

doi :10. 3969/j. issn. 1005 - 3026. 2016. 08. 011

乙二胺合钴 - 尿素络合法脱除 NO 的实验研究

秦 勤¹,王 宁¹,孙明雪¹,刘 杰²

(1. 东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳 110819 ;2. 洛伊热工工程有限公司,天津 300192)

摘 要 :在半连续的鼓泡反应器中,对乙二胺合钴 - 尿素络合法脱除烟气中的 NO 进行实验研究. 结果表明,向尿素溶液中添加乙二胺合钴可以增大溶液中 NO₂ 的氧化度和 NO 的溶解度,使吸收液的脱硝率有较大的提高. 增大氧气浓度、Co(en)₃³⁺ 浓度、NO 进口浓度,脱硝率也随之增加. 增大尿素浓度,脱硝率增加的幅度较小. 增大烟气流量不利于 NO 的吸收. 当 pH 值为 10.4,温度在 60 ~ 70 ℃ 之间时,吸收液可以保持较高的脱硝率.

关 键 词 :烟气脱硝;湿法;乙二胺合钴;尿素;脱硝率

中图分类号: X 701 文献标志码: A 文章编号: 1005 - 3026(2016)08 - 1113 - 05

Experimental Study on Removal of NO by Using Co(en)₃³⁺ and Urea Complexation

QIN Qin¹, WANG Ning¹, SUN Ming-xue¹, LIU Jie²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. LOI Thermprocess Co., Ltd., Tianjin 300192, China. Corresponding author: QIN Qin, E-mail: qinq@smm.neu.edu.cn)

Abstract : Experiments on flue gas denitrification by using Co(en)₃³⁺ and urea complexation were performed in a semi-batch bubbling reactor. The results show that the oxidation degree of NO₂, the solubility of NO, and the removal rate of NO are increased by adding Co(en)₃³⁺ in the urea solution. The removal rate of NO increases with increasing oxygen concentration, Co(en)₃³⁺ concentration and NO inlet concentration, while the removal rate of NO increases slightly with the increase of urea concentration. Increasing gas flow is not conducive to the absorption of NO. The absorption liquid maintains the high removal rate of NO when the pH value is 10.4 and the temperature is between 60 and 70 ℃.

Key words : flue gas denitrification; wet process; Co(en)₃³⁺; urea; removal rate of NO

NO_x 的排放主要来源于燃煤锅炉、机动车和工业炉窑,其中燃煤排放的 NO_x 占总排放量 77.4% 以上^[1]. 自 2014 年 7 月 1 日起,在用燃煤锅炉 NO_x 的允许排放质量浓度为 400 mg/m³^[2],因此研究中小型燃煤锅炉 NO_x 的控制技术不容忽视.

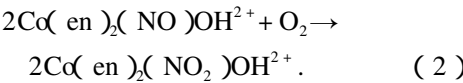
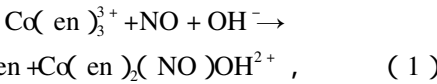
湿法脱硝技术具有设备简单、耗能少、运行费用低、适用于小排放量工业生产的特点,目前研究较多的主要有氧化吸收法、还原吸收法、络合吸收法. 氧化吸收法的脱硝率可达 95%,但氧化剂价格高、运行成本大,吸收液对设备有强腐蚀

性^[3-4]. 还原吸收法存在脱硝率低,对 NO_x 的氧化度要求较高的缺点^[5-6]. 络合吸收法主要有钴离子络合法. Long 等^[7]实验发现, NH₃ 加入量较大易导致二次污染, Co(en)₃³⁺ 等配体的高脱除率持续时间不长.

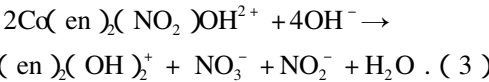
本研究将乙二胺合钴作为反应的催化剂和络合剂,尿素为还原剂,对乙二胺合钴 - 尿素络合法脱除 NO 进行了实验研究,找到影响脱硝率的主要因素及规律,以为湿法脱硝技术的理论研究提供参考,为中小型燃煤锅炉提供一种简单经济的烟气脱硝技术.

