

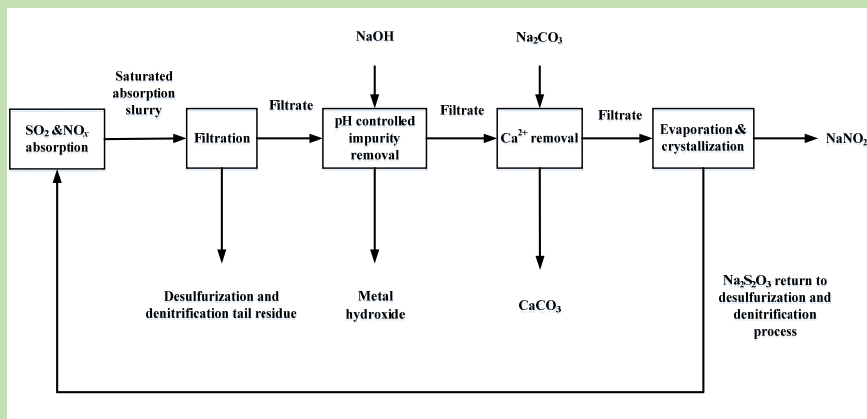
Recovery technology of NaNO_2 from flue gas desulfurization and denitration wastewater by an oxidation process

Yan CHEN¹, Chenye WANG^{1*}, Xingrui WANG¹, Ziheng MENG^{1,2}, Huiquan LI^{1,2}

1. Key Laboratory of Green Process and Engineering of Chinese Academy of Sciences, National Engineering Lab for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The wastewater from the processes of desulfurization and denitration contained complex components, and the recovery of wastewater was limited by the co-existence of nitrates and nitrites. By now, this type of wastewater was mostly directly discharged after a simple treatment or was sent to the sewage treatment plant for further disposal, leading to series of



environmental problems or causing instability of biochemical section in sewage treatment plants. Moreover, the cost of the recovery process will decrease via recovering the nitrogenous valuable salt. In this work, a low-cost process with high efficiency of desulfurization and denitration was developed. There were only nitrite ions as nitrogen-containing anions in the wastewater of desulfurization and denitration. Using steel slag slurry combined with ozone oxidation, this process achieved high desulfurization and denitration rate with accessory ingredient of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. There were cations such as Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , etc. and anions such as NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , etc. existing in the as-generated wastewater. The water pollution and marketable salt resources waste from wet flue gas desulfurization and denitration via a gas phase oxidation–wet absorption process was mainly solved in this work. A technology of pH adjustment–decalcification via adding sodium carbonate–evaporating crystallization to recovery NaNO_2 from wastewater was proposed. The effects of pH, addition methods of sodium carbonate, concentrated total salt concentration, and crystallization temperature on the crystallization rate and purity of NaNO_2 were discussed. The results indicated that the crystallization rate and the purity of NaNO_2 from desulfurization and denitration wastewater were mainly affected by pH and total concentrated salt concentration. Under the optimal conditions, in which pH was 11, addition method of sodium carbonate was concentrated solution, total concentrated salt concentration was 70wt%, and crystallization temperature was 50°C , the crystallization rate of NaNO_2 was greater than 60%. The products of NaNO_2 met the quality requirement of national standard (GB/T 2367-2016).

Key words: desulfurization and denitration; wastewater; crystal; sodium nitrite

收稿: 2018-07-19, 修回: 2018-09-30, 网络发表: 2018-11-19, Received: 2018-07-19, Revised: 2018-09-30, Published online: 2018-11-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(编号: 21706264)

作者简介: 陈艳(1990–), 女, 河北省衡水市人, 硕士, 助理工程师, 化学工艺专业, Tel: 18611129376, E-mail: chenyan@ipe.ac.cn; 王晨晔, 通讯联系人, E-mail: cywang@ipe.ac.cn.

引用格式: 陈艳, 王晨晔, 王兴瑞, 等. 氧化法烟气脱硫脱硝废水回收 NaNO_2 工艺. 过程工程学报, 2019, 19(3): 631–636.

Chen Y, Wang C Y, Wang X R, et al. Recovery technology of NaNO_2 from flue gas desulfurization and denitration wastewater by an oxidation process (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 631–636, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218244.

