

# 氨法烟气脱硫过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液 吸收 $\text{NO}_x$ 的特性研究

杜振<sup>1</sup>, 高翔<sup>2</sup>, 丁红蕾<sup>2</sup>, 骆仲泱<sup>2</sup>, 岑可法<sup>2</sup>

(1. 华电电力科学研究院, 浙江省 杭州市 310030;

2. 能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

## Study on $\text{NO}_x$ Absorption Into $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ Solution in the Process of Ammonia-based Wet Flue Gas Desulfurization

DU Zhen<sup>1</sup>, GAO Xiang<sup>2</sup>, DING Honglei<sup>2</sup>, LUO Zhongyang<sup>2</sup>, CEN Kefa<sup>2</sup>

(1. Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou 310030, Zhejiang Province, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

**ABSTRACT:** In order to investigate the reaction between  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , the main absorption solution, and the gas-contained  $\text{NO}_x$  during the process of ammonia-based flue gas desulfurization and denitration for a power plant, the absorption of  $\text{NO}_x$  into  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  solution was studied in a double stirred tank reactor. The results indicate that the absorption rate of  $\text{NO}_x$  were increased with an increase of gas-and liquid-stirring or the temperature, moreover, with an increase of  $\text{O}_2$  content, the  $\text{NO}_2$  absorption rate was reduced and  $\text{NO}$  absorption rate was increased. The present of  $\text{SO}_2$  had the promoting effect on the absorption rates of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$ , therefore, it had the feasibility of simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  in the process of ammonia-based wet flue gas desulfurization (WFGD).

**KEY WORDS:** ammonia-based denitrification;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  solution;  $\text{NO}_x$ ; absorption rate

**摘要:** 为研究电厂湿式氨法烟气协同脱硫脱硝过程中的主要吸收剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液与烟气中的 $\text{NO}_x$ 之间的反应特性, 在小型双搅拌反应釜系统中, 基于双膜理论对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液与 $\text{NO}_x$ 间的气液吸收反应进行研究。实验结果表明: 随气液相搅拌速度和温度的增加, 不同 $\text{NO}_2/\text{NO}$ 之比下的 $\text{NO}_x$ 的吸收速率都相应的增加, 而随着 $\text{O}_2$ 含量的增加,  $\text{NO}_2$ 的吸收速率会不断降低,  $\text{NO}$ 的吸收速率却会不断增加, 这主要由于 $\text{O}_2$ 的存在涉及到 $\text{NO}$ 和 $\text{SO}_3^{2-}$ 的同时氧化。另外,

由于气相中 $\text{SO}_2$ 的存在对 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}$ 的吸收速率都有一定的促进作用, 因此氨法同时脱硫脱硝技术具有可行性。

**关键词:** 氨法脱硝;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液;  $\text{NO}_x$ ; 吸收速率

## 0 引言

湿法烟气脱硫技术已成为控制燃煤电站 $\text{SO}_2$ 排放的主流技术<sup>[1-2]</sup>。近年来, 湿式氨法脱硫因其投资低、脱硫效率高、过程耗水少、副产品容易利用、无二次污染、尤其适于高硫燃煤烟气脱硫, 且湿式氨法脱硫技术能够达到协同脱硫脱硝的目的等优点, 在我国日益受到人们的重视<sup>[3-5]</sup>。

湿式氨法脱硫技术中, 脱硫液主要是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 及少量的 $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ 共存的溶液, 溶液中不存在游离的 $\text{NH}_3$ <sup>[6]</sup>。脱硫过程中, 向湿式氨法脱硫系统中添加氨的目的是为了调整 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度。因此, 在湿式氨法协同脱硫脱硝过程中对 $\text{NO}_x$ 吸收起主要作用的化学物质是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , 研究 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液与 $\text{NO}_x$ 的之间吸收反应规律, 可以为湿式氨法协同脱硫脱硝过程提供理论依据。但就目前所查到的文献看, 多数涉及的是湿法单独的脱硝过程<sup>[7-11]</sup>, 而鲜有关于湿式氨法协同脱硫脱硝过程中 $\text{NO}_x$ 吸收特性方面的实验研究, 因此, 有必要对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液与 $\text{NO}_x$ 气体之间的吸收进行深入的研究。

利用双搅拌反应釜研究气液间传质与吸收反应是一种有效的方法。Newman<sup>[8]</sup>在双搅拌反应器中进行了碱性溶液吸收 $\text{NO}_x$ 的实验, 研究了各种条件下 $\text{NO}_x$ 的吸收速率, 认为亚硝酸盐和硝酸盐的形成

**基金项目:** 国家高技术研究发展计划项目(863 计划)(2009AA064101-1); 中斯(斯洛伐克)政府间科技合作项目(2009AA064101)。

Project Supported by the National High Technology Research and Development of China (863 Program) (2009AA064101); Chinese-Slovak Scientific and Technological Cooperation Program(2010DFA92020).

