

高效液相吸收剂同时脱硫脱硝的实验研究

辛志玲¹, 张金龙¹, 张大全¹, 肖文德²

- (1. 上海电力学院能源与环境工程学院, 上海市 杨浦区 200090;
2. 华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海市 徐汇区 200237)

Experimental Study on the Simultaneous Removal of SO₂ and NO by High Efficiency Liquid Absorbent

XIN Zhi-ling¹, ZHANG Jin-long¹, ZHANG Da-quan¹, XIAO Wen-de²

(1. Department of Energy Sources and Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Yangpu District, Shanghai 200090, China; 2. UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Xuhui District, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: Simultaneous removal on SO₂ and NO from simulating flue gas with aqueous ethylenediaminecobalt solution was studied in a stirred reactor. Factors influencing the NO absorption rate, such as pH, temperature, oxygen concentration and SO₂ concentration were investigated in the presence of SO₂. The experiment results show that SO₂ is harmful to NO absorption. NO absorption rate increases with increasing [Co(en)₃]²⁺ and oxygen concentration, but decreases with increasing SO₂ concentration. The optimal temperature is 50 °C for NO absorption. pH value is a very important operation condition for the NO removal. The optimal pH value is 12.9, pH value affects markedly on the NO absorption rate for higher concentration of [Co(en)₃]²⁺.

KEY WORDS: ethylenediaminecobalt; desulfurization; denitrification; absorption rate; flue gas

摘要: 采用乙二胺合钴溶液作为吸收液, 在双驱动搅拌反应器内, 对模拟烟气进行湿法烟气同时脱硫脱硝的实验研究。主要考察在SO₂存在的条件下, SO₂的浓度、温度、NO的浓度、O₂的浓度和pH值等因素对NO吸收速率的影响。研究表明: 气相中SO₂的存在不利于NO的吸收; NO的吸收速率随乙二胺合钴浓度的增加而增大; 气相中氧的存在有利于提高NO的吸收速率; NO吸收的最佳温度是50 °C; 溶液的pH值是影响NO吸收的主要因素, 最佳pH值为12.9, 对于高浓度的乙二胺合钴溶液, 溶液的pH值对NO吸收速率的影响显著。

关键词: 乙二胺合钴; 脱硫; 脱硝; 吸收速率; 烟气

基金项目: 上海市自然科学基金项目(08ZR1408800); 上海市重点学科建设项目(P1304); 上海市高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室资助项目。

0 引言

中国是燃煤大国, 燃煤机组发电一直占主导地位, 煤燃烧产生的有害气体包括硫氧化物、氮氧化物和碳氢化合物等, 其中SO₂和NO_x是排放量最多、危害性最大的2种气体, 它们不仅造成空气污染, 对人体呼吸器官和皮肤有刺激性, 同时亦是酸雨、光化学烟雾形成的主要物种或引发物, 对人类的生产和生活造成了严重的影响, 因此开发脱硫脱硝的新技术已成为当前国内外的一个研究热点^[1-8]。

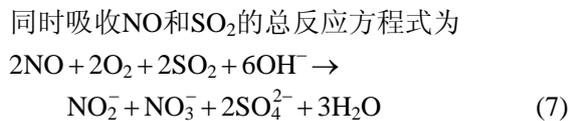
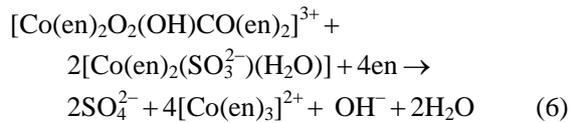
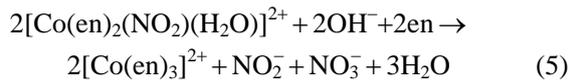
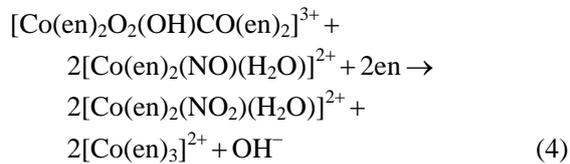
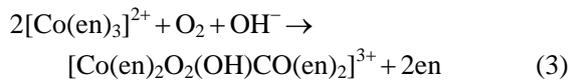
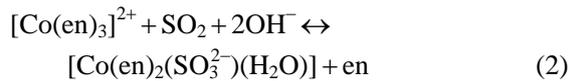
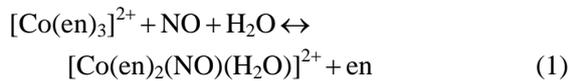
随着电力工业特别是燃煤电厂的发展, SO₂和NO_x的排放量将会进一步增加。近年来世界各国都相继开展了同时脱硫脱硝技术的研究开发, 并进行了一定的工业应用^[9-18], 主要有: 高能电子活化氧化技术, 主要包括电子束照射法^[19]和电晕法^[20]; 固体吸收/再生技术^[21-23], 主要包括活性炭法、CuO法^[24]、NO_xSO法、SNAP工艺等; 气/固催化技术, 主要包括SNO_x工艺、DESONO_x工艺、SNRB工艺、Parsons烟气清洁工艺等; 湿法同时脱硫脱硝技术, 主要包括氯酸氧化工艺和金属螯合剂络合吸收法等。这些方法可以达到较高的SO₂和NO_x的脱除率, 但是, 在投资和运行成本等经济性方面, 面临着巨大的困难。因此开发研究工艺简单、可靠、经济实用、适合我国国情的同时脱硫脱硝工艺具有十分重要的意义。