氧化法烟气脱硫脱硝废水回收 NaNO_2 工艺

陈 艳¹, 王晨晔^{1*}, 王兴瑞¹, 孟子衡^{1,2}, 李会泉^{1,2}

1. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘 要: 针对氧化法烟气脱硫脱硝废水中含大量亚硝酸盐造成水体污染及有价盐资源浪费问题, 回收废水中的 NaNO_2 , 提出 pH 调控除杂-碳碱沉淀脱钙-结晶提纯分离工艺, 分别考察了 pH 值、除钙剂投加方式、浓缩总盐浓度和结晶温度对废水中 NaNO_2 结晶率和纯度的影响。结果表明, pH 值和浓缩总盐浓度是影响脱硫脱硝废水中 NaNO_2 结晶率及纯度的主要因素。在除杂 pH=11、除钙剂湿投、浓缩总盐浓度 70wt%、结晶温度 50℃ 的条件下, NaNO_2 结晶率大于 60%, 产品质量达到 GB/T 2367-2016 标准。

关键词: 脱硫脱硝; 废水; 结晶; 亚硝酸钠

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)03-0631-06

1 前言

化石燃料燃烧过程中会产生大量污染物, 如 SO_2 , NO_x , Hg, VOCs 和 PM2.5 等^[1], 我国非电行业(钢铁、焦化等)排放的烟气具有温度低、成分复杂、波动性大等特点^[2], 导致烟气选择性催化还原(SCR)脱硝技术无法高效脱除其中的氮氧化物^[3-5]。随着烟气排放标准日趋严格, 迫切需要开发一种低成本、适合低温烟气多污染物一体化脱除的技术。臭氧氧化结合钙基湿法吸收可同时处理钢铁、焦化、化工等非电行业 SO_2 和 NO_x ^[6-8], 被认为是实现低温烟气硫/硝同步脱除的有效手段。Ma 等^[4]采用臭氧氧化结合石灰石湿法吸收同时脱硫脱硝, 在喷入 O_3 与 NO 摩尔比(Mole Ratio, MR)为 2.5 的条件下, 脱硫和脱硝率均大于 85%。但 MR 值较低时, 氧化后烟气成分主要为 NO_2 , 直接用碱性钙基物质进行喷淋吸收脱硝率为 65.3%, 难以达标排放^[9]; 而 MR 值较高时, 运行成本较高, 难以承受。通过向吸收浆液中加入助剂能显著提高 NO_2 吸收效率, 实现低 MR 值下高效脱除 NO_2 ^[10,11]。杨业等^[12]以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为助剂, 促进 NO_2 还原为 NO 并转移至吸收液中, 从而提高 NO_2 的脱除效率, 在 MR=1.1~1.2 的条件下, 脱硫率为 97%, 脱硝率大于 75%。

虽然臭氧氧化结合钙基湿法吸收技术能实现烟气中较高的脱硫脱硝效率, 但实际应用时由于采用的钙基吸收剂和助剂种类不同, 造成产生的脱硫脱硝废水成分复杂^[13], 直接排放不仅会造成有价盐浪费, 还会导致严重的水体污染^[14]。脱硫脱硝废水中通常既存在硝酸盐又存在亚硝酸盐。Wu 等^[15]用浓度 0.5wt% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液为助剂, 虽然脱硫脱硝效率较高, 但吸收液中同时含 NO_3^- , NO_2^- 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 难以回收利用。目前此类脱硫脱硝废水大多经过简单处理直接排放或进入污水处理场作进一步处理后排放, 易污染环境或造成污水处理场生

化段不稳定^[16,17]。若能进一步回收含氮有价盐, 将有助于节约成本。作者所在研究团队长期开展脱硫脱硝与资源化利用工作^[18-21], 开发了一种既能保证较高脱硫脱硝效率, 又使脱硫脱硝废水中含氮阴离子仅为亚硝酸根的低成本工艺路线——臭氧氧化结合钢渣湿法吸收同时脱硫脱硝技术, 采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为助剂, 在烟气中 SO_2 浓度 500 mg/Nm³, NO_x 浓度 1000 mg/Nm³ 及 MR=1 的条件下, 脱硫率大于 98%, 脱硝率达到 80%, 实现了联合脱硫脱硝。该工艺产生的废水中离子种类繁多, 阳离子包括 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 等, 阴离子包括 NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 等。

