

中高温区碳酰肼还原 NO_x 和抑制二噁英的研究

官贞珍¹, 陈德珍^{1*}, 洪鏊¹, 李咸伟², 俞勇梅², 王永基³

(1. 同济大学热能与环境工程研究所, 上海 200092; 2. 上海宝钢研究院, 上海 201900; 3. 上海电站辅机厂, 上海 200090)

摘要: 试验研究了氧量为 10.1% ~ 16.7% 的条件下, 中高温区 (450 ~ 1 050°C) 碳酰肼还原烟气中 NO_x , 及以不同方式加入焚烧炉和烧结系统时抑制二噁英的生成. 结果表明, 在烟气中氧量较高的条件下, 碳酰肼在 600°C 和 967°C 左右, 脱硝效率分别达到最大, 850°C 左右时最低, 显示了双峰效应. 将碳酰肼溶液喷入适当温度区域的烟气中, 能明显降低二噁英在再合成温区 (250 ~ 450°C) 收集的飞灰中的二噁英含量; 将碳酰肼混入烧结矿料中进行烧结锅试验, 烧结烟气中的二噁英排放含量随着碳酰肼掺混量的增大而降低; 当碳酰肼的掺混量 (质量分数) 达到 0.1% 时, 烟气中二噁英的毒性当量浓度与不掺时相比降低了 78.8%. 研究表明碳酰肼可以多种方式加入焚烧炉和烧结炉中抑制 NO_x 和二噁英的排放, 是一种很有前景的 NO_x 和二噁英双效抑制剂.

关键词: 碳酰肼; NO_x ; 二噁英; 焚烧烟气; 烧结锅

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2810-07

Study on Inhibition of NO_x and Dioxin Emissions by Carbohydrazide Under Moderate to High Temperatures

GUAN Zhen-zhen¹, CHEN De-zhen¹, HONG Xiu¹, LI Xian-wei², YU Yong-mei², WANG Yong-ji³

(1. Thermal & Environmental Engineering Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Baosteel Research & Development Institute, Shanghai 201900, China; 3. Shanghai Station Auxiliary Machine Company Limited, Shanghai 200090, China)

Abstract: Experimental researches were carried out on the inhibition effects of carbohydrazide (CHZ) on NO_x and dioxin emissions under moderate to high temperatures, namely De- NO_x effect of CHZ was investigated in the temperature range of 450-1 050°C with the O_2 concentration between 10.1% and 16.7%; and its suppression effect on dioxin emissions was studied both by spraying CHZ solution into incineration flue gases and by mixing CHZ in iron ore in the sintering pot. It was proved that CHZ could reduce NO_x with dual temperature-linked peaks, i. e. the De- NO_x efficiency peaks appeared both around 600°C and 967°C, with a vale around 850°C. The results also indicated that CHZ had good suppression effect on dioxin synthesis in the fly ash precipitated in the temperature range of 250-450°C when CHZ solution was sprayed into flue gases at proper temperatures; comparably, for dioxin emissions from the iron ore sintering pot, the more CHZ mixed into iron ore, the less dioxin emissions took place; when the mixture proportion of CHZ (mass fraction) was up to 0.1%, the concentration of PCDD/Fs in TEQ in sintering flue gases was decreased by 78.8% compared to the scenario without CHZ mixing, showing that CHZ is an effective inhibitors for reducing dioxin emissions in the iron ore sintering furnace. All of these results showed that CHZ is a potential inhibitor for dioxin emissions from incinerators and iron ore sintering furnaces as well as a reduction agent for NO_x .

Key words: carbohydrazide(CHZ); NO_x ; dioxin; incineration flue gases; sintering pot

具有还原性的含氮化合物, 如氨水、尿素等, 能催化还原烟气中的氮氧化物 (NO_x). 对于焚烧炉和烧结炉的烟气来说, 二噁英也是重要的控制对象. 目前同时净化烟气中 NO_x 和二噁英的报道多见于选择性催化还原法 (selective catalytic reduction, SCR)^[1-5], 它需要昂贵的催化剂, 投资和运行成本高, 且失效的催化剂必须作为危险固废加以处理^[6]. 而控制 NO_x 的选择性非催化还原法 (selective non-catalytic reduction, SNCR), 技术使用方便, 价格低廉, 也适合炉子改造; 其缺点是反应温度窗口较窄, 并存在氨泄漏问题, 导致脱硝效率只有 50% 左右^[7]. 另外结合 SNCR 技术同时控制二噁英的报道

较少, 如二者能结合, 则焚烧炉的烟气净化系统可以简化; 另外烟气不需要采取急冷措施, 可以回收更多的余热.