本文采用乙二胺合钴溶液作为吸收液, 在双驱动搅拌反应器内对模拟烟气中的SO₂和NO进行湿法烟气脱硫脱硝的实验研究, 主要考察了在SO₂存

在的条件下, 各种因素对NO吸收速率的影响。本文提出的方法工艺简单, 脱硝效率高, 且能够实现废弃物的资源化利用。

1 反应机理

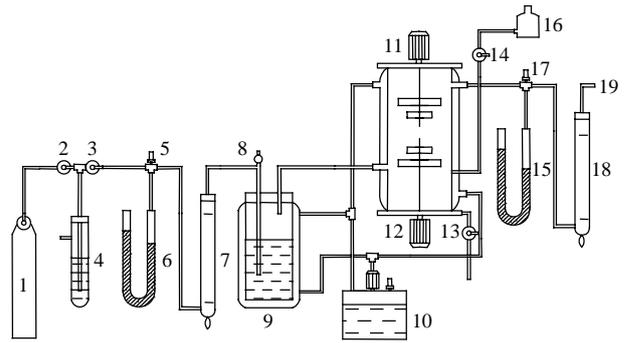
乙二胺合钴溶液同时吸收NO和SO₂的反应机理^[25]为:



由以上反应可见, 用乙二胺合钴溶液作为吸收液可将烟气中的SO₂和NO分别转化为硫酸铵和硝酸铵, 这些均为有用肥料, 实现了资源的有效利用。

2 实验方法

将压缩空气、压缩高纯氮及压缩NO气体通过减压阀后, 按一定量配比混合, 使空气、N₂及NO以一定配比如成模拟烟气。反应装置如图1所示, 气体从钢瓶经减压阀送出, 经稳压管稳压后由气体调节阀调节到适当流量, 用皂膜流量计计量后进入水饱和器; 饱和器放置在超级恒温槽内; 双驱动搅拌吸收器的吸收温度也由恒温槽控制; 增湿的气体从吸收器中部进入, 与吸收溶液接触后从上部出口引出; 出口气体经另一皂膜流量计后冷凝干燥进Nicolet傅里叶变换红外光谱仪测定气相组成, 通过检测反应器进出口烟气中NO的浓度, 求出NO的反应速率。为得到较高的NO吸收速率, 本实验是在强碱性条件下进行, 此时出口检测不到SO₂, 因此主要研究在SO₂存在的条件下各因素对NO吸收



1—气体钢瓶; 2、3—减压阀; 4—稳压管; 5、17—测温点; 6、15—U型压差计; 7、18—皂膜流量计; 8—放空阀; 9—气体增湿器; 10—恒温槽; 11—气相搅拌器; 12—液相搅拌器; 13—吸收剂取样阀; 14—吸收剂加料阀; 16—吸收剂瓶; 19—尾气口。

图1 双驱动搅拌反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of double-stirred reactor

速率 v_{NO} 的影响。

在搅拌反应器中, 气液两相均处于全混流状态, 根据全混釜的概念, NO的吸收速率 v_{NO} 可由下式计算^[26-27], 即

$$v_{\text{NO}} = \frac{v_{\text{G}} P}{RTS} \left[\left(\frac{P_{\text{NO}}}{p_1} \right)_{\text{in}} - \left(\frac{P_{\text{NO}}}{p_1} \right)_{\text{out}} \right] \quad (8)$$

式中: p 为总压, Pa; p_1 为惰性组分分压, Pa; p_{NO} 为NO分压, Pa; R 为气体常数, kJ/(kmol·K); T 为温度, K; S 为气液接触面积, m²; v_{G} 为气体流量, m³/s; 下角标in为气体进口, out为气体出口。