本研究以臭氧氧化结合钢渣浆液湿法吸收同时脱硫脱硝所得废水为原料, 考察了废水的成分特点, 提出 pH 调控除杂-碳碱沉淀脱钙-结晶提纯分离回收 NaNO_2 的工艺路线, 并对回收工艺条件进行了优化, 确定了最佳工艺条件, 得到纯度大于 98% 的 NaNO_2 产品。产品达到工业亚硝酸钠国家标准(GB/T 2367-2016)合格品指标。对整体工艺的物质流向进行了分析, 为同类工业废水的处理及有价资源的回收提供参考。

2 实验

2.1 材料与试剂

以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作助剂, 采用臭氧氧化结合钢渣湿法吸收工艺, 在烟气中 SO_2 浓度 500 mg/Nm³, NO_x 浓度 1000 mg/Nm³, MR=1, 气量 10 L/min, 钢渣浆液浓度 15wt%, 吸收剂体积 600 mL, pH 值 7~7.5, 温度 40℃ 的条件下反应 48 h, 反应结束后过滤得到脱硫脱硝废水, 废水组成及含量如表 1 所示。

试剂: NaOH 和 Na_2CO_3 (分析纯, 西陇化工股份有限公司), 去离子水用 Millipore 纯水仪(电阻高于 0.2 MΩ·cm, 密理博中国有限公司)制备, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg,

Mn, Na, Pb, Zn, NO₂⁻, SO₄²⁻标准溶液浓度均为 1 mg/mL (试剂研究所)。
(钢铁研究总院), Na₂S₂O₃ 标准溶液浓度 0.1 mol/L (化学

表 1 废水主要离子组成
Table 1 Main ions composition of wastewater

Ion	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	NO ₂ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Content/(mg/L)	2594.00	0.02	0.03	21.68	9484.00	297.60	15362.00	0.02	5.60	56260	4575.00	14173.92

2.2 分析仪器

阳离子含量用 Avio 200 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Pekin-Elmer 公司)分析, 阴离子含量及产品 NaNO₂ 中 NO₂⁻含量用 ICS-5000⁺型离子色谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]测定。

2.3 实验方法

pH 调控除杂工艺: 将脱硫脱硝废水放入装有搅拌器和 pH 计的烧杯中, 在室温、转速 150 r/min 搅拌条件下加入 NaOH 固体, 搅拌 3 h, 调节体系的 pH 值分别至 9, 10, 11 和 12, 得到悬浮液, 抽滤, 得到初步净化液。固相用同质量的去离子水洗涤 3 次, 洗涤液回流至脱硫脱硝体系。

碳碱沉淀脱钙工艺: 将初步净化液放入另一个装有搅拌器和 pH 计的烧杯中, 在室温、转速 150 r/min 搅拌条件下分别以不同方式加入相应质量(按废水中 Ca²⁺含量调节 Ca²⁺/CO₃²⁻摩尔比 1:1)的 Na₂CO₃, 搅拌 3 h, 抽滤, 得到脱钙后的盐溶液。固相用同质量的去离子水洗涤 3 次, 洗涤液回流至脱硫脱硝体系。

结晶提纯分离工艺: 将脱钙后的盐溶液在真空度 0.07 MPa、温度 135 ℃下蒸发浓缩至不同总盐浓度(溶液中各阴阳离子质量占溶液总质量的百分比), 在一定温度下冷却结晶, 过滤, 105 ℃烘干得 NaNO₂ 产品。

NaNO₂ 产品纯度计算: 将质量为 *m* 的产品用去离子水定容至一定体积 *V*, 用离子色谱分析 NO₂⁻含量, NaNO₂ 纯度 *P*(%)计算如下:

$$P=(C_{NO_2^-}V/m)(M_{NaNO_2}/M_{NO_2^-})\times 100\%$$
 (1)

式中, C_{NO₂⁻}为 NO₂⁻浓度(g/L), M_{NaNO₂}=69 为 NaNO₂ 的相对分子质量, M_{NO₂⁻}=46 为 NO₂⁻的相对离子质量。