除尿素、氨水等含氮物质可以作为 NO_x 的 SNCR 还原剂外, 张祚明^[8] 采用偶氮化合物水合肼 SNCR 法还原 NO_x , NO_x 脱除率最高可达 70%. 但是水合肼毒性大, 且易燃易爆. 而碳酰肼是近于中性的固体物质, 化学性质相对稳定, 无爆炸性, 贮存和使

收稿日期: 2010-02-07; 修订日期: 2011-04-30

基金项目: 国家自然科学基金委钢铁联合基金项目 (50874134)

作者简介: 官贞珍 (1983 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为燃烧理论及污染控制, E-mail: guanzhen@163.com

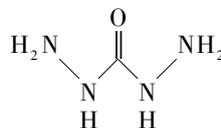
* 通讯联系人, E-mail: chendezhen@tongji.edu.cn

用安全,且毒性小(毒性试验表明,碳酰肼对大鼠经口 LD_{50} 为 706.5 mg/kg,而水合肼 LD_{50} 为 60 mg/kg,是水合肼的 12 倍);其结构式为 $(\text{NHNH}_2)_2\text{CO}$,具有强烈的还原性,其还原性强于水合肼^[9]. 另外张祚明^[8]通过对水合肼和碳酰肼在中高温区还原 NO_x 的热力学计算,结果也表明碳酰肼的反应趋势略强于水合肼. 因此这里利用碳酰肼进行 SNCR 法烟气脱硝试验,并研究它的反应规律.

目前,含氮物质抑制二噁英的方法多为 SCR 法. 如 Marie-Rose 等^[10]证明利用 Pt 固载在八面沸石上的双组分担载催化剂 PtUSHY,在以氨为还原剂的 SCR 法中,在 250 ~ 450℃ 温度段对二噁英具有脱除效果. 而在 SNCR 法同时脱除 NO_x 和二噁英的报道中^[11],氨水对控制焚烧烟气中的二噁英的效果非常有限. 而焚烧炉和烧结炉是目前比较关注的两大二噁英排放源,其烟气同时也存在 NO_x 的排放问题,因此本研究针对焚烧炉和烧结炉的烟气特征——高含氧量的条件,分析了碳酰肼在中高温烟温区喷入后对 NO_x 和二噁英排放的影响,检验碳酰肼作为 NO_x 的 SNCR 还原剂时是否可同时控制二噁英.

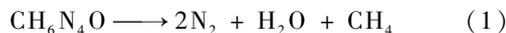
1 碳酰肼的性质

碳酰肼(carbohydrazide, CHZ)属于肼的衍生物,为白色细短柱状晶体或白色结晶粉末,熔点与纯度有关,一般在 154 ~ 158℃ (熔融时分解),极易溶于水,具有很强的还原性,广泛用作锅炉水除氧剂,化工合成中间体、金属的钝化剂等,但是除本研究组的前期尝试外,尚未见用于烟气净化中的报道. 其结构式如下:



在中高温烟气中,可能发生如下反应.

分解反应:



氧化反应:



为了考察碳酰肼在不同气氛下的分解规律,在热重天平上实测了碳酰肼在 N_2 和空气气氛下的失重曲线,见图 1.

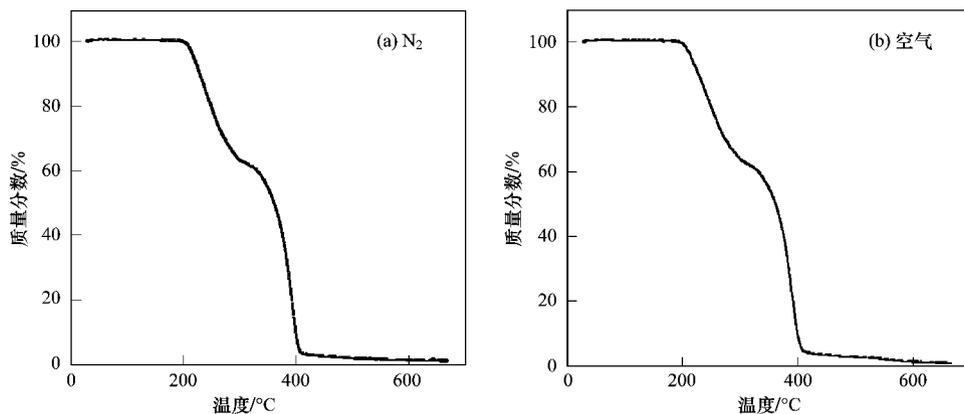


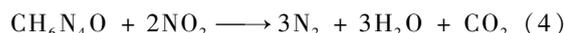
图 1 碳酰肼在 N_2 和空气气氛下的热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves of CHZ in N_2 or in the air

从图 1 可知,碳酰肼在氮气和空气气氛下分解规律一致,其显著分解的温度是在 200℃ 左右而非 158℃,这是由于即使是微量的碳酰肼在热重天平中也要有一个受热升温过程;热重曲线显示:在 400℃ 左右,碳酰肼基本分解完毕,且无论是在空气环境下(氧化性气氛)还是 N_2 环境下(还原性气氛)碳酰肼的分解规律相似,说明碳酰肼受热时可能优先分解,或者氧化反应的速率与分解速率一致. 而碳酰肼的分解反应(1)和氧化反应(2)会造成药剂的浪费

以及 CH_4 的释放,应该予以避免.