1 乙二胺合钴-尿素络合法脱硝的反应机理

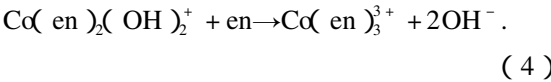
燃煤锅炉烟气中 NO_x 的 95% 是 NO ,且烟气中含氧量在 8% ~ 12% ,甚至更高. $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 溶液能与 NO 发生络合反应(en 为乙二胺)^[8] :



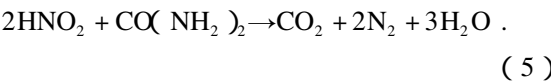
碱性溶液中 OH^- 能够取代 $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{OH}^{2+}$ 中的 NO_2^- ,生成 NO_3^- 和 NO_2^- :



乙二胺能再生 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$,实现循环利用:



该方法采用废气中 O_2 作为反应的氧化剂, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 离子作为催化剂,废气中 O_2 在吸收液中对 NO 进行催化氧化,实现吸收 NO .但反应生成的亚硝酸不易处理,而亚硝酸可以被尿素还原成无害的二氧化碳、氮气和水,达到脱除 NO 的目的,原理简化为



2 实 验

实验装置如图 1 所示.

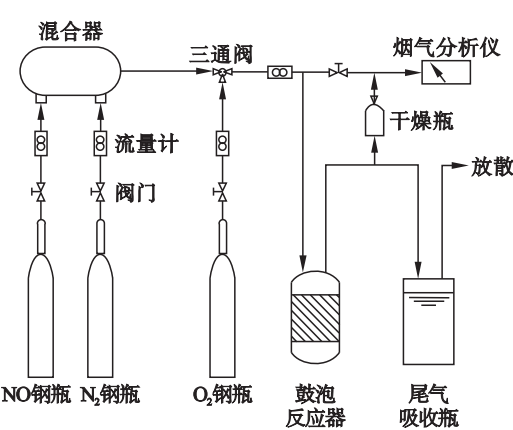


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus

将 NO , N_2 和 O_2 按照一定比例混合成模拟

烟气.实验开始后,首先将模拟烟气通入到烟气分析仪中测定其进口 NO 浓度;其次将配置好的吸收液加入到半连续鼓泡反应器中,将模拟气体通入到鼓泡反应器中进行脱硝处理;反应后的气体部分经尾气吸收瓶处理后放散,其余气体经干燥后通入到烟气分析仪中测定其出口 NO 浓度.

脱硝率 x_{NO} 的计算公式为

$$x_{\text{NO}} = \frac{\varphi(\text{NO})_{\text{in}} - \varphi(\text{NO})_{\text{out}}}{\varphi(\text{NO})_{\text{in}}} \times 100\%. \quad (6)$$

式中,下标 in 和 out 分别表示进口、出口, $\varphi(\text{NO})$ 为 NO 质量浓度,单位为 g/m^3 .

3 实验结果与分析

3.1 尿素脱硝反应时间对脱硝率的影响

单独使用尿素脱硝时的实验条件如下:将配置好的尿素浓度为 1.0 mol/L 的吸收液 100 mL 加入到鼓泡反应器中,模拟烟气的 O_2 的体积分数为 20% , NO 进口质量浓度为 $613 \text{ mg}/\text{m}^3$ 左右,模拟烟气流量为 $100 \text{ mL}/\text{min}$,反应温度为 25°C ,考察尿素脱硝的反应时间对脱硝率的影响,如图 2 所示.

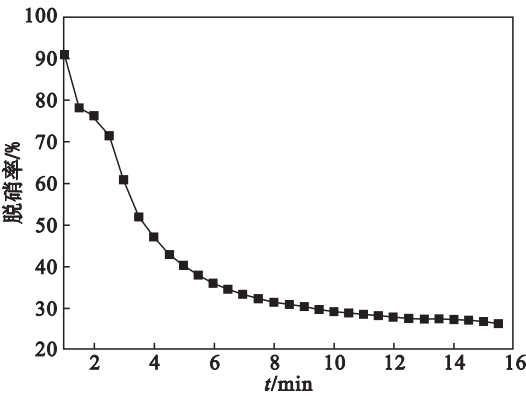


图 2 尿素脱硝反应时间对脱硝率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the removal rate of NO with urea technique