3 结果与讨论

3.1 pH 值调控除杂工艺

根据溶度积常数 *K_{sp}* 计算各金属离子完全沉淀所需的理论 pH 值, 结果表明, 调节 pH=9~12 时, 可沉淀 Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺和 Cr³⁺离子。除杂工艺采用 NaOH 固体作为 pH 调节剂, 不同 pH 值下初步净化液中主要杂质和微量杂质含量如图 1 所示。从图可见, 随 pH 值上升, S₂O₃²⁻和 Ca²⁺浓度基本不变, 而 SO₄²⁻和 Mg²⁺的浓度显著降低, 且变化趋势相同。这是因为当 Mg²⁺浓度较高时, 盐溶效应使 CaSO₄ 溶解度增大^[22]。随 pH 升高, Mg²⁺与 OH⁻反应形成 Mg(OH)₂ 沉淀[式(2)], 导致 Mg²⁺浓度降低, 造成盐溶效应减弱, CaSO₄ 溶解度减小, 因此 SO₄²⁻浓度同步降低。Pb²⁺和 Mn²⁺等金属杂质离子浓度随 pH 升高而下降, 原因是这些离子与 OH⁻反应生成难溶的金属氢氧化物[式(2)~(8)]。pH=11 时, 初步净化液中阳离子 99.9%以上为 Na⁺和 Ca²⁺, 阴离子 99.9%以上为 NO₂⁻和 S₂O₃²⁻, 其它元素含量均低于 10 mg/L。以上结果表明, 通过调控溶液 pH 可有效降低废水中金属杂质离子和 SO₄²⁻含量。后续实验采用 pH=11 的初步净化液。

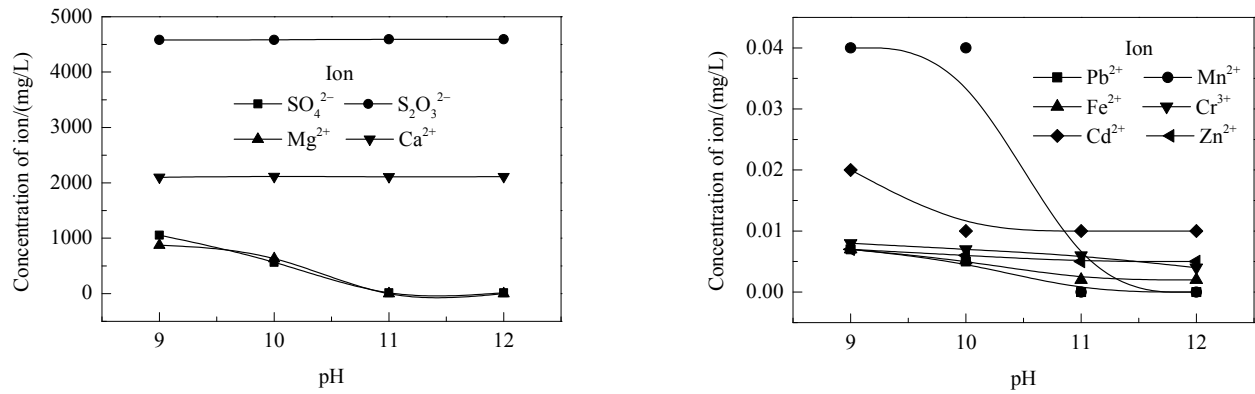
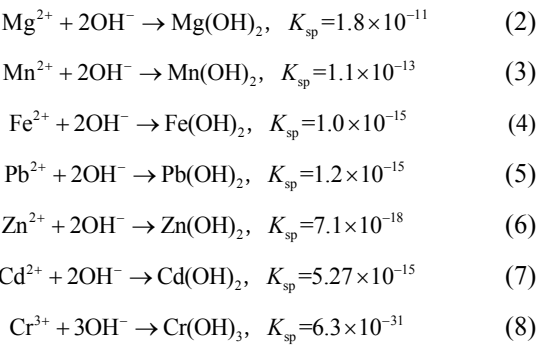