碳酰肼与目标污染物 NO_x 发生还原反应:



反应(3)、(4)是期望发生的反应. 张祚明^[8]通过计算上述反应在中高温区的吉布斯自由能变 ΔG ,发现上述反应都有极大的正向反应趋势,其中碳酰肼还原 NO_x 的反应趋势最强. 根据吉布斯自由能变 ΔG 的值,反应趋势由强到弱的顺序为:碳酰肼还原

NO_x 的反应(3)和(4)、自身的氧化反应(2)、分解反应(1).

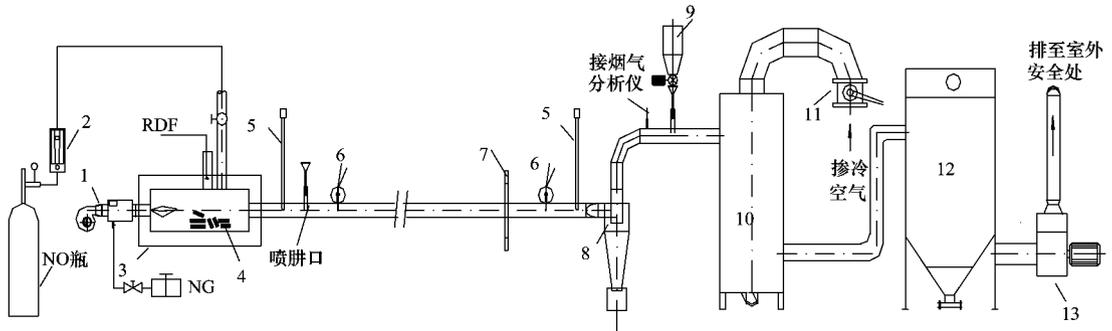
实际烟道中的反应终产物及含量,除与反应趋势有关外,还与其反应速率和反应平衡常数有关,而这些又与温度密切相关,因此本研究试图寻找合适的反应温度来脱除 NO_x .

2 材料与方 法

2.1 试验装置

采用人工垃圾块(60% 生物质 + 30% 塑料粒子 +

10% PVC 管压块,即 refuse derived fuel, RDF) 燃烧模拟焚烧烟气,试验装置如图 2 所示. 该试验台上燃烧的烟气温度可在 $450 \sim 1\ 100^\circ\text{C}$ 范围调节,烟气温度偏低时氧量较高;此试验台可同时进行碳酰肼脱硝和抑制二噁英效果的测试. 为了防止焚烧烟气排气污染,系统还设置了石灰喷入口和布袋除尘器. 为使脱硝剂,即碳酰肼溶液能均匀连续喷入,试验采用特制微型雾化器. 高温采样口接冷却管将烟气冷却至 80°C 左右,低温采样口在石灰加料口之前,采用两台 KM9106 型烟气分析仪,在线分析 NO_x 的浓度变化.



1. 燃烧器; 2. 流量计; 3. 炉膛; 4. 燃烧的 RDF; 5. 气体采样; 6. 热电偶; 7. 笛形管测速计; 8. 旋风除尘器;
9. 石灰加料口; 10. 空气混合器; 11. 蝶形阀; 12. 布袋除尘器; 13. 引风机

图 2 RDF 焚烧和烟气净化系统流程示意

Fig. 2 Experimental system for RDF burning and flue gas scrubbing

为了检验碳酰肼对烧结烟气中二噁英排放的抑制效果,在上海宝钢股份烧结中试中心进行了烧结锅试验. 烧结锅的装置见图 3, 烧结锅本体内径为 300 mm, 试验时料层厚度为 750 mm, 重量 100 kg, 烧结矿料由匀矿、烧结粉、蛇纹石、白云石、石灰石、生石灰、焦粉、返矿组成; 下铺 2 kg 的铺底料(粒度为 10 ~ 15 mm 的成品烧结矿). 试验时矿料先点火, 着火后在负压下自上而下燃烧, 在尾部烟道采样. 使用 ANDERSEN AST 烟道气二噁英采样仪进行二噁英采样, 采样方法按照 USEPA Method 23A, 时间调整为烧结锅的燃烧时间. 其它烟气成分检测用德国 Vario Plus Industrial MRU 大气污染物在线检测仪.