3 实验结果与讨论

3.1 乙二胺合钴浓度对NO吸收速率的影响

NO的进口体积分数为 6.24×10^{-4} , SO₂体积分数为 1.2×10^{-3} , 气相中氧含量为 4.5%, 液相搅拌速度为 200 r/min, 气相搅拌速度为 300 r/min, 液体体积为 200 mL, 气液接触面积为 28.6 cm², 反应温度为 50 °C, pH值为 12.1, 考察乙二胺合钴浓度 c_{BO} 对NO吸收速率的影响, 并与气相中无SO₂时的实验结果进行对比, 实验结果如图2所示。

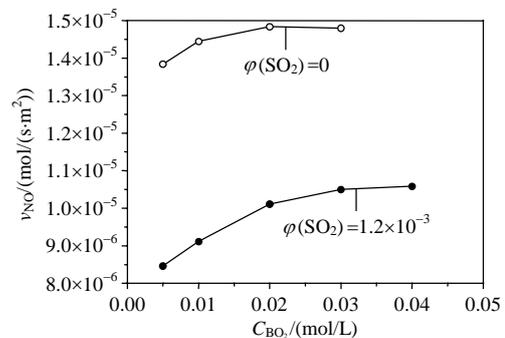


图2 乙二胺合钴浓度对NO吸收速率的影响
Fig. 2 Effect of concentration of $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ on NO absorption rate

由图2可知,气相中 SO_2 的存在对NO吸收速率的影响很大,气相中存在 SO_2 时乙二胺合钴浓度对NO吸收速率的影响比气相中无 SO_2 时影响大。气相中无 SO_2 时,当乙二胺合钴溶液的浓度由 0.005 mol/L 提高到 0.03 mol/L 时,NO的吸收速率由 $1.38 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$;气相中存在 SO_2 时,当乙二胺合钴溶液的浓度由 0.005 mol/L 提高到 0.03 mol/L 时,NO的吸收速率由 $8.46 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。

同时吸收NO和 SO_2 的反应机理十分复杂,由于 SO_2 在水中的溶解度是NO的1000多倍,在强碱溶液中 SO_2 的溶解度更大,因此溶液中亚硫酸根离子的浓度较高,根据软硬酸碱规则,亚硫酸根离子作为配体与NO竞争吸附,由反应(2)可知气相中 SO_2 的存在消耗大量的乙二胺合钴离子,因此与NO络合的乙二胺合钴离子的浓度相对减少,NO的络合速度减慢;此外,溶液中大量络合态亚硫酸根离子消耗反应(3)形成的双桥式双核络合物的速度远大于络合态NO与双核络合物的反应速度,随着溶液中双核络合物的减少,NO的催化氧化速率减小;因此气相中 SO_2 的存在不利于NO的吸收。随着双核络合物的不断消耗,反应(3)不断向右移动,消耗二价乙二胺合钴离子的速度加快,因此气相中存在 SO_2 时乙二胺合钴浓度的增加对NO吸收速率较气相中无 SO_2 时的影响大。

3.2 气相中不同氧含量对NO吸收速率的影响

常压条件下,NO气体的进口体积分数为 6.16×10^{-4} , SO_2 体积分数为 1.2×10^{-3} ,液相搅拌速度为 200 r/min ,气相搅拌速度为 300 r/min ,液体体积为 200 mL ,气液接触面积为 28.6 cm^2 ,反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,pH值为12.3,乙二胺合钴溶液的初始浓度 c_{BO}^* 分别为 0.005 和 0.03 mol/L 时,考察了双搅拌反应器中氧含量分别为1.34%、2.93%、4.94%和7.82%时,氧气对NO吸收速率的影响,并与气相中无 SO_2 时的实验结果进行对比,实验结果如图3所示。

由图3可知,当NO的进口浓度一定时,NO的吸收速率随氧含量的增加而增加,气相中存在 SO_2 时,氧含量对NO吸收速率的影响显著。当乙二胺合钴溶液的浓度为 0.005 mol/L 时,气相中氧含量由1.34%增加到7.82%时,气相中无 SO_2 时,NO的吸收速率由 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$;气相中存在 SO_2 时,NO的吸收速率由 $4.56 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。