当单独使用尿素进行脱硝实验时,反应时间对脱硝率影响较大.反应开始前 2 min 内吸收液的平均脱硝率高达 85% ,之后迅速降低,并最终维持在 25% 左右;观察时间内平均脱硝率为 33.80% .尿素湿法烟气脱硝是一个伴随着物理吸收的化学吸收过程.当 NO 刚开始与吸收液接触时,气态形式的 NO 迅速地转换到液相中,因此开始阶段吸收液的脱硝率较高,随后,吸收液的解析速率增加导致气态 NO 浓度增大,因而脱硝率又下降;最终, NO 的解析速率和吸收速率达到平衡,脱硝率趋于稳定.半连续的鼓泡反应器会使尿

素浓度逐渐下降,同时引起脱硝率缓慢下降。

3.2 添加剂的筛选

NO 难溶于水,导致尿素法的脱硝率低,在尿素溶液中加入添加剂可以增大 NO 的氧化速率和液相中 NO 的浓度,从而提高脱硝率。添加剂可以使用氧化剂或络合剂,根据文献 [5, 7-8] 对比分析,选定 KMnO_4 、 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 、 H_2O_2 、 TiO_2 作为添加剂。 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ 络合吸收 NO 的能力强,但二价铁离子易被烟气中 O_2 氧化,生成的三价铁离子没有络合能力^[9],因此不适合作为添加剂。

选取添加剂 KMnO_4 、 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 、 H_2O_2 、 TiO_2 , 在 3.1 节的实验条件下,加入浓度为 10 mmol/L 的上述添加剂,各添加剂对脱硝率的影响如图 3 所示。

添加剂的加入对脱硝率的增加有明显的促进作用。考察 20 min 内吸收液的平均脱硝率,可以看出, $\text{KMnO}_4 > \text{Co}(\text{en})_3^{2+} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{TiO}_2$ 。虽然加入 KMnO_4 后的脱硝率要高于 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$,但前者会造成色度污染,反应后的溶液难处理。而加入 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 后,吸收液的脱硝率增加明显,观察时间内平均脱硝率增加了 12.51%,达到 46.31%。因为 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 溶液能与 NO 反应生成络离子,使得 NO 由气相转入液相,提高溶液中 NO 的溶

解度和 NO_2 的氧化度;在反应中 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 仅起催化作用,过量的乙二胺又可将 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 再生,实现循环利用。因此,确定 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 为尿素湿法烟气脱硝的添加剂。

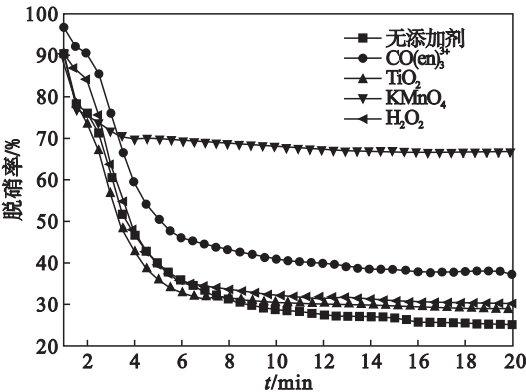


图 3 添加剂对脱硝率的影响
Fig. 3 Effect of additives on the removal rate of NO

3.3 乙二胺合钴 - 尿素络合法脱除 NO 的特性

在 3.1 节的实验条件下,加入浓度为 10 mmol/L 的 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 溶液。通过改变操作参数:氧气浓度、乙二胺合钴浓度、NO 进口浓度、尿素浓度、烟气流量、吸收液的反应温度和 pH 值,找出各因素对脱硝率的影响规律,实验结果如图 4、图 5 所示。