2.2 试验方法与参数

2.2.1 焚烧烟气中 NO_x 与二噁英控制

在图 2 试验台上每个试验工况燃烧 500 g RDF, 试验过程中 100 g RDF 预放在炉膛中, 燃烧器点燃后, RDF 连续加入, 产生焚烧烟气, 并通过 NO 钢瓶(纯度为 99.9%) 人为加入 NO, 使得烟气中 NO 所占体积分数维持在 450×10^{-6} 左右. 待温度升高到预定值后, 在烟道上的喷脘口处用微型雾化喷嘴喷

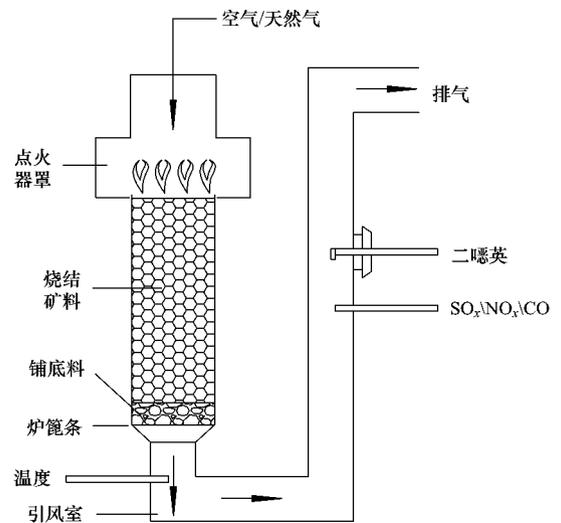


图 3 烧结锅原理以及烟气采样系统示意

Fig. 3 Diagram of sintering pot and gas sampling system

入碳酰肼溶液, 同时在 5 和 9 处之前的采样口在线监测 NO_x 浓度. 因为二噁英在烟气中采集需要连续运行 4 ~ 12 h, 而试验难以做到, 所以每个工况在多次平行试验后, 最后在旋风除尘器和布袋除尘器中

收集飞灰测试二噁英的方法来检验碳酰肼的加入对二噁英的抑制效果,这是因为二噁英和飞灰之间存在一种吸附平衡,且在低于 275°C 的低温段,PCDD/Fs 较易吸附在飞灰表面^[12]. 根据联合国环境规划署的研究报告,在垃圾焚烧过程中,飞灰中二噁英浓度占到焚烧源二噁英排放总量(以毒性当量计)的 $57.8\% \sim 88.2\%$ ^[13,14],因此可用飞灰中的二噁英浓度间接反映烟气中的二噁英浓度.

试验时,液气(烟气)比采用 $45\text{mL}/\text{m}^3$. 根据 N/NO_x 比值及液气比计算碳酰肼的质量分数,例如碳酰肼的质量分数为 0.9% ($0.1\text{ mol}/\text{L}$) 时, CHZ/NO_x 的摩尔比为 1; 而 NH_2/NO_x 的摩尔比 NSR (normalized stoichiometric ratio) 为 4. 烟气流速为 $20\text{ m}/\text{s}$, O_2 含量 $10.1\% \sim 16.7\%$, NO_x 初始浓度用 NO 气瓶调整(最高体积分数为 500×10^{-6}).

由于氨水与尿素是广泛使用的脱硝剂^[15-20],而碳酰肼价格相对较贵,如氨水和尿素中加入少量的碳酰肼,能改变传统脱硝剂的脱硝性能,那么更易于其工业应用. 试验时在质量分数为 2.5% 的氨水和质量分数 4% 的尿素中分别添加碳酰肼,碳酰肼与氨水和尿素的摩尔比值均为 $1:10$. 烟气中 NO 的初始体积分数为 450×10^{-6} ,这样氨水和尿素与 NO_x 的 NSR 均为 2 左右,试验时氧气浓度范围与上述试验相似.

2.2.2 烧结烟气中二噁英的控制

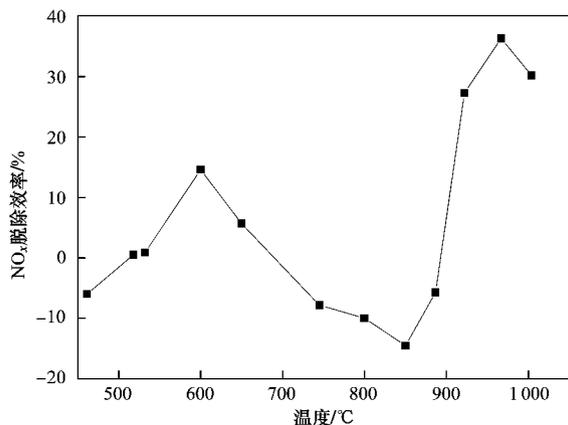
在配制 100 kg 的烧结矿料时,掺混碳酰肼,使得碳酰肼在烧结矿料中的质量分数分别为 0% 、 0.01% 、 0.02% 、 0.05% 和 0.1% ,随后在逆向旋转混料鼓中混匀,加水制粒后转入烧结锅中布料、点火(点火温度 1000°C 左右)、烧结,自点火起,开始对烧结烟气中的二噁英进行采样、同时实时监测 NO_x 浓度.