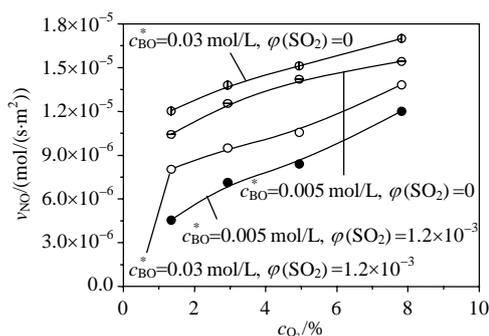


图3 气相中不同氧浓度对NO吸收速率的影响

Fig. 3 Effect of oxygen concentration on NO absorption rate

原因是乙二胺合钴溶液具有较高的NO吸收速率,关键在于烟气中氧气的存在,如果气相中无氧时,NO的吸收只是由于NO与 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 之间的络合,因此NO的吸收速率较低;当气相中含有氧气时,由反应(3)可知, $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 与氧气络合形成双桥式过氧络合物,该络合物能将络合态的NO氧化为 NO_2 ,即发生反应(4),同时再生出具有活性的 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$, NO_2 与氢氧根反应生成硝酸根和亚硝酸根,由于络合态的NO不断被消耗,从而使得反应(1)不断向右移动,NO的吸收速率不断增加;当气相中的氧含量增加时,反应(3)向右移动,双桥式过氧络合物生成增多,反应(4)加快,络合态NO不断被消耗,反应(1)向右移动,因此NO的吸收速率增大。

在同时吸收NO和 SO_2 的过程中,氧的络合吸收是控制步骤,由于溶液中亚硫酸根的存在,加速了双核络合物的消耗,从而使得NO的催化氧化速率减小,当气相中氧含量增加时,过氧化物的生成速率增大,与NO反应的过氧化物的量相对增加,NO的氧化速率增大,因此NO的吸收速率随氧含量的增加而增加。

3.3 NO气相浓度对NO吸收速率的影响

气相中氧含量为5%, SO_2 体积分数为 1.2×10^{-3} ,液相搅拌速度为 200 r/min ,气相搅拌速度为 300 r/min ,液体体积为 200 mL ,气液接触面积为 28.6 cm^2 ,pH值为12.3,乙二胺合钴溶液的初始浓度分别为 0.005 和 0.03 mol/L ,反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,改变气相中NO的浓度,考察不同的NO气相浓度 c_{NO} 对NO吸收速率的影响,并与气相中无 SO_2 时的实验结果进行对比,实验结果如图4所示。

由图4可知,NO的吸收速率随气相中NO浓度的增加而增大,当乙二胺合钴溶液的浓度为 0.005 mol/L 时,气相中NO的体积分数由 2.26×10^{-4} 增加到 7.19×10^{-4} 时,气相中无 SO_2 时,NO的吸

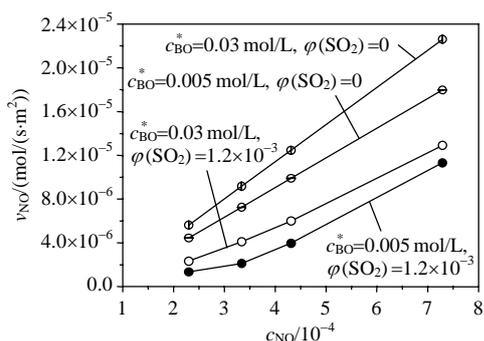


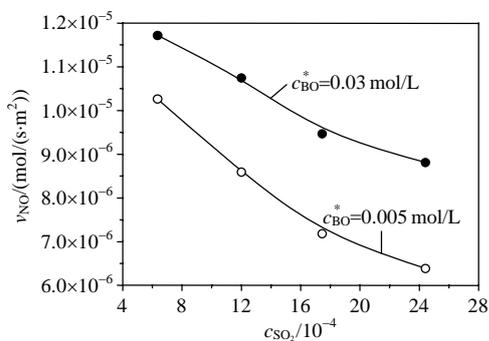
图 4 NO 的气相浓度对 NO 吸收速率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of NO on NO absorption rate

收速率由 $4.45 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$; 气相中存在 SO_2 时, NO 的吸收速率由 $1.36 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。随着气相中 NO 浓度的增加, 反应式(1)向右移动, NO 的络合速率增加, 同时, 随着络合态 NO 浓度的增大, 其同亚硫酸根离子的竞争能力增强, 即被过氧化物氧化的速率增大, NO 的催化氧化速率增大, 因此, 随着气相中 NO 浓度的增加, NO 的吸收速率不断增大。