与  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的分压有直接联系。Chu<sup>[12]</sup>在双搅拌反应釜中进行了  $\text{NaClO}_2/\text{NaOH}$  溶液对  $\text{NO}$  的液相氧化吸收实验, 讨论了影响  $\text{NO}$  吸收速率的因素。

本文在双搅拌反应釜内对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液吸收  $\text{NO}_x$  的反应进行了实验研究, 目的在于考查二者之间的吸收反应特性。

## 1 实验方法

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液吸收  $\text{NO}_x$  的实验流程见图 1。所有实验均在一个具有水平气液交界面的双搅拌反应釜中进行。

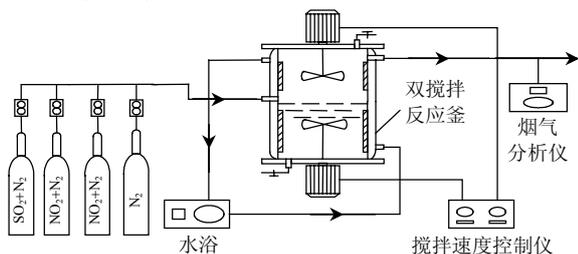


图 1 双搅拌釜试验装置简单流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

双搅拌反应釜的主体为一个夹套式不锈钢容器, 内径为 80 mm, 高为 16 mm。为使釜内液相搅拌均匀, 防止漩涡产生, 保持平液面, 在釜内壁均匀布置 4 块 8 mm 宽挡板。反应釜外部有一个夹套, 反应器夹套内通过外部恒温水浴引入预定温度的循环水以保持釜内气液两相的温度恒定, 试验温度误差为 $\pm 0.5$  °C。反应器的气相和液相部分装有由 2 个独立电机驱动的四桨叶搅拌器, 可以按照实验要求以不同搅拌速率对气相和液相分别进行搅拌。

实验中所用的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液是通过氨水吸收纯二氧化硫气体配制而成,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液浓度参照《HG/T 2784—1996 工业用亚硫酸铵》, 采用化学滴定法测定, 并用去离子水稀释至所需浓度。

实验时, 来自气体钢瓶的  $\text{N}_2$  和  $\text{NO}_x$  气体经减压阀减压后分别经质量流量计控制流量(误差为 $\pm 1\%$ ), 然后在气体混合器中混合成预定浓度后进入搅拌釜, 与一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液进行反应, 反应后气体流出搅拌釜。其中, 气体流量为 500 mL/min, 搅拌釜内 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液为 350 mL。实验进行过程中, 利用德图 350 pro 烟气分析仪(误差为 $\pm 5\%$ )对进出口气体中  $\text{NO}_x$  的体积分数进行检测。

在双搅拌反应釜中,  $\text{NO}_x$  在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液中的吸收过程涉及许多化学反应。 $\text{NO}_2$  与亚硫酸根的反应是  $\text{NO}_2$  对  $\text{SO}_3^{2-}$  的直接氧化, 不是引起  $\text{SO}_3^{2-}$  的自氧化;  $\text{NO}$  的吸收是通过  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  形成硫氮

复合物的形式进行的<sup>[13-16]</sup>。在整个反应周期过程中, 由于液相浓度远大于气相浓度, 那么液相浓度可以被假定为恒定的, 则气相吸收速率在整个吸收过程也可以被认为是恒定不变的。在吸收过程进行了 7~8 min 时, 吸收可以认为处于稳定状态, 此时反应釜进出口气体浓度由烟气分析仪测量。又根据化学反应吸收理论,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液与  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的反应可以被认为是快速不可逆反应<sup>[17]</sup>。因此实验气相组分吸收速率按式(1)<sup>[18]</sup>进行计算:

$$N_A = \frac{v_G m_0}{RTS} \left[ \frac{(p_A)_{in}}{(p_I)_{in}} - \frac{(p_A)_{out}}{(p_I)_{out}} \right] \quad (1)$$

式中:  $N_A$  为气相中 A 组分的吸收速率,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $(p_A)_{in}$ ,  $(p_A)_{out}$  分别为进、出口气相中 A 组分的分压, Pa;  $(p_I)_{in}$ ,  $(p_I)_{out}$  分别为进、出口气相中惰性组分的分压, Pa;  $S$  为反应釜内气、液相界面面积,  $\text{m}^2$ ;  $m_0$  为混合气体的摩尔流量,  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ ;  $v_G$  为气体流量,  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $T$  为温度, K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 搅拌速度对 $\text{NO}_x$ 吸收的影响