图 1 杂质含量随 pH 值的变化
Fig.1 Change of impurity content with pH value



3.2 碳碱沉淀脱钙工艺

经 pH 调控除杂处理后的初步净化液的主要成分如表 2 所示, 可见 Na⁺和 NO₂⁻含量远高于 Ca²⁺和 S₂O₃²⁻, 因此选择 NaNO₂ 为目标产品。为进一步降低体系中 Ca²⁺含量, 选择 Na₂CO₃ 为除钙剂, 发生的化学反应如式(9)和(10)所示, Ca²⁺以 CaCO₃ 形式沉淀, 其与脱硫脱硝尾渣混合作为水泥熟料添加剂。Na₂CO₃ 的投加方法分为干投法和湿投法, 干投法为直接加入 Na₂CO₃ 粉体, 湿投法是将固体 Na₂CO₃ 配成近饱和溶液加入。分别采用干投法和湿投法加入 Na₂CO₃, 脱钙后溶液中 Ca²⁺含量分别为 0.186 和 0.031 g/L。计算可知, 干投法 Ca²⁺脱除率为 91.18%, 低于湿投法的 98.53%。原因可能是干投法产生的 CaCO₃ 沉淀包裹未反应的 Na₂CO₃ 表面, 阻碍反应进一步进行, 因此后续研究采用湿投法脱钙。

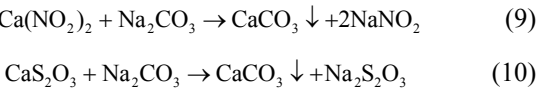


表 2 pH=11 时初步净化液的组成
Table 2 Liquid composition of preliminary purification at pH=11

Component	Ca ²⁺	Na ⁺	NO ₂ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Content/(g/L)	2.11	27.72	56.32	4.59

3.3 结晶提纯分离工艺

分别考察了浓缩总盐浓度和结晶温度对产品结晶率及纯度的影响。脱钙处理后的盐溶液成分如表 3 所示, 可以看出, 溶液中仅含 NaNO₂ 和 Na₂S₂O₃。利用 NaNO₂ 与 Na₂S₂O₃ 溶解度的差异(图 2)对混合溶液进行蒸发结晶, 分离其中的 NaNO₂。总盐浓度分别蒸发至 50wt%, 60wt%, 70wt%和 80wt%时, 体系均未出现粘稠现象, 蒸发后溶液分别在 30, 40, 50 和 60℃下冷却结晶, 不同结晶条件下 NaNO₂ 产品的结晶率和纯度如表 4 和 5 所示。由表可知, 实际结晶率高于理论结晶率, 原因可能是溶液中的 Na₂S₂O₃ 对 NaNO₂ 结晶有利。相同浓缩总盐浓度下, 结晶温度越高, 结晶率越低; 相同结晶温度下, 浓缩总盐浓度越高, 结晶率越高, 且浓缩总盐浓度对结晶

表 3 pH=11 时脱钙处理后盐溶液的组成
Table 3 Composition of salt solution after decalcification at pH=11

Component	Na ⁺	NO ₂ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Content/(g/L)	30.06	56.33	4.60

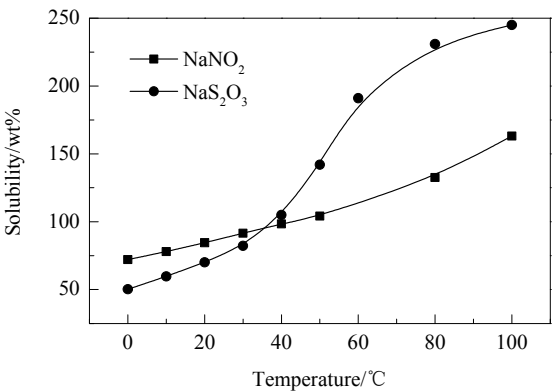


图 2 NaNO₂ 和 Na₂S₂O₃ 的溶解度
Fig.2 Solubility of NaNO₂ and Na₂S₂O₃

表 4 不同浓缩总盐浓度和结晶温度下产品的结晶率
Table 4 Recovery rate of products at different total salt concentrations and crystallization temperatures

Total salt concentration/wt%	Crystallization rate/%							
	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual
50	—	—	—	—	—	—	—	—
60	29.63	39.50	24.40	33.89	20.02	28.21	9.08	13.00
70	54.76	64.42	51.40	61.00	48.58	59.33	41.55	51.00
80	73.60	80.11	71.65	78.56	70.01	76.00	65.90	70.10

Note: — Uncrystallized.

