaneous removal of SO₂, NO_x and Hg from coal flue gas using a NaClO₂-enhanced wet scrubber[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 5825–5831.
- [14] 张晓波, 郭瑞堂, 潘卫国, 等. NaClO₂/氨水溶液同时脱除 SO₂ 和 NO 的热力学研究[J]. *电力科技与环保*, 2010, 26(4): 15–17.
- [15] 金强, 于月良, 郭瑞堂, 等. O₃/NaOH 同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. *上海电力学院学报*, 2013, 29(5): 489–492.
- [16] DONG R F, LU H F, YU Y S, et al. Feasible process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x in the cement industry by NH₃ scrubbing[J]. *Applied Energy*, 2012, 97: 185–191.
- [17] 张恒, 李瑛, 颜小禹, 等. H₂O₂/Ca(OH)₂ 浆液同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. *工业加热*, 2015, 44(6): 38–39, 43.
- [18] SADEGH N, STENBY E H, THOMSEN K, et al. Thermodynamic modeling of CO₂ absorption in aqueous N-Methyldiethanolamine using Extended UNIQUAC model[J]. *Fuel*, 2015, 144: 295–306.
- [19] 孙剑, 夏剑忠, 施云海. MDEA-MEA 混合醇胺脱硫脱碳的模拟计算[J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, 23(3): 279–283.
- [20] HOSSEINZADEH A, HOSSEINZADEH M, VATANI A, et al. Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂, and SO₂, using MEA in hollow fiber membrane contactors[J]. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 2017, 111: 35–45.
- [21] 马双忱, 苏敏, 马京香, 等. 臭氧液相氧化同时脱硫脱硝实验研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(12): 3461–3464.
- [22] 刘凤, 赵毅, 王亚君, 等. 酸性 NaClO₂ 溶液同时脱硫、脱硝的试验研究[J]. *动力工程*, 2008, 28(3): 425–429.
- [23] 常彦, 胡斌, 陈璐, 等. 微型鼓泡床中复合胺砷溶液吸收 CO₂/SO₂/NO_x 的实验研究[C]//2012 年中国工程热物理学会多相流学术年会. 广州: 中国工程热物理学会, 2012.
- [24] 罗沁澜, 张义锋, 李娜, 等. 复合胺砷溶液同时吸收并分部解吸 CO₂/SO₂/NO_x 循环实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2016, V37(6): 1237–1243.
- [25] JAKUBIAK M P, KORDYLEWSKI. Pilot-scale studies on NO_x removal from flue gas via NO ozonation and absorption into NaOH solution[J]. *Chemical and Process Engineering*, 2012, 33(3): 345–358.
- [26] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 魏俊发, 译. 2 版. 北京: 科学出版社, 2003.
- [27] 李大珍. 化学热力学基础[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1982.
- [28] 秦毅红, 蔡守珂, 何汉兵, 等. NaClO₂ 碱性溶液脱硝的热力学计算与实验研究[J]. *环境保护科学*, 2012, 38(6): 1–5.
- [29] 赵毅, 刘凤, 赵音, 等. 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. *化学学报*, 2008, 66(15): 1827–1832.