#### 2.1.1 气相搅拌速度的影响

在 0.1 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液中,  $\text{NO}_x$  入口体积分数为  $5 \times 10^{-4}$ , 温度为 30 °C 时, 研究气相搅拌速度对  $\text{NO}_x$  吸收速率的影响(如图 2)。从图 2 可以看出: 随着气相搅拌速度的增加, 对于不同  $\text{NO}_2/\text{NO}$  之比的  $\text{NO}_x$  吸收速率都逐渐增加。这是由于  $\text{NO}_x$  在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液中的吸收是受气液双膜共同控制的, 当液相搅拌速度不变时, 气相搅拌速度的增加会加大气液分界面气膜侧的传质驱动力, 从而增加气相中组分的传质吸收, 因此  $\text{NO}_x$  的吸收速率会随着气相搅拌速度增大而增加。另外, Gu<sup>[19]</sup>通过实验证实了当气相搅拌速度为  $n_G=120\sim 800 \text{ r/min}$  时, 其

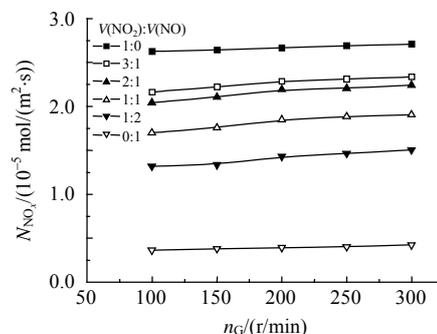


图 2 气相搅拌速度对  $\text{NO}_x$  吸收速率的影响  
Fig. 2 Effect of gas-phase stirring speed on  $\text{NO}_x$  absorption rate

气相全混数接近于1。施耀<sup>[20]</sup>通过实验研究发现当气相搅拌转速为  $n_G=200\sim 1\ 000\text{ r/min}$  时,气相为全混状态。因此为了保证实验过程中气相处于全混合状态,实验过程中气相搅拌速度取  $n_G=250\text{ r/min}$ 。

### 2.1.2 液相搅拌速度的影响

在  $0.1\text{ mol/L}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液中,  $\text{NO}_x$  入口体积分数为  $5\times 10^{-4}$ , 温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$  时, 研究液相搅拌速度对  $\text{NO}_x$  吸收速率的影响(如图3)。从图3可以看出随着液相搅拌速度的增加, 对于不同  $\text{NO}_2/\text{NO}$  之比的  $\text{NO}_x$  吸收速率都逐渐增加。这是由于  $\text{NO}_x$  在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液中的吸收是受气液双膜共同控制的, 当气相搅拌速度不变时, 液相搅拌速度的增加会加大气液分界面液膜侧的传质驱动力, 从而增加液相中组分的传质扩散, 因此  $\text{NO}_x$  的吸收速率会随着液相搅拌速度的增大而增加。另外, Gu<sup>[19]</sup>通过实验证实了当液相搅拌速度为  $n_L=100\sim 187\text{ r/min}$  时, 其液相全混数接近于1。施耀<sup>[20]</sup>通过实验研究发现当气相搅拌转速为  $n_L=20\sim 130\text{ r/min}$  时, 液相为全混状态。因此为了保证实验过程中气相处于全混合状态, 实验过程中气相搅拌速度取  $n_L=120\text{ r/min}$ 。

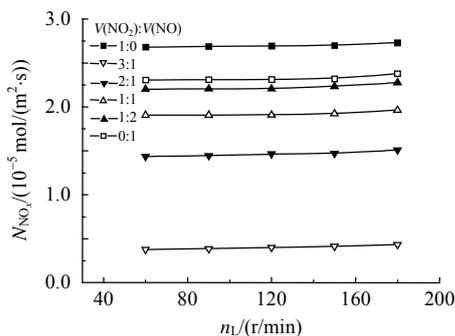


图3 液相搅拌速度对  $\text{NO}_x$  吸收速率的影响

Fig. 3 Effect of gas-phase stirring speed on  $\text{NO}_x$  absorption rate

### 2.2 温度对 $\text{NO}_x$ 吸收的影响

图4是在实验条件为进口混合气体流量为  $500\text{ mL/min}$ 、液相  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  浓度为  $0.1\text{ mol/L}$  时,