3.4 SO_2 气相浓度对 NO 吸收速率的影响

常压条件下, NO 气体的进口体积分数为 6.44×10^{-4} , 气相中氧含量为 5%, 液相搅拌速度为 200 r/min, 气相搅拌速度为 300 r/min, 液体体积为 200 mL, 气液接触面积为 28.6 cm^2 , pH 值为 11.9, 乙二胺合钴溶液的初始浓度分别为 0.005 和 0.03 mol/L 时, 反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 气相中 SO_2 的体积分数分别为 6.35×10^{-4} , 1.2×10^{-3} , 1.744×10^{-3} 和 2.441×10^{-3} 时, 考察不同的 SO_2 气相浓度 c_{SO_2} 对 NO 吸收速率的影响, 实验结果如图 5 所示。

图 5 SO_2 的气相浓度对 NO 吸收速率的影响Fig. 5 Effect of concentration of SO_2 on NO absorption rate

由图 5 可见, 随着气相中 SO_2 浓度的增加, NO 的吸收速率不断下降。当乙二胺合钴溶液的浓度为 0.03 mol/L 时, 气相中 SO_2 的浓度由 6.35×10^{-4} 增加

到 2.441×10^{-3} 时, NO 的吸收速率由 $1.17 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 降为 $8.81 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。主要是由于 SO_2 在碱性溶液中的溶解度远大于 NO 的溶解度, SO_2 与氢氧根生成的亚硫酸根离子作为配体与 NO 竞争络合, 消耗大量的乙二胺合钴离子, 不利于 NO 的络合吸收; 随着气相中 SO_2 浓度的增加, 亚硫酸根离子的竞争能力增强, 反应(2)右移, 同时, 亚硫酸根离子消耗过氧化物的速度增大, NO 的络合速率和催化氧化速率均受到制约, 因此 NO 的吸收速率随 SO_2 浓度的增大而减少。

3.5 温度对 NO 吸收速率的影响

常压条件下, NO 气体的进口体积分数为 6.35×10^{-4} , SO_2 体积分数为 1.2×10^{-3} , 液相搅拌速度为 200 r/min, 气相搅拌速度为 300 r/min, 液体体积为 200 mL, 气液接触面积为 28.6 cm^2 , pH 值为 12.2, 乙二胺合钴溶液的初始浓度分别为 0.005 和 0.03 mol/L 时, 考察了双搅拌反应器中不同温度对 NO 吸收速率的影响, 并与气相中无 SO_2 时的实验结果进行对比, 实验结果如图 6 所示。

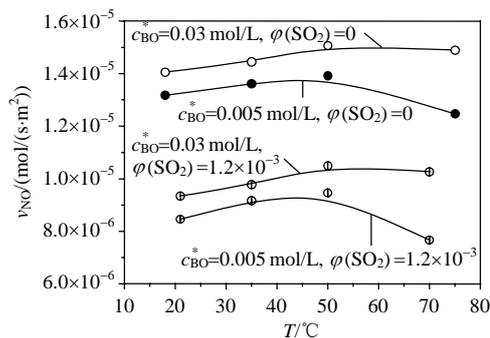


图 6 温度对 NO 吸收速率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on NO absorption rate

由图 6 可知, 气相中存在 SO_2 时, 温度对 NO 吸收速率的影响显著。当乙二胺合钴溶液的浓度为 0.005 mol/L 时, NO 的吸收速率随温度的升高先上升后降低。当温度低于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着温度的升高, NO 的吸收速率逐渐增大; 当气相中不存在 SO_2 时, 温度从 $18 \text{ }^\circ\text{C}$ 升为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, NO 的吸收速率由 $1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.39 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$; 温度从 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 升为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$, NO 的吸收速率由 $1.39 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 降为 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。当气相中存在 SO_2 时, 温度从 $21 \text{ }^\circ\text{C}$ 升为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, NO 的吸收速率由 $8.46 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $9.46 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$; 温度从 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 升为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, NO 的吸收速率由 $9.46 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 降为 $7.67 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。原因在于, 温度升高, NO 的催化氧化速率加快, 此外, 乙二胺合

钴离子络合NO的反应为放热反应,因此升高温度不利于NO的络合。当温度低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,温度对化学反应的有利影响大于其对络合吸收的不利影响,因此NO的吸收速率随温度的升高而增大;当温度超过 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,温度对化学反应的有利影响小于其对络合吸收的不利影响,因此NO的吸收速率随温度升高而降低。 SO_2 存在时温度对NO吸收速率影响显著的另一个原因是温度对气体溶解度的影响较大,当温度从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,NO的溶解度从 $0.00617\text{ gNO}/100\text{ gH}_2\text{O}$ 降为 $0.00376\text{ gNO}/100\text{ gH}_2\text{O}$,降低了39%,而 SO_2 的溶解度从 $11.29\text{ gSO}_2/100\text{ gH}_2\text{O}$ 降为 $4.5\text{ gSO}_2/100\text{ gH}_2\text{O}$,降低了60%,因此当温度低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度的升高,气相中存在 SO_2 时,NO吸收速率的增加较气相中无 SO_2 时显著。