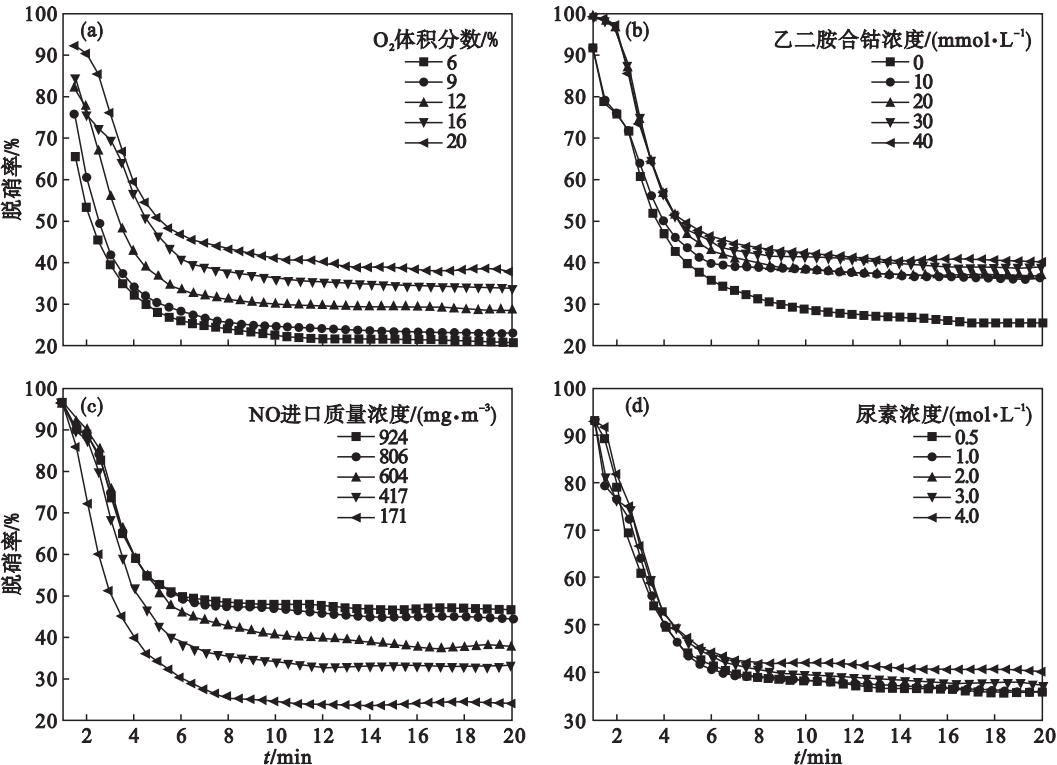


图 4 氧气体积分数、乙二胺合钴浓度、NO 进口质量浓度及尿素浓度对脱硝率的影响
Fig. 4 Effects of oxygen concentration, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ concentration, NO inlet concentration and urea concentration on the removal rate of NO

图 4a 表示氧气体积分数对脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着氧气体积分数的增大而不断增加. 当氧气体积分数从 6% 增大到 20% 时 ,观察时间内吸收液的平均脱硝率从 25. 93% 增加到 46. 31% . 因为 NO 与 Co(en)_3^{3+} 溶液反应生成的 NO 络合物 ,在溶液中易被溶于溶液中的 O_2 氧化成 NO_2 络合物 , NO_2 络合物中的 NO_2 被溶液中的 OH^- 取代生成 NO_3^- 和 NO_2^- ,在尿素的作用下 , NO_3^- 和 NO_2^- 反应生成 CO_2 , N_2 和 H_2O . 氧气浓度增大 ,有利于 NO 络合物氧化成 NO_2 络合物 ,所以脱硝率得到提高.

图 4b 表示 Co(en)_3^{3+} 浓度对脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着 Co(en)_3^{3+} 浓度的增大而增加. 当 Co(en)_3^{3+} 浓度从 0 增大到 40 mmol/L 时 ,观察时间内吸收液的平均脱硝率从 33. 80% 增加到 47. 93% . 这是因为随着吸收液中 Co(en)_3^{3+} 浓度增大 ,络合 NO 的能力增强 ,溶解的 NO 就越多 , NO_2 的氧化度也就越高 ,吸收液

的脱硝率得以提高 ;但由于 Co(en)_3^{3+} 溶液价格较贵 ,当浓度增大时 ,运行成本也会随之增加. 综合考虑 ,20 mmol/L 是较适宜的 Co(en)_3^{3+} 浓度.

图 4c 表示 NO 进口浓度对脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着 NO 进口浓度的增大而增加. 当 NO 进口质量浓度从 172 mg/m^3 增大到 924 mg/m^3 时 ,观察时间内吸收液的平均脱硝率从 30. 07% 增加到 52. 73% . 这是因为增大 NO 进口浓度 ,可以增大气液反应的传质推动力 ,加快 NO 吸收 ,因此脱硝率得到提高.