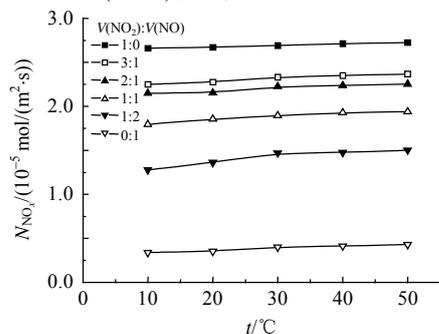


图4 温度对  $\text{NO}_x$  吸收速率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on  $\text{NO}_x$  absorption rate

对  $\text{NO}_x$  体积分数为  $5\times 10^{-4}$  的气体进行实验所得的曲线。

从图4中结果看, 在  $\text{NO}_2/\text{NO}$  之比分别为 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 和 0:1 时, 当温度从  $10\text{ }^\circ\text{C}$  上升到  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{NO}_x$  的吸收速率分别由  $2.66\times 10^{-5}$ ,  $2.25\times 10^{-5}$ ,  $2.15\times 10^{-5}$ ,  $1.8\times 10^{-5}$ ,  $1.28\times 10^{-5}$ , 和  $0.34\times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  上升到  $2.73\times 10^{-5}$ ,  $2.37\times 10^{-5}$ ,  $2.25\times 10^{-5}$ ,  $1.94\times 10^{-5}$ ,  $1.50\times 10^{-5}$  和  $0.43\times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ , 即  $\text{NO}_x$  的吸收速率随温度的升高而增加。由 Wilke and Chang<sup>[21]</sup>等式可以看到  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的扩散能力是随温度的升高而增强的, 而又由于  $\text{NO}_x$  在水中的溶解度随温度的升高而降低, 因此综合了扩散与溶解、以气相传质阻力表示的总体传质系数是随温度的升高而增大的。此外, 温度的升高也会增加分子的能量而使得有利于反应进行的活化分子数增加, 也会使分子运动的速度增加, 这些因素也会加快反应的进行。同时从图中可以看出温度对  $\text{NO}_x$  总吸收速率的影响并不是很明显, 因此实验过程中吸收温度取  $t=30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 $\text{SO}_2$ 对 $\text{NO}_x$ 吸收的影响

#### 2.3.1 $\text{SO}_2$ 对 $\text{NO}_2$ 吸收的影响

气相中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  同时存在,  $\text{NO}_x$  的吸收会受到  $\text{SO}_2$  的影响。因此文章对  $\text{SO}_2$  的影响进行了实验研究。在  $0.1\text{ mol/L}$  的亚硫酸氨溶液中, 在进口气体流量为  $500\text{ mL/min}$ ,  $\text{SO}_2$  体积分数为 0,  $10^{-3}$  和  $2\times 10^{-3}$  时, 反应温度在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  情况下, 考察了  $\text{NO}_2$  的吸收速率随气相中  $\text{NO}_2$  入口体积分数的变化规律(见图5)。

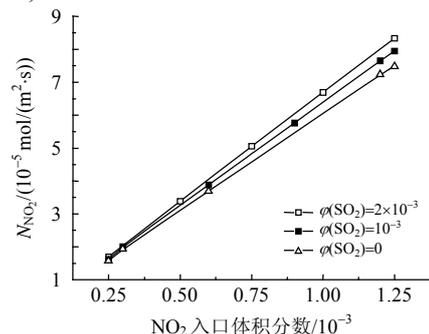
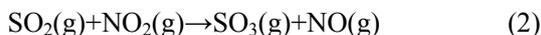


图5  $\text{SO}_2$  存在对  $\text{NO}_2$  吸收速率的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{SO}_2$  on  $\text{NO}_2$  absorption rate

从图中可以看出在  $\text{SO}_2$  体积分数为 0,  $10^{-3}$  和  $2\times 10^{-3}$  时,  $\text{NO}_2$  在亚硫酸氨溶液中的吸收速率随  $\text{NO}_2$  入口气相体积分数的增加而不断增加。在其他工艺条件不变的情况下,  $\text{NO}_2$  的吸收速率与  $\text{NO}_2$  入口体积分数关系近似呈线性关系。气相中  $\text{SO}_2$  的存在对  $\text{NO}_2$  吸收速率有一定的影响, 且入口气相中

$\text{SO}_2$  体积分数增大,  $\text{SO}_2$  对  $\text{NO}_2$  吸收速率的影响也略微增加。这是因为当  $\text{SO}_2$  存在时, 由反应式(2)<sup>[16]</sup>可以看出在气相中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  能够反应生成  $\text{NO}$ , 从而减少了气相中  $\text{NO}_2$  的体积分数, 间接的增加  $\text{NO}_2$  的吸收速率。