表 5 不同浓缩总盐浓度和结晶温度下产品纯度
Table 5 Product purity at different total salt concentrations and crystallization temperatures

Total salt concentration/wt%	Purity/%			
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
50	—	—	—	—
60	98.31	99.13	98.34	99.12
70	98.22	98.84	98.20	98.81
80	97.51	97.96	97.50	97.93

Note: — Uncrystallized.

率影响更大。浓缩总盐浓度和结晶温度均对产品纯度影响较小，浓缩总盐浓度比结晶温度对产品结晶率及纯度影响更大。在满足较高结晶率及国标纯度(98%)的条件下，优选浓缩总盐浓度为 60wt%~70wt%。考虑到 50℃ 时 Na₂S₂O₃ 的溶解度高于 NaNO₂ 且增加最快，优选结晶温度为 50℃。体系中的 Na₂S₂O₃ 残留在结晶母液中，可回流至脱硫脱硝装置，作为脱硫脱硝助剂继续使用，实

现脱硫脱硝废水回收 NaNO₂ 及废水零排放。

3.4 NaNO₂ 产品分析

将除杂 pH=11、湿投 Na₂CO₃ 脱钙、浓缩总盐浓度 70wt%、冷却结晶温度 50℃ 条件下所得 NaNO₂ 产品与工业 NaNO₂ 国家标准进行比较，如表 6 所示，可见产品性能均达到工业 NaNO₂ 国家标准(GB/T 2367-2016)合格品指标。

表 6 产品与工业 NaNO₂ 国家标准性能
Table 6 Performances of product and industrial NaNO₂ national standard

Parameter	Superior product	Top quality product	Qualified product	Product (sample)
NaNO ₂ (dry basis)/wt%	≥99.0	≥98.5	≥98.0	≥98.20
NaNO ₃ (dry basis)/wt%	≤0.8	≤1.3	—	≤1.00
Chloride in NaCl (dry basis) /wt%	≤0.10	≤0.17	—	≤0.20
Water insoluble (dry basis)/wt%	≤0.05	≤0.06	≤0.10	≤0.08
Moisture/wt%	≤1.4	≤2.0	≤2.5	≤0.21
Looseness (in terms of unlumped material)/wt%	—	≥85	—	≥86

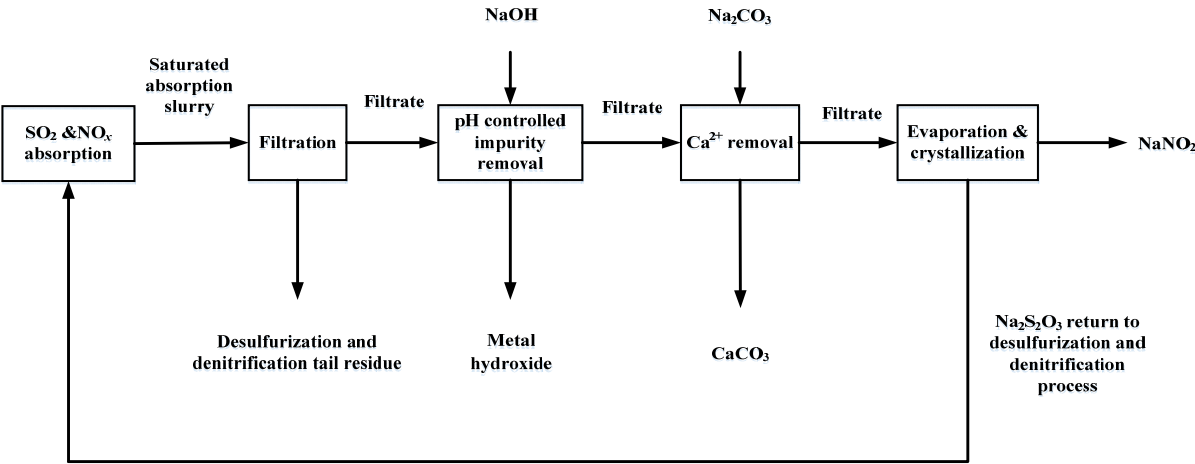


图 3 回收 NaNO₂ 工艺物质流向
Fig.3 Material flow diagram of sodium nitrite recovery process