3 结果与讨论

3.1 碳酰肼脱除 NO_x

在 NO_x 初始体积分数 450×10^{-6} , O_2 含量 $10.1\% \sim 16.7\%$, CHZ/NO_x 的摩尔比为 1 时,不同温度下碳酰肼溶液对 NO_x 的净化效果如图 4 所示.

由图 4 可知,当烟气温度在 $450 \sim 1050^\circ\text{C}$ 范围变化时,在高氧含量环境下, NO_x 净化率先降低再升高, $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 时 NO_x 净化率甚至为负值,即碳酰肼被氧化; 600°C (O_2 分压 16.0%) 和 967°C 时 (O_2 分压 10.9%) NO_x 脱除效率分别达到最大,为 14.6% 和 36.3% . 说明碳酰肼与 NO_x 反应存在双温



摩尔比: $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}/\text{NO}_x = 1$; 液气烟气比: $45\text{ mL}/\text{m}^3$;

CHZ 浓度: $0.1\text{ mol}/\text{L}$; O_2 含量: 10.1%

(高温区) $\sim 16.7\%$ (低温区)

图 4 碳酰肼溶液对 NO_x 脱除效率随温度的变化

Fig. 4 De- NO_x efficiency variations with temperature

区现象,即使在中温、高氧条件下仍有可能抑制 NO_x 排放,这是氨水和尿素所不具备的特性.

在氨水与尿素溶液中分别添加摩尔分数为 9.1% 的碳酰肼 (9.1% 是指添加的碳酰肼占溶质脱硝剂的摩尔分数,下同) 后的 NO_x 脱硝曲线如图 5

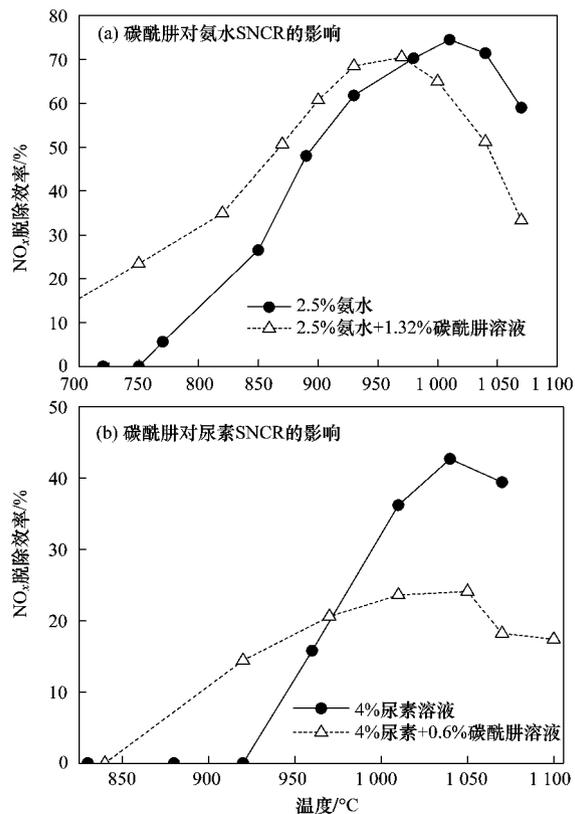


图 5 氨水和尿素溶液中加入碳酰肼后对 NO_x 脱除效率的影响

Fig. 5 Influence on De- NO_x efficiencies caused by

CHZ spiked in ammonia or urea solution

所示.

图 5 中氨水和尿素的浓度的设置是利于维持微型喷嘴的均匀雾化,其中碳酰肼的摩尔分数是按照掺混 9.1% 的量配制.从图 5(a)可以看出,在氨水中添加摩尔分数 9.1% 碳酰肼后,氨水为还原剂的 SNCR 反应的温度窗口向左(低温区)移动;同等条件下最高脱硝效率也由 75% 降低到 71%,可能的原因是由于碳酰肼在中温区就能产生大量的活性自由基 NH_2 ,使得脱硝反应提前启动,而在高温段快速释放的 NH 、 NH_2 等基团则易被氧化.关于碳酰肼合适的添加量尚待进一步确定,但是碳酰肼的加入将拓宽氨水在较低温区的使用,或者使氨水 SNCR 脱硝效果受温度波动的影响减弱.图 5(b)显示了类似的现象,但是碳酰肼的加入对尿素的最佳脱硝效果的抑制作用更加明显,原因可能是尿素的脱硝反应需要一定量的 OH 基团^[21,22],而碳酰肼的加入则在高温下消耗了 OH 基团并发生了自身氧化反应,从而降低了 NO_x 的净化效率.因此,尿素中是否适合加入碳酰肼,以及合适的添加量还需深入研究.