图 4d 表示尿素浓度对溶液脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着尿素浓度的增大而缓慢增加. 当尿素浓度不断增加时 ,在观察时间内吸收液的平均脱硝率从 41. 96% 仅增加到 46. 12% . 这是因为尿素浓度的增大加速了反应的正向进行 ,但尿素浓度的增大使溶液的黏度增大 ,NO 在溶液中的扩散性和溶解性降低. 综合考虑 ,0. 5 ~ 1. 0 mol/L 是反应中较适宜的尿素浓度.

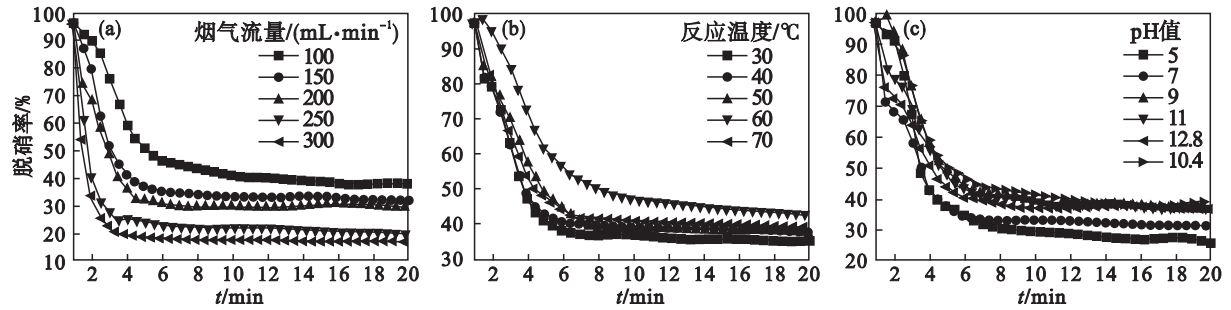


图 5 烟气流量 反应温度及 pH 值对脱硝率的影响
Fig. 5 Effects of gas flow , reaction temperature and pH value on the removal rate of NO

图 5a 表示烟气流量对脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着烟气流量的增大而不断下降. 当烟气流量从 100 mL/min 增大到 300 mL/min 时 ,观察时间内吸收液的平均脱硝率从 46. 31% 下降到 19. 71% . 因为增大烟气流量会减少烟气中 NO 在吸收液中的停留时间 ,不利于 NO 的吸收 ,虽然同时增大了气液两相的接触面积及气液扰动 ,但其对脱硝率的促进作用远不如减少停留时间带来的抑制作用 ,因此导致吸收液的脱硝率下降.

图 5b 表示反应温度对脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着温度的升高而增加. 当温度由 30 ℃ 升高到 60 ℃ 时 ,吸收液的脱硝率增加明显 ,60 ℃ 时吸收液的平均脱硝率高达 53. 4% ,但当温度升高到 70 ℃ ,脱硝率又在下降. 这是因为升高温度有助于提高整体反应的速率 ,因此脱硝率增加. 但随着温度继续升高 , O_2 和 NO 在吸

收液中的溶解度会迅速下降 ,降低 NO_2 的氧化度. 同时 ,升温会加快 Co(en)_3^{3+} 的挥发速度 ,其离子的稳定性也会随之下降. 因此 ,使脱硝率最高的最佳反应温度为 60 ~ 70 ℃ .

图 5c 表示 pH 值对脱硝率的影响. 由图可知 ,吸收液的脱硝率随着 pH 值的增大而增加 ,但当 pH 值增大到 10. 4 以上时 ,吸收液的脱硝率又在下降. 这是因为 OH^- 可以将 Co(en)_3^{3+} 离子络合的 NO_2 取代下来 ,促进络合反应的正向进行 ;而在酸性条件下 ,NO 的氧化速率很小 ,且 HNO_2 易发生分解生成 NO ;此外 ,尿素在强碱或强酸溶液中会发生水解反应. 在本实验条件下 ,测得 10. 4 是适宜的吸收液 pH 值.