为了进一步证明上述结论, 由图 6 可以看出在  $\text{SO}_2$  存在时,  $\text{NO}$  生成量随入口  $\text{NO}_2$  体积分数的增加而增加, 且定量  $\text{SO}_2$  体积分数的增加有利于  $\text{NO}_2$  生成  $\text{NO}$ , 因此定量  $\text{SO}_2$  存在时,  $\text{NO}_2$  在亚硫酸氨溶液中吸收速率增加。

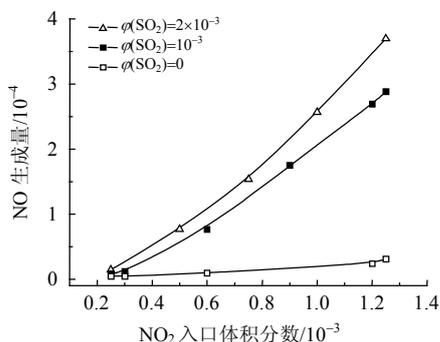


图 6  $\text{SO}_2$  存在时对  $\text{NO}$  生成量的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{SO}_2$  on the outlet concentration of  $\text{NO}$

同时又由图 7 可知, 随着  $\text{SO}_2$  体积分数的增加,  $\text{NO}_2(10^{-3}, 2 \times 10^{-3})$  生成  $\text{NO}$  的量不断增加, 这也从另一个方面证明了反应式(2)的存在, 从而说明  $\text{SO}_2$  的存在在一定程度上使  $\text{NO}_2$  在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液中的吸收速率增加。

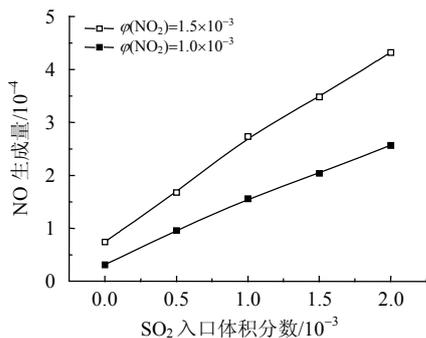


图 7 不同体积分数  $\text{SO}_2$  对  $\text{NO}$  生成量的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration  $\text{SO}_2$  on the outlet concentration of  $\text{NO}$

### 2.3.2 $\text{SO}_2$ 对 $\text{NO}$ 吸收的影响

在  $0.1 \text{ mol/L}$  的亚硫酸氨溶液中, 在进口气体流量为  $500 \text{ mL/min}$ 、 $\text{SO}_2$  体积分数为  $0, 10^{-3}$  和  $5 \times 10^{-4}$  时, 反应温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  情况下, 考察了在定量  $\text{SO}_2$  存在的情况下,  $\text{NO}$  的吸收速率随气相中  $\text{NO}$  入口体积分数的变化规律(见图 8)。

从图 8 可以看出, 在  $\text{SO}_2$  体积分数分别为  $0,$

$10^{-3}$  和  $5 \times 10^{-4}$  时,  $\text{NO}$  在亚硫酸氨溶液中的吸收速率随  $\text{NO}$  入口气相体积分数的增加而不断增加。在其他工艺条件不变的情况下,  $\text{NO}$  的吸收速率与  $\text{NO}$  入口体积分数为非线性关系。又由图 9 可以看出  $\text{NO}$  的吸收速率随  $\text{SO}_2$  入口体积分数的增加而增加, 每  $1 \text{ mol}$  的  $\text{SO}_2$  与  $1 \text{ mol}$  的  $\text{SO}_3^{2-}$  反应能够生成  $2 \text{ mol}$  的  $\text{HSO}_3^-$ , 且  $\text{HSO}_3^-$  也能够与  $\text{NO}$  进一步反应, 从而增加了液相可与  $\text{NO}$  反应的组分量, 进而增加  $\text{NO}$  的吸收速率。

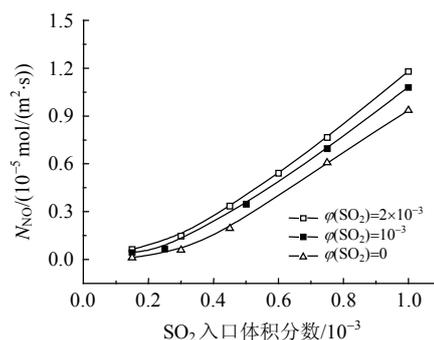


图 8  $\text{SO}_2$  存在对  $\text{NO}$  吸收速率的影响

Fig. 8 Effect of  $\text{SO}_2$  on  $\text{NO}$  absorption rate

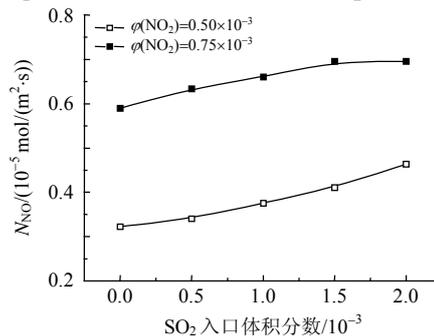


图 9 不同体积分数  $\text{SO}_2$  对  $\text{NO}$  吸收速率的影响

Fig. 9 Effect of initial concentration  $\text{SO}_2$  on  $\text{NO}$  absorption rate