3.2 碳酰肼对二噁英排放的抑制效果

3.2.1 焚烧烟气中高温区喷入碳酰肼溶液

在图 2 所示的试验装置中,多批次燃烧 RDF 并收集旋风除尘器中的灰样.设计碳酰肼溶液喷入烟气温度段为 600°C 左右,碳酰肼溶液质量分数为 0.1%,烟气中喷入速度为 $78 \text{ mL}/\text{m}^3$,该量的设定是保证烟气充分与液体接触时,碳酰肼的消耗量不至于过大,约为 $10 \text{ mg}/\text{kg}$ RDF.根据烟气流速,当药剂喷入烟道 0.15s 之后,就进入旋风除尘器.温度计显示烟气到达旋风除尘器之后正好处于二噁英最易合成的温度区间($250 \sim 450^\circ\text{C}$).这样设计的目的是考察二噁英在最佳生成温度区间,碳酰肼对二噁英合成的抑制效果.为了消除水分的影响,未喷碳酰肼溶液时,喷入等量的去离子水.

试验结束后,从旋风除尘器收集飞灰,该旋风除尘器是 Stairmand 型,效率较高^[23],并用筛子筛选出最细的飞灰 50 g,送到经认证的实验室检测飞灰中的二噁英含量.表 1 列出了喷肼前后飞灰中毒性最强的 17 种二噁英含量的检测报告.

表 1 飞灰中二噁英含量的检测报告
Table 1 Test reports of dioxin in fly ash

PCDD/Fs	未喷肼的灰样		喷肼后的灰样			
	含量 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	I-TEF	含量(以 TEQ 计) / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	I-TEF	含量(以 TEQ 计) / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	
2,3,7,8-TCDF	2 600	0.1	260	780	0.1	78
1,2,3,7,8-PeCDF	3 700	0.05	185	830	0.05	41.5
2,3,4,7,8-PeCDF	6 200	0.5	3 100	1 300	0.5	650
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6 900	0.1	690	1 400	0.1	140
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7 200	0.1	720	1 400	0.1	140
2,3,4,6,7,8-HxCDF	8 100	0.1	810	1 800	0.1	180
1,2,3,7,8,9-HxCDF	480	0.1	48	89	0.1	8.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	24 000	0.01	240	5 600	0.01	56
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4 300	0.01	43	1 300	0.01	13
OCDF	23 000	0.001	23	11 000	0.001	11
2,3,7,8-TCDD	220	1	220	59	1	59
1,2,3,7,8-PeCDD	1 200	0.5	600	250	0.5	125
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1 300	0.1	130	260	0.1	26
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1 900	0.1	190	460	0.1	46
1,2,3,7,8,9-HxCDD	890	0.1	89	210	0.1	21
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9 600	0.01	96	2 700	0.01	27
OCDD	13 000	0.001	13	4 500	0.001	4.5
总计			7 457			1 626.9

从表 1 可看出,喷入碳酰肼溶液于烟气中时,飞灰中二噁英的毒性当量浓度降低了 78.2%.其中,毒性最高的几种 PCDD/Fs,如 2,3,7,8-TCDD、2,3,4,7,8-PeCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD 的浓度降低也相当显著,说明同等条件下碳酰肼的存在抑制了二噁

英的再合成.另外从表 1 还可看出,飞灰中 PCDFs 占到二噁英总毒性当量的 81% ~ 82%,而碳酰肼对飞灰中的 PCDFs 和 PCDDs 脱除效率基本相等,分别为 78.5% 和 76.9%,因此碳酰肼能同时有效处理飞灰中的 PCDFs 和 PCDDs.与此同时,喷入碳酰肼溶

液的烟气中的工况与未加碳酰肼的工况相比, NO_x 含量降低了 9.1%, 说明碳酰肼抑制二噁英的同时对脱硝也有帮助。

3.2.2 烧结矿料中混入碳酰肼

在上海宝钢股份烧结中试中心完成的烧结锅试验结果见图 6。对应图 3 的测温点, 烧结后的烟气温度不断变化, 最高不超过 600°C , 当负压不超过 14 kPa 时 O_2 含量维持在 9.8% ~ 10.2%。烧结烟气中的二噁英质量浓度随烧结矿料中碳酰肼掺混量的变化情况, 如图 6 所示。