3.5 废水回收 NaNO₂ 工艺物质流向

根据废水体系成分特点，以 NaOH 为沉淀剂、NaNO₂ 为目标产品，通过 pH 调控除杂-碳碱沉淀脱钙-结晶提纯分离工艺得到高纯度 NaNO₂ 产品，整体工艺的物质流向如图 3 所示。废水中 Mg²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺和 SO₄²⁻在 pH 调控除杂工艺中进入固相，Ca²⁺在碳碱沉淀脱钙工艺中沉淀为 CaCO₃，Na₂S₂O₃ 在结晶工艺中回流至脱硫脱硝装置，可作为脱硫脱硝助剂继续使用。整体工艺实现了脱硫脱硝废水回收 NaNO₂ 及废水零排放。

4 结 论

针对氧化法烟气脱硫脱硝废水造成水体污染及有价值资源浪费问题，以臭氧氧化结合钢渣浆液湿法吸收同时脱硫脱硝工艺得到的废水为研究对象，回收其中的 NaNO₂，提出了 pH 调控除杂-碳碱沉淀脱钙-结晶提纯

分离工艺，得到如下结论：

(1) 回收 NaNO₂ 工艺优化条件为：除杂 pH 值为 11、湿投 Na₂CO₃ 除钙、浓缩总盐浓度 60wt%~70wt%、冷却结晶温度 50℃，所得产品满足工业亚硝酸钠国家标准 (GB/T 2367-2016)合格品指标。

(2) 废水中 Mg²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺和 SO₄²⁻杂质离子在 pH 调控除杂工艺中进入固相，Ca²⁺在碳碱沉淀脱钙工艺中沉淀为 CaCO₃，Na₂S₂O₃ 在结晶工艺中回流至脱硫脱硝装置，可作为脱硫脱硝助剂继续使用。整体工艺实现了 NaNO₂ 的回收及废水零排放。

参考文献

[1] 曾凡刚, 王玮, 吴燕红, 等. 化石燃料燃烧产物对大气环境质量的影响及研究现状 [J]. 中央民族大学学报, 2001, 10(2): 113-120.
Zeng F G, Wang W, Wu Y H, et al. The influence of fossil fuel combustion products on atmospheric environment quality and its research status [J]. Journal of Central University for Nationalities, 2001, 10(2): 113-120.