### 2.3.3 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}$ 共存时 $\text{SO}_2$ 对 $\text{NO}_x$ 吸收的影响

为了研究  $\text{SO}_2$  的存在对  $\text{NO}_x$  吸收效果的影响, 在进口气体流量为  $500 \text{ mL/min}$ 、 $\text{NO}_x$  体积分数为  $5 \times 10^{-4}$  时,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液的体积分数为  $0.1 \text{ mol/L}$  时, 在反应温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  情况下, 考察  $\text{SO}_2$  体积分数分别为  $5 \times 10^{-4}, 10^{-3}$  和  $1.5 \times 10^{-3}$  时,  $\text{NO}_x$  的吸收速率随气相中  $\text{NO}_x$  组分变化的变化规律(见图 10)。

如图 10 所示,  $\text{NO}_x$  吸收速率随  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  之比的增加而不断增加, 但  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  之比与  $\text{NO}_x$  吸收速率呈非线性增加关系。同时, 可以看出随着初始  $\text{SO}_2$  体积分数的增加,  $\text{NO}_x$  在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液中的吸收速率也相应增加, 而且  $\text{SO}_2$  体积分数对  $\text{NO}_x$  吸收的影响随  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  之比的增大而增大。这主要是由于初始  $\text{SO}_2$  体积分数对  $\text{NO}_2$  吸收的影响大于其对  $\text{NO}$  吸

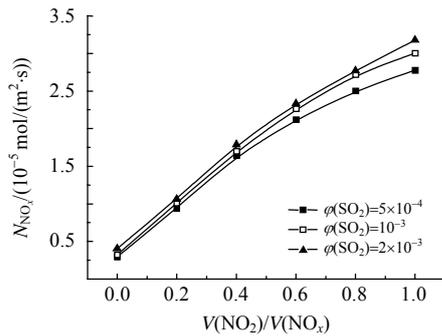


图10 SO<sub>2</sub>存在对NO<sub>x</sub>吸收速率的影响  
Fig. 10 Effect of SO<sub>2</sub> on NO<sub>x</sub> absorption rate

收的影响。

## 2.4 O<sub>2</sub>含量对NO<sub>x</sub>吸收的影响

### 2.4.1 O<sub>2</sub>含量对NO吸收的影响

为了研究O<sub>2</sub>含量对NO吸收效果的影响,在进口气体流量为500 mL/min、NO体积分数为 $5 \times 10^{-4}$ 时,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液的浓度为0.1 mol/L时,在反应温度30℃情况下,考察当O<sub>2</sub>浓度分别为0%,2.5%,5%,10%和15%时,NO的吸收速率随气相中O<sub>2</sub>含量的变化规律(见图11)。

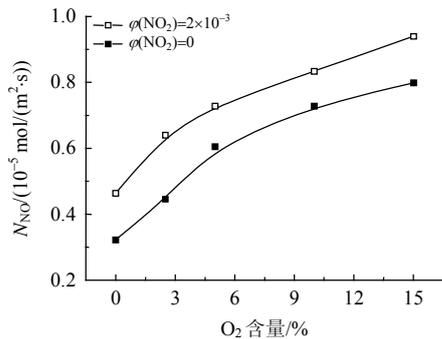
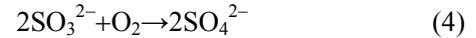


图11 O<sub>2</sub>含量对NO吸收速率的影响  
Fig. 11 Effect of concentration O<sub>2</sub> on NO absorption rate