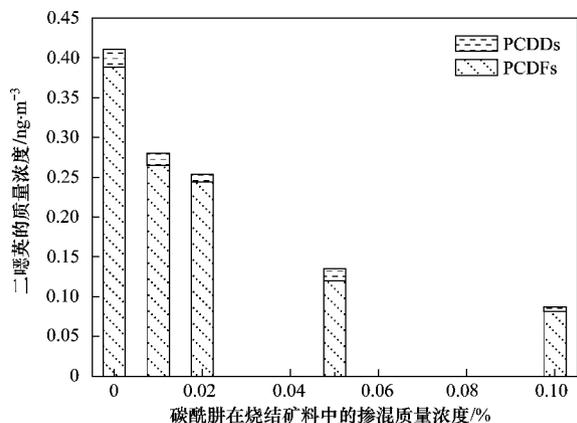


图 6 烧结烟气中二噁英质量浓度(以 I-TEQ 计)随碳酰肼掺混量的变化情况

Fig. 6 Variations of dioxin emissions (in I-TEQ) from iron ore sintering gases with mixture proportions of CHZ

从图 6 可看出, 在没有添加碳酰肼(加入量为 0%)时, 烧结锅排烟中的初始二噁英浓度(以 TEQ 计, 下同)为 $0.411 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。而在烧结矿料中掺混不同质量浓度的碳酰肼后, 烧结烟气中的二噁英浓度有规律地下降: 当碳酰肼的掺混质量分数达到 0.1% 时, 二噁英的排放浓度降低到 $0.087 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 降低效率达到 78.8%。因此, 碳酰肼掺混到烧结矿料时对烟气中的二噁英的生成有明显的抑制效果。另外从图 6 还可以看出, 烧结烟气中二噁英亦主要以 PCDFs 为主, 占到二噁英总毒性当量的 88.7% 以上; 在碳酰肼掺混量低于 0.05% 时, 碳酰肼主要抑制烟气中的 PCDFs, 而在掺混量高于 0.05% 时, PCDDs 和 PCDFs 均有明显的降低, 因此可根据烟气中二噁英同系物的分布情况来选择合适的碳酰肼掺混比例。

与此同时, 图 3 中污染气体检测点检测到的 NO_x 含量在不同碳酰肼掺混量时并没有明显的变化, 基本维持在体积分数 340×10^{-6} ~ 350×10^{-6} 的

水平, 即加入碳酰肼至少没有造成额外的 NO_x 排放。

3.2.3 碳酰肼抑制二噁英的机制分析

二噁英一般包括多氯代二苯并对二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs), 总称 PCDD/Fs。一般认为它们在烟气中的合成反应主要是 de novo 反应^[24,25], 而碳酰肼抑制二噁英的排放, 主要抑制了 de novo 过程。其抑制机制可做如下分析。

(1) 阻止 Cl_2 的产生

碳酰肼的强还原性降低了烟气中 HCl 氧化成 Cl_2 的可能性, 抑制了氯源同带苯环结构的化合物(如甲苯、多氯联苯等)反应生成 PCDD/Fs 的能力, 在试验中发现较高氧量条件下喷入碳酰肼溶液时, NO_2 和 SO_2 浓度有所增加, 但是 Cl_2 没有检测出^[8]。

(2) 毒害催化剂(如 CuCl_2 、 FeCl_3 等)

碳酰肼能将飞灰中的触媒物质, 如 CuCl_2 、 FeCl_3 等还原成催化能力大为减弱的 CuCl 、 FeCl_2 。另外, 碳酰肼分子中的 N 原子含孤电子对, 具有很高的反应活性, 易与金属配位, 从而降低催化 PCDD/Fs 生成的催化剂的活性。

(3) 消耗 PCDD/Fs 母体

碳酰肼分子中含孤电子对的 N 原子, 能直接与含苯环结构的化合物反应, 替代了 Cl 原子, 即消耗 PCDD/Fs 生成的前驱物。

4 结论

(1) 碳酰肼在较高含氧量(10.1% ~ 16.7%)的条件下能有效还原烟气中 NO_x , 并分别在 600°C 和 967°C 左右展示双峰效应; 而当摩尔分数为 9.1% 的碳酰肼加入常用的氨水和尿素还原剂中时, 能使氨水的 SNCR 脱硝温度窗口左移, 并在低温区亦提高了尿素溶液 SNCR 脱硝活性, 但同时大幅度降低了尿素溶液在最佳温度点的 SNCR 脱硝效率。

(2) 将碳酰肼溶液喷入 600°C 左右的焚烧烟气中, 在同等条件下能将处于二噁英再合成温度区的飞灰中的二噁英含量大幅度降低, 并且对 NO_x 亦有减排效果; 将碳酰肼以不同比例掺混到烧结矿料中, 烧结锅烟气排放的二噁英含量随着碳酰肼的掺混量的升高而降低; 当碳酰肼的掺混质量分数达到 0.1% 时, 烟气中二噁英的毒性当量浓度降低 78.8%, 同时 NO_x 的排放没有明显变化。