3.6 溶液pH值对NO吸收速率的影响

气相中NO的进口体积分数为 6.3×10^{-4} ,气相中氧含量为5%, SO_2 体积分数为 1.2×10^{-3} ,液相搅拌速度为 $200\text{ r}/\text{min}$,气相搅拌速度为 $300\text{ r}/\text{min}$,液体体积为 200 mL ,气液接触面积为 28.6 cm^2 ,乙二胺合钴溶液的初始浓度分别为 0.005 和 0.03 mol/L ,反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,考察不同的pH值对NO吸收速率的影响,并与气相中无 SO_2 时的实验结果进行对比,实验结果如图7所示。

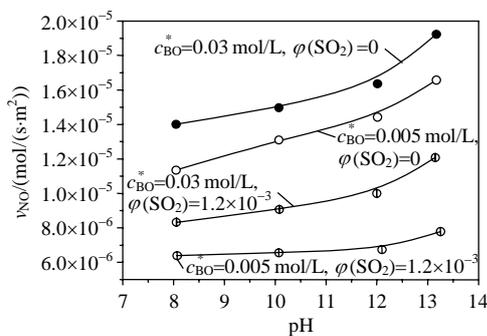


图7 溶液pH值对NO吸收速率的影响

Fig. 7 Effect of solution pH on NO absorption rate

由图7可见,在一定的pH值范围内,NO的吸收速率随溶液pH值的增加而增大。当乙二胺合钴溶液的浓度为 0.03 mol/L 时,溶液pH值由8增加到13.17,气相中无 SO_2 时,NO的吸收速率由 $1.14\times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.66\times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,当气相中存在 SO_2 时,NO的吸收速率由 $8.33\times 10^{-6}\text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 提高为 $1.21\times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。pH值是影响NO吸收速率的主要因素,pH值对NO吸收速率的影响主要表现在以下3个方面:1)乙二胺合钴

溶液络合氧气的速率随溶液pH值的升高而增大,根据前述反应机理可知,NO的吸收速率随着 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 与氧气络合速率的增加而增大;2)必须在较强的碱性溶液中,反应(5)才能顺利进行,即只有在较高的pH值下,氢氧根离子才能将与乙二胺合钴离子络合的 NO_2 取代下来,并将其固定为硝酸根,亚硝酸根离子,使得溶液中一直保持大量的游离 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$,从而具有较高的NO吸收速率。3)由图7可知,NO的吸收速率随溶液pH值的增大而增大,但当溶液的pH值大于12.9时,溶液中开始有红色的氢氧化钴沉淀产生,因此溶液的最佳pH值为12.9。

当气相中存在 SO_2 时,对 0.03 mol/L 的乙二胺合钴溶液来说,NO的吸收速率随溶液pH值的升高而增大;对于 0.005 mol/L 的乙二胺合钴溶液,由于亚硫酸根离子作为配体与 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 离子络合,从而导致溶液中游离 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 离子浓度降低,此时 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 离子浓度降低,对NO吸收速率的不利影响大于溶液pH值的升高对NO吸收速率的有利影响,因此,增大溶液pH值对NO吸收速率影响较小。

3.7 填料塔中同时脱除NO和SO₂的实验研究

在填料塔内考察在最佳温度和pH值条件下 SO_2 对NO脱除率的影响。NO气体的进口体积分数为 6.5×10^{-4} , SO_2 体积分数为 1.2×10^{-3} ,气相中氧含量为5%,液体体积为 500 mL ,反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,pH值为12.9,液体喷淋密度为 $5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,乙二胺合钴溶液的浓度为 0.03 mol/L ,实验结果如图8所示。