从图中可以看出,NO吸收速率随O<sub>2</sub>含量的增加而增加,当SO<sub>2</sub>体积分数为0时,随着O<sub>2</sub>含量由0%增加到15%,NO的吸收速率由 $0.32 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s)升高到 $0.80 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s),增加了 $0.48 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s);而当SO<sub>2</sub>体积分数为 $2 \times 10^{-3}$ 时,NO<sub>2</sub>的吸收速率会由 $0.46 \times 10^{-5}$ 升高到 $0.94 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s),增高了 $0.48 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s)。这主要是由于O<sub>2</sub>含量的增加有利于反应式(3)的进行,将NO转化为水溶性较高的NO<sub>2</sub>,从而增加NO的吸收速率;此外由反应式(4)可以看出O<sub>2</sub>含量的增加会引起SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>氧化的加强,这将不利于NO吸收速率的增加。因此综上所述,O<sub>2</sub>对NO的氧化效果要大于其对SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的氧化作用,总的影响是有利于NO吸收速率的增加。同时可以看出,在气相中SO<sub>2</sub>体积分

数分别为0和 $2 \times 10^{-3}$ 时,O<sub>2</sub>含量对NO吸收速率的影响效果基本不变。



### 2.4.2 O<sub>2</sub>含量对NO<sub>2</sub>吸收的影响

为了研究O<sub>2</sub>含量对NO<sub>2</sub>吸收效果的影响,在进口气体流量为500 mL/min、NO<sub>2</sub>体积分数为 $10^{-3}$ 时,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液的浓度为0.1 mol/L时,在反应温度为30℃情况下,考察当O<sub>2</sub>浓度分别为0%,2.5%,5%,10%和15%时,NO<sub>2</sub>的吸收速率随气相中O<sub>2</sub>含量的变化规律(见图12)。

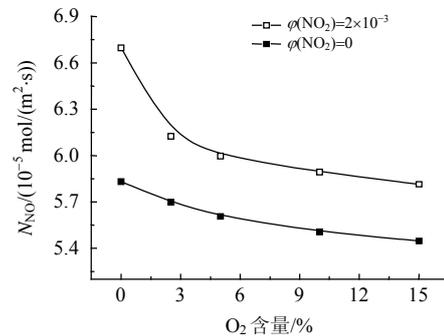


图12 O<sub>2</sub>含量对NO<sub>2</sub>吸收速率的影响  
Fig. 12 Effect of concentration O<sub>2</sub> on NO<sub>2</sub> absorption rate

从图12可知,NO<sub>2</sub>吸收速率随O<sub>2</sub>含量的增加而降低,当SO<sub>2</sub>体积分数为0时,随着O<sub>2</sub>含量由0%增加到15%,NO<sub>2</sub>的吸收速率由 $5.83 \times 10^{-5}$ 下降到 $5.45 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s),降低了 $0.38 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s);而当SO<sub>2</sub>体积分数为 $2 \times 10^{-3}$ 时,NO<sub>2</sub>的吸收速率会由 $6.70 \times 10^{-5}$ 降到 $5.81 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s),降低了 $0.89 \times 10^{-5}$  mol/(m<sup>2</sup>·s)。这主要是由于O<sub>2</sub>含量的增加有利于反应(4)的进行,从而使液相中与NO<sub>2</sub>反应的SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的量减少,不利于NO<sub>2</sub>的吸收,导致NO<sub>2</sub>吸收速率随O<sub>2</sub>含量的增加而下降。同时可以看出SO<sub>2</sub>存在时,O<sub>2</sub>含量对NO<sub>2</sub>吸收的影响较大。这是因为当SO<sub>2</sub>存在时,由反应(2)可知,SO<sub>2</sub>与NO<sub>2</sub>反应生成NO,而当O<sub>2</sub>含量增加时,NO会再次氧化生成NO<sub>2</sub>,从而进一步减少NO<sub>2</sub>的吸收,所以SO<sub>2</sub>存在时NO<sub>2</sub>吸收速率随O<sub>2</sub>含量增加而下降的幅度较大。

## 3 结论

1) 随气液相搅拌速度的增加,不同NO<sub>2</sub>/NO之比下的NO<sub>x</sub>的吸收速率都相应的增加。为了保证反应釜内气液相处于全混合状态,实验的气相搅拌速度取250 r/min,液相搅拌速度取120 r/min。

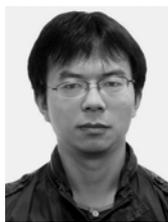
2) 温度的增加有利于提高  $\text{NO}_x$  的吸收速率。

3) 气相中  $\text{SO}_2$  的存在对  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的吸收都有一定的促进作用, 这也间接的说明氨法同时脱硫脱硝技术具有可行性。

4) 由随着  $\text{O}_2$  含量的增加,  $\text{NO}_2$  的吸收速率会不断降低,  $\text{NO}$  的吸收速率却会不断增加, 这主要由于  $\text{O}_2$  含量的增加对  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化效果加强, 且  $\text{O}_2$  对  $\text{NO}$  影响效果大于其对  $\text{SO}_3^{2-}$  的影响。