(3) 碳酰肼溶液喷入适当温度区的烟气中, 或与燃烧料掺混等不同方式加入时均对二噁英的排放

有抑制效果,并对控制 NO_x 排放有益或者至少无不良效果,是值得进一步研究的双效抑制剂。

参考文献:

- [1] Gao X, Jiang Y, Zhong Y, *et al.* The activity and characterization of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**: 734-739.
- [2] Høj M, Beier M J, Grunwaldt J D, *et al.* The role of monomeric iron during the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over Fe-BEA zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **93**: 166-176.
- [3] Matralis H, Theret S, Bastians P, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$: Catalyst structure and activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, **5**: 271-281.
- [4] Boos R, Budin R, Hartl H, *et al.* PCDD- and PCDF-destruction by a SCR-unit in a municipal waste incinerator [J]. *Chemosphere*, 1992, **25**(3): 375-382.
- [5] Goemans M, Clarysse P, Joannès J, *et al.* Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**: 489-497.
- [6] Singh B. Treatment of spent catalyst from the nitrogenous fertilizer industry—A review of the available methods of regeneration, recovery and disposal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**: 24-37.
- [7] 吕洪坤,杨卫娟,周俊虎,等. CO 含量对烟气选择性非催化还原反应的影响[J]. *化工学报*, 2009, **60**(7): 1773-1780.
- [8] 张祚明. 册中高温区净化烟气中 NO_x 及酸性气体影响的研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [9] Mehrotra M, Mehrotra R N. The oxidation of carbonylhydrazide by the 12-tungstocobaltate (III) ion in acidic medium: Kinetics and mechanism [J]. *Polyhedron*, 2008, **27**: 1989-1994.
- [10] Marie-Rose S C, Belin T, Mijoin J, *et al.* Destruction of PAH and dioxin precursors using selective oxidation over zeolite catalysts. Influence of the presence of ammonia in the flue gas [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **93**: 106-111.
- [11] Furrer J, Deuber H, Hunsinger H, *et al.* Balance of NH_3 and behavior of polychlorinated dioxins and furans in the course of the selective non-catalytic reduction of nitric oxide at the TAMARA waste incineration plant [J]. *Waste Management*, 1998, **18**: 417-422.
- [12] Cunliffe A M, Williams P T. Desorption of PCDD/PCDF from municipal solid waste incinerator fly ash under post-combustion plant conditions [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(9): 1723-1732.
- [13] 王伟,高兴保. 生活垃圾焚烧飞灰中的二噁英分布及指示异构体的识别[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 445-448.
- [14] UNEP Chemicals. Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases (Edition 2.1) [R]. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme, 2005. 43-44.
- [15] Duffy B L, Nelson P F. Isotopic labeling studies of the selective non-catalytic reduction of NO with NH_3 [A]. Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion [C]. Pittsburgh, USA: Combustion Institute, 1996. 2099-2108.
- [16] Bae S W, Roh S A, Kim S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(1): 170-175.
- [17] Cao Q X, Wu S H, Lui H, *et al.* Experimental and modeling study of the effects of multicomponent gas additives on selective non-catalytic reduction process [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(9): 1199-1205.
- [18] Jødal M, Nielsen C, Hulgaard T, *et al.* Pilot-scale experiments with ammonia and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide [A]. Twenty-third Symposium (International) on Combustion [C]. Pittsburgh, USA: Combustion Institute, 1990. 237-243.
- [19] Yang W J, Zhou J H, Zhou Z J, *et al.* Action of oxygen and sodium carbonate in the urea-SNCR process [J]. *Combustion and Flame*, 2009, **156**(9): 1785-1790.
- [20] Nguyen T D B, Lim Y I, Eom W H, *et al.* Experiment and CFD simulation of hybrid SNCR-SCR using urea solution in a pilot-scale reactor [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2010, **34**(10): 1580-1589.
- [21] Hossain K A, Jaafar M N M, Mustafa A, *et al.* Application of selective non-catalytic reduction of NO_x in small-scale combustion systems [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(39): 6823-6828.
- [22] Javed M T, Nimmo W, Mahmood A, *et al.* Effect of oxygenated liquid additives on the urea based SNCR process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(11): 3429-3435.
- [23] 梅红生,陈德珍,林瑜,等. 垃圾焚烧烟气高温净化反应产物的收尘技术[J]. *环境工程*, 2006, **24**(4): 36-39.
- [24] Stieglitz L, Bautz H, Roth W, *et al.* Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash [J]. *Chemosphere*, 1997, **34**: 1083-1090.
- [25] Kakuta Y, Matsuto T, Tojo Y, *et al.* Characterization of residual carbon influencing on de novo synthesis of PCDD/Fs in MSWI fly ash [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(5): 880-886.