- [2] 熊天龙, 李艳松, 刘琪琪, 等. 焦化行业烟气低温 SCR 脱硝中试研究 [J]. 四川化工, 2016, 19(1): 52–55.
Xiong T L, Li Y S, Liu Q Q, et al. Pilot study on SCR denitrification of flue gas in coking industry at low temperature [J]. Sichuan Chemical Industry, 2016, 19(1): 52–55.
- [3] Ren S, Yang J, Zhang T S, et al. Role of cerium in improving NO reduction with NH_3 over Mn–Ce/ASC catalyst in low-temperature flue gas [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2018, 133: 1–10.
- [4] Ma Q, Wang Z H, Lin F W, et al. Characteristics of O_3 oxidation for simultaneous desulfurization and denitration with limestone–gypsum wet scrubbing: application in a carbon black drying kiln furnace [J]. Energy and Fuels, 2016, 30: 2302–2308.
- [5] Hao R L, Yang S, Zhao L, et al. Follow-up research of ultraviolet catalyzing vaporized H_2O_2 for simultaneous removal of SO_2 and NO : absorption of NO_2 and NO by Na-based WFGD by product (Na_2SO_3) [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 160: 64–69.
- [6] Meng Z H, Wang C Y, Chen Y, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x from coal-fired flue gas using steel slag slurry [J]. Energy and Fuels, 2018, 32(2): 2028–2036.
- [7] 张相. 臭氧结合钙基吸收多种污染物及副产物提纯的试验与机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 18–21.
Zhang X. Experimental and mechanism investigation on multipollutant absorption by ozone with calcium based scrubbing and by-product treatment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012: 18–21.
- [8] 张相, 朱燕群, 王智化, 等. 臭氧氧化多种污染物协同脱及副产物提纯的试验研究 [J]. 工程热物理学报, 2012, 33(7): 1259–1262.
Zhang X, Zhu Y Q, Wang Z H, et al. Experimental study on synergistic desorption of various pollutants by ozone oxidation and purification of by-products [J]. Journal of Engineering Thermal Physics, 2012, 33(7): 1259–1262.
- [9] 张瑞. 臭氧预氧化采用钙法烟气同步脱硫脱硝的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014: 31–32.
Zhang R. Study on simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by calcium method in ozone peroxidation [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014: 31–32.
- [10] Fang P, Cen C P, Tang Z X, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x by wet scrubbing using urea solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 52–59.
- [11] Zhou Y, Li C T, Fan C Z, et al. Wet remove of sulfur dioxide and nitrogen oxides from simulated flue gas by $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ solution [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(6): 1586–1595.
- [12] 杨业, 徐超群, 朱艳群, 等. 臭氧氧化结合硫代硫酸钠溶液喷淋同时脱硫脱硝 [J]. 化工学报, 2016, 67(5): 2041–2047.
Yang Y, Xu C Q, Zhu Y Q, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x by combination of ozone oxidation and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution spray [J]. CIESC Journal, 2016, 67(5): 2041–2047.
- [13] Kordylewski W, Halat A, Luskiewicz D. Influence of oxidizing reactor on flue gas denitrification by ozonation and possibility of by-product preparation [J]. Chemical and Process Engineering—Inżynieria Chemiczna I Procesowa, 2017, 38(1): 177–191.
- [14] Barman S, Philip L. Integrated system for the treatment of oxides of nitrogen from flue gases [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 1035–1041.
- [15] Wu Z B, Wang H Q, Liu Y, et al. Study of a photocatalytic oxidation and wet absorption combined process for removal of nitrogen oxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 221–226.
- [16] 张国伟, 江奇志, 李强, 等. 浅谈脱硫脱硝高浊度废水处理工艺 [J]. 山东化工, 2016, (24): 147–149.
Zhang G W, Jiang Q Z, Li Q, et al. Desulfurization and denitrification of high turbidity wastewater treatment technology [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, (24): 147–149.
- [17] 王晓伟. 化学吸收–生物法烟气同步脱硫脱硝吸收液中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的生物转化 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 8–11.
Wang X W. Bioconversion of sulfate and nitrate in scrubbing liquor of chemical absorption–biological treatment integrated flue gas simultaneous desulfurization and denitration process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016: 8–11.
- [18] 王丽秋, 王小方, 李会泉, 等. 焦炉烟气湿法钢渣联合脱硫脱硝工艺及机理研究 [J]. 燕山大学学报, 2016, 40(4): 348–354.
Wang L Q, Wang X F, Li H Q, et al. Investigation on technology and mechanism of the combine desulfurization and denitration of steel slag with coke oven flue gas wet process [J]. Journal of Yanshan University, 2016, 40(4): 348–354.
- [19] 李会泉, 王兴瑞, 孟子衡, 等. 一种臭氧氧化联合钢渣吸收的烟气脱硫脱硝工艺: CN106474893A [P]. 2017–03–08.
Li H Q, Wang X R, Meng Z H, et al. The process of flue gas desulfurization and denitrification by ozone oxidation combined with steel slag absorption: CN106474893A [P]. 2017–03–08.
- [20] 李会泉, 孟子衡, 王兴瑞. 一种工业烟气臭氧分步氧化吸收同时脱硫脱硝的装置及方法: CN106955571A [P]. 2017–07–18.
Li H Q, Meng Z H, Wang X R. A device and method for simultaneous desulfurization and denitrification of industrial flue gas ozone by step oxidation and absorption: CN106955571A [P]. 2017–07–18.
- [21] 王晨晔, 陈艳, 李会泉, 等. 一种对钢渣作为吸收剂联合脱硫脱硝工艺产生的废液回收处理的方法: CN106830428A [P]. 2017–06–13.
Wang C Y, Chen Y, Li H Q, et al. A method for recovery and treatment of waste liquid from desulfurization and denitrification process with steel slag as absorbent: CN106830428A [P]. 2017–06–13.
- [22] 颜亚盟, 张仂. 硫酸钙在盐水中的溶解度及溶度积实验研究 [J]. 天津科技, 2014, 41(10): 13–17.
Yan Y M, Zhang L. Experimental study on the solubility and solubility of calcium sulfate in brine [J]. Tianjin Science & Technology, 2014, 41(10): 13–17.