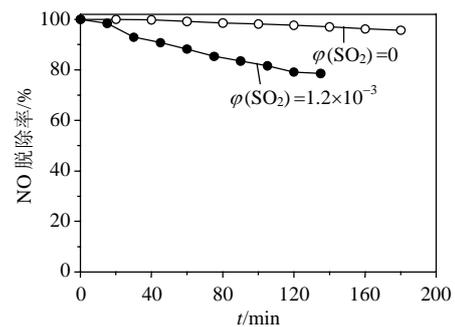


图8 填料塔中 SO_2 对NO脱除率的影响

Fig. 8 NO removal in the presence of SO_2 in a packed column

由图8可见,气相中 SO_2 的存在大大降低了NO的脱除率。气相中无 SO_2 时,反应 180 min 时,NO的脱除率为95.7%,当气相中 SO_2 体积分数为 1.2×10^{-3} 时,反应 135 min 时,NO的脱除率降为78.6%。实验过程中, SO_2 的脱除率为100%,这是由于溶液是强碱性。 SO_2 导致NO脱除率下降的主要

原因是：在强碱性溶液中存在大量亚硫酸根离子，亚硫酸根离子具有强还原性，因此溶液中亚硫酸根离子将消耗大量的过氧化物，从而导致NO的催化氧化速率下降，因此NO的脱除率降低。

4 结论

本文研究了在SO₂存在的条件下，各因素对乙二胺合钴[Co(en)₃]²⁺溶液吸收NO的影响，得到以下结论：

1) NO的吸收速率随乙二胺合钴浓度的增加而增大，气相中存在SO₂时乙二胺合钴浓度的增加对NO吸收速率的影响较气相中无SO₂时的影响大。

2) 气相中氧的存在有利于提高NO的吸收速率，NO的吸收速率随氧含量的增加而增加，气相中存在SO₂时，氧含量对NO吸收速率的影响显著。

3) 溶液的pH值是影响NO吸收的主要因素，对于高浓度的乙二胺合钴溶液，在一定的pH值范围内，NO的吸收速率随溶液pH值的增加而增大；对于低浓度的乙二胺合钴溶液，溶液的pH值对NO吸收速率的影响较小。溶液的最佳pH值为12.9。

4) NO吸收的最佳温度为50℃，温度低于50℃时，NO的吸收速率随温度的升高而增大。温度高于50℃时，NO的吸收速率随温度的升高而降低。气相中存在SO₂时，温度对NO吸收速率的影响显著。

5) 气相中SO₂的存在不利于NO的吸收，NO的吸收速率随气相中SO₂浓度的增加而减小。气相中SO₂的存在大大降低了NO的脱除率。

参考文献

- [1] Adewuyi Y G, Owusu S O. Aqueous absorption and oxidation of nitric oxide with oxone for the treatment of tail gases[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(17): 4084-4100.
- [2] Brogren C, Karlsson H T, Bjerle I. Absorption of NO in aqueous solution of NaClO₂[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 1998, 21(1): 61-70.
- [3] 陆雅静, 熊源泉, 高鸣, 等. 尿素/三乙醇胺湿法烟气脱硫脱硝的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(5): 44-50.
Lu Yajing, Xiong Yuanquan, Gao Ming. Experimental investigation on the removal of SO₂ and NO from flue gas by aqueous solutions of urea/triethanolamine[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(5): 44-50 (in Chinese).
- [4] Pham E K, Chang S G. Removal of NO from flue gases by absorption to an iron thiocholate complex and subsequent reduction to ammonia[J]. *Nature*, 1994, 369(12): 139-141.
- [5] 雷鸣, 岑超平, 胡将军. 尿素/高锰酸钾湿法烟气脱氮的试验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(6): 16-18.
Lei Ming, Cen Chaoping, Hu Jiangju. Study on the experiment of flue gas denitrification using urea/potassium permanganate solution[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(6): 16-18(in Chinese).
- [6] Srivastava R K, Hall R E. Nitrogen oxides emission control options for coal-fired electric utility boilers[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, 55(9): 1367-1388.
- [7] 张虎, 佟会玲, 董善宁, 等. 使用添加剂调质钙基脱硫剂[J]. *化工学报*, 2006, 57(2): 385-389.
Zhang Hu, Tong Huiling, Dong Shanning. Effects of additives on preparation and use of calcium sorbent for SO₂ removal[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(2): 385-389(in Chinese).
- [8] 岑超平, 古国榜. 尿素/添加剂湿法烟气同时脱硫脱氮研究(II)-净化过程中SO₂和NO_x的吸收特性[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2004, 32(2): 14-17.
Cen Chaoping, Gu Guobang. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas by using urea/additive solution(II)-absorption characteristics of SO₂ and NO_x in cleaning process[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2004, 32(2): 14-17(in Chinese).
- [9] Zhao Yi, Sun Xiaojun, Fang Hua. Simultaneous removal of SO₂ and NO from flue gas using "Oxygen-enriched" highly reactive absorbent[J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(3): 372-382.
- [10] 张虎, 佟会玲, 王晋元, 等. 用KMnO₄调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝[J]. *化工学报*, 2007, 58(7): 1810-1815.
Zhang Hu, Tong Huiling, Wang Jinyuan. Simultaneous removal of SO₂ and NO by using calcium adsorbent with KMnO₄ as additive[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58(7): 1810-1815(in Chinese).
- [11] Jones S, Basoio. Synthetic oxygen carriers in biological systems[J]. *Chemical Reviews*, 1979, 79(2): 161-179.
- [12] Peter M, Paula B. NO Removal in continuous BioDeNO_x reactors: Fe(II)EDTA²⁻ regeneration, biomass growth and EDTA degradation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 94(3): 575-584.
- [13] Deshwal B R, Jin D S, Lee S H, et al. Removal of NO from flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 649-655.
- [14] Xu Xinhua. Removing nitric oxide from flue gas using iron citrate chelate absorption with microbial regeneration[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(8): 1628-1636.
- [15] Wang Li. Simultaneous absorption of NO and SO₂ by FeEDTA combined with Na₂SO₃ solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(3): 227-232.
- [16] Patwardhan J A, Joshi J B. Unified model for NO_x absorption in aqueous alkaline and dilute acidic solutions[J]. *AIChE Journal*, 2003, 49(11): 2728-2748.
- [17] 蒋文举. 烟气脱硫脱硝技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 421-438.
- [18] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 374-388.
- [19] 杨睿慧, 吴彦, 任志凌, 等. 电子束氨法烟气脱硫工艺[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 24(6): 245-247.
Yang Ruizhuang, Wu Yan, Ren Zhiling, et al. Study on flue gas desulfurization with electron beam[J]. *Techniques and Equipment for*