## 参考文献

- [1] 任如山, 黄学敏, 石发恩, 等. 湿法烟气脱硫技术研究进展[J]. 工业安全与环保, 2010, 36(6): 14-15.  
Ren Rushan, Huang Xuemin, Shi Faen, et al. The research of wet flue gas desulfurization technology[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2010, 36(6): 14-15(in Chinese).
- [2] 辛志玲, 张金龙, 张大全, 等. 高效液相吸收剂同时脱硫脱硝的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 76-82.  
Xin Zhiling, Zhang Jinlong, Zhang Daquan, et al. Experimental Study on the Simultaneous Removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  by High Efficiency Liquid Absorbent[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 76-82(in Chinese).
- [3] 颜金培, 杨林军, 鲍静静, 等. 氨法脱硫过程烟气中细颗粒物的变化特性[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(5): 21-26.  
Yan Jinpei, Yang Linjun, Bao Jingjing, et al. Impact Property on Fine Particles From Coal Combustion in Ammonia Flue Gas Desulfurization Process[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(5): 21-26(in Chinese).
- [4] Srivastava R K, Jozewicz W, Singer C.  $\text{SO}_2$  scrubbing technologies: A review[J]. Environmental Progress, 2001, 20(4): 219-227.
- [5] Gao X, Ding H L, Wu Z L, et al. Analysis on leaching characteristics of iron in coal fly ash under ammonia-based wet flue gas desulfurization (WFGD) conditions[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(12): 5916-5919.
- [6] Gao X, Ding H L, Du Z, et al. Gas-liquid absorption reaction between  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  solution and  $\text{SO}_2$  for ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. Applied Energy, 2010, 87(5): 2647-2651.
- [7] Aoki M, Tanaka H, Komiyama H, et al. Simultaneous absorption of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  into alkaline-solutions[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1982, 15(5): 362-367.
- [8] Newman B L, Carta G. Mass-transfer in the absorption of nitrogen-oxides in alkaline-solutions[J]. Aiche Journal, 1988, 34(7): 1190-1199.
- [9] de Paiva J L, Kachan G C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(7): 941-948.
- [10] Komiyama H, Inoue H. Absorption of nitrogen-oxides into water [J]. Chemical Engineering Science, 1980, 35(1-2): 154-161.
- [11] Pradhan M P, Joshi J B. Absorption of  $\text{NO}_x$  gases in aqueous  $\text{NaOH}$  solutions: selectivity and optimization[J]. Aiche Journal, 1999, 45(1): 38-50.
- [12] Chu H, Chien T W, Twu B W. The absorption kinetics of  $\text{NO}$  in  $\text{NaClO}_2/\text{NaOH}$  solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 84(2-3): 241-252.
- [13] Clifton C L, Altstein N, Huie R E. Rate-constant for the reaction of  $\text{NO}_2$  with sulfur(IV) over the pH range 5. 3-13[J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22(5): 586-589.
- [14] Littlejohn D, Wang Y Z, Chang S G. Oxidation of aqueous sulfite ion by nitrogen-dioxide[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(10): 2162-2167.
- [15] Shen C H, Rochelle G T. Nitrogen dioxide absorption and sulfite oxidation in aqueous sulfite[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(13): 1994-2003.
- [16] Siddiqi M A, Petersen J, Lucas K. A study of the effect of nitrogen dioxide on the absorption of sulfur dioxide in wet flue gas cleaning processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(9): 2116-2127.
- [17] Danckwerts P V, Gas-Liquid Reactions[M]. New York: McGraw-Hill, 1970: 236-237.
- [18] Levenspi O, Godfrey J H. Gradientless contactor for experimental study of interphase mass-transfer with-without reaction[J]. Chemical Engineering Science, 1974, 29(8): 1723-1730.
- [19] Gu Y X. The chemical absorption process in the disposal of nitric oxide[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1986.
- [20] 施耀. 利用工业废料在旋流板塔内烟气脱硫的基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1991.  
Shi Yao. Flue Gas Desulfurization with industrial wastes in rotating-stream tray scrubber[M]. Hangzhou: Zhejiang University, 1991(in Chinese).
- [21] Wilke C R, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions[J]. Aiche Journal, 1955, 1(2): 264-270.



杜振

收稿日期: 2010-11-05。

作者简介:

杜振(1985), 男, 硕士研究生, 从事湿式氨法烟气脱硫脱硝技术的研究, ado2n@163.com;

高翔(1968), 男, 教授, 博士生导师, 从事能源清洁利用、大气污染控制技术的研究、应用和产业化, 本文通讯作者, xgao@cmee.zju.edu.cn。

(责任编辑 张媛媛)