3. 4 乙二胺合钴 - 尿素络合法的连续实验

为考察 Co(en)_3^{3+} 在较长时间内的络合效果和脱硝率的变化 ,故进行连续实验. 实验条件如下 :调节 O_2 体积分数为 19. 7% ,NO 进口浓度为

613 mg/m³, 气体流量为 100 mL/min, 反应温度 25 ℃, 取配置好的乙二胺合钴浓度为 10 mmol/L、尿素浓度为 1.0 mol/L 的溶液 100 mL, 放入鼓泡反应器中, 连续进行实验 1 h, 考察脱硝率的变化情况, 实验结果如图 6 所示。

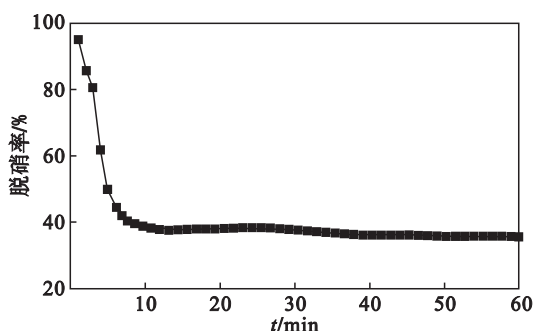


图 6 反应时间对脱硝率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on the removal rate of NO

对比图 2 和图 6 可以看出, 采用乙二胺合钴 - 尿素络合法时, 在观察时间 1 h 内的平均脱硝率达 40%。从图 6 中还可以看出, 60 min 时的脱硝率仅比 20 min 时下降了 3.07%, 表明 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 可以在较长时间内保持很好的络合效果, 使得脱硝反应连续进行。

4 结 论

1) 采用 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 溶液作为尿素湿法脱硝的添加剂, 脱硝率显著提高。 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 可以在较长时间内保持很好的络合效果。

2) 增大氧气浓度、 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 浓度、NO 的进口浓度, 脱硝率也随之增加; 增加尿素浓度, 脱硝率增大的幅度较小, 烟气流量的增加不利于 NO 的吸收; 碱性条件有利于脱硝反应进行, 升高吸收液温度有助于提高脱硝率, 温度过高又会使脱硝率下降。在本实验条件下, 得出较佳脱硝条件为: 尿素浓度 0.5 ~ 1.0 mol/L, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 浓度 20 mmol/L, 温度 60 ~ 70 ℃, pH 值 10.4。在最佳

脱硝条件下, 该法脱硝率可达 53.4% 以上。

参考文献：

- [1] 梁俊宁, 陈洁, 卢立栋, 等. 煤化工行业氮氧化物排放系数研究[J]. 中国环境科学 2014, 34(4): 862 - 868.
(Liang Jun-ning, Chen Jie, Lu Li-dong, et al. Nitrogen oxides emission coefficient of coal chemical industry[J]. *China Environmental Science* 2014, 34(4): 862 - 868.)
- [2] 肖春英. 解读 2014 版锅炉大气污染物排放标准[J]. 科技与企业 2014, 17(9): 155 - 155.
(Xiao Chun-ying. Reading the standards of 2014 boiler air pollutant emission[J]. *Science and Technology Enterprise*, 2014, 17(9): 155 - 155.)
- [3] 白云峰, 李永旺, 吴树志, 等. $\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3$ 协同脱硫脱硝实验研究[J]. 煤炭学报 2008, 33(5): 575 - 578.
(Bai Yun-feng, Li Yong-wang, Wu Shu-zhi, et al. Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3$ slurry[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(5): 575 - 578.)
- [4] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1/2/3): 127 - 135.
- [5] Fang P, Cen C, Tang Z, 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.
- [6] Kim H, Han J, Kawaguchi A I, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO_2 by a nonthermal plasma hybrid reactor[J]. *Energy & Fuels* 2007, 21(1): 141 - 144.
- [7] Long X L, Li W, Xiao W D, et al. Novel homogeneous catalyst system for the oxidation of concentrated ammonium sulfite[J]. *Journal of Hazardous Materials* 2006, 129(1/2/3): 260 - 265.
- [8] Li Y, Zhong W, Ju J, et al. Experiment on simultaneous absorption of NO and SO_2 from sintering flue gas by oxidizing agents of $\text{KMnO}_4/\text{NaClO}$ [J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2014, 12(1): 539 - 547.
- [9] Dong X, Zhang Y, Zhou J, et al. $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ -NO reduction coupled with $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ oxidation by a nitrate- and $\text{Fe}(\text{III})$ -reducing bacterium[J]. *Bioresource Technology* 2013, 138(2): 339 - 344.