- Environmental Pollution Control, 2004, 24(6): 245-247(in Chinese).
- [20] 林赫, 高翔, 骆仲泐, 等. 直流电晕自由基簇射去除烟气中的 NO_x [J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(8): 150-155.
Lin He, Gao Xiang, Luo Zhongyang, et al. Removing NO_x from flue gas by means of radical showering induced by DC corona[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(8): 150-155(in Chinese).
- [21] 马建蓉, 黄张根, 刘振宇, 等. 再生方法对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂同时脱硫脱硝活性的影响[J]. 催化学报, 2005, 26(6): 463-469.
Ma Jianrong, Huang Zhanggen, Liu Zhenyu, et al. Effect of regeneration method on activity for simultaneous removal of SO_2 and NO_x over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst-sorbent[J]. 2005, 26(6): 463-469(in Chinese).
- [22] 赵毅, 马双忱, 李燕中, 等. 利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(3): 108-112.
Zhao Yi, Ma Shuangchen, Li Yanzhong, et al. The experimental investigation of desulfurization and denitrification from flue gas by absorbents based on fly ash[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(3): 108-112(in Chinese).
- [23] 赵毅, 马双忱, 黄建军, 等. 高活性吸收剂脱硫和脱氮实验及机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(10): 236-240.
Zhao Yi, Ma Shuangchen, Huang Jianjun, et al. Experimental study on SO_2 and NO_x removal and mechanism by highly reactive sorbent [J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(10): 236-240(in Chinese).
- [24] Macken C, Hodnett B K. Testing of the $\text{CuO Al}_2\text{O}_3$ catalyst-sorbent in extended operation for the simultaneous removal of NO_x and SO_2 from flue gases[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(10): 3868-3874.
- [25] 辛志玲, 肖文德. 一氧化氮液相络合催化氧化吸收过程的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2006.
- [26] 陈甘棠. 化学反应技术的理论和应用[J]. 石油化工, 1978, 6(12): 84-107.
Chen Gantang. Theory and application of chemical reaction technology [J]. Petrochemical Technology, 1978, 6(12): 84-107(in Chinese).
- [27] Octave L, Godfrey J H. A gradientless contactor for experimental study of interphase mass transfer with/without reaction[J]. Chemical Engineering Science, 1974, 29(8): 1723-1730.



辛志玲

收稿日期: 2008-12-29。

作者简介:

辛志玲(1975—), 女, 博士, 主要从事环境污染控制与治理方面的研究, xinzhiling@126.com;

张金龙(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境工程;

张大全(1968—), 男, 教授, 研究方向为火力发电厂大气污染控制技术、水处理技术和防腐蚀化学;

肖文德(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境与化学工程。

(编辑 张媛媛)