

尿素溶液湿法烟气脱硝添加剂的影响特性研究

谢红银, 熊源泉, 张吉超, 史占飞

(东南大学能源与环境学院, 江苏省南京市 210096)

Experimental Research of Affects of the Additives on the Removal of NO_x From Flue Gas by Aqueous Urea Solution

XIE Hongyin, XIONG Yuanquan, ZHANG Jichao, SHI Zhanfei

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: It is found that the additives have an important role on the removal of NO_x by wet scrubbing using aqueous urea/ammonia solution, and the various additives have different effects. This experimental research on the NO_x emission in aqueous solution of urea/additive was performed in a bubbling reactor. Several typical inorganic and organic additives were discussed. The results show that the denitrification efficiency of various additives is as follows: potassium permanganate>triethanolamine (TEA)>ammonium peroxydisulfate> diethanolamine (DEA)>adipinic acid>glycine>potassium bromide>ammonium bromide>acticarbon>ferric sulfate, the mixture of triethanolamine and diethanolamine has better effect on denitrification, and the optimum mixing ratio is 1:1. This mixing alkanolamines additive is not only helpful to slowing down the declined value of pH of the aqueous urea solution, but also has better catalysis and buffer effects on denitrification than that of a single alkanolamines solution. It is obtained that the removal efficiency of NO reaches 81.8% when each additive concentration is 0.06% in this experiment.

KEY WORDS: urea; additive; aqueous solution; denitrification

摘要: 添加剂对氨/尿素湿法脱硝有着极为重要的作用, 不同的添加剂对氨/尿素湿法脱硝的影响机制和作用也不尽相同。该文在鼓泡反应装置上, 以尿素为吸收液, 添加几种具有代表性的无机和有机类添加剂进行了 NO_x 脱除效果的实验研究。研究表明: 各种添加剂的脱硝性能: 高锰酸钾>三乙醇胺>过硫酸铵>乙二胺>己二酸>甘氨酸>溴化钾>溴化铵>活性炭>硫酸铁; 此外, 三乙醇胺/二乙醇胺组合添加剂的脱硝效果较好, 最佳配比为 1:1; 该混合醇胺添加剂减

缓了吸收液 pH 值的下降, 在脱硝过程中较单一醇胺添加剂具有更好的催化缓冲作用; 当混合添加剂配比浓度均为 0.06% 时, 本试验条件下的脱硝效率达 81.8%。

关键词: 尿素; 添加剂; 溶液; 脱硝

0 引言

燃煤产生的氮氧化物是一种重要的大气污染物, 可以形成酸雨、光化学烟雾以及破坏臭氧层, 所以 NO_x 的去除是环境保护的当务之急。目前湿法脱硫在烟气脱硫(flue gas desulfurization, FGD)市场占有率相当大的比重, 因此在该方法上进行适当改进用于同时脱硫脱硝将会有很大的发展前景。此外, 氨/尿素溶液湿法同时脱硫脱硝也受到越来越多的关注, 但工业运用中脱硝效率还不高。为了有效吸收 NO_x , 需要将 NO 氧化到 $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]=1\sim 1.3$ ^[1]。尿素溶液湿法脱硝主要受液膜控制, 因此 NO 的氧化速度成为吸收法脱除 NO_x 总速度的决定因素。为了加速 NO 的液相氧化, 可以采用氧化剂直接氧化。国内外对 O_3 , Cl_2 , ClO_2 , KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^[2-6]等液相氧化剂直接氧化 NO 的方法进行了若干研究, 但由于成本过高, 很少真正用于工业过程。

近年来, 在液相中添加化学试剂的方法被广泛尝试。国内外学者对烟气净化液相添加剂做了大量的研究工作, 也积累了一定的应用经验。研究发现, 添加剂在烟气脱硫脱硝过程中的主要作用有: 提高脱硫脱硝效率、防止系统腐蚀和防止系统结垢和堵塞。目前, 研究的湿法烟气脱硫脱硝添加剂通常为有机添加剂和无机添加剂。本文在熊源泉^[7-8]等人的研究基础上, 利用鼓泡反应器在吸收液中添加不

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(863 计划)(2009AA05Z304)。

The National High Technology Research and Development of China (863 Program) (2009AA05Z304)。

同种类添加剂来研究其脱硝性能,以期获得高效、低成本的适应工业应用的添加剂。

1 实验部分

1.1 实验系统

实验系统如图1所示,包括模拟烟气系统、吸收系统、烟气检测系统。

氮气、氧气、一氧化氮经钢瓶减压阀释放,由流量计控制流量,在缓冲罐内快速混合配置成实验设计的模拟烟气组分。吸收系统为一个内径为50 mm,高为1.3 m的不锈钢材料制成的鼓泡反应器,模拟烟气进入鼓泡吸收反应器,经过曝气管(聚乙烯材质,孔径2~5 μm)布气,形成均匀、细密的气泡,气泡通过间隔10 cm的筛网再次得到破碎,气液充分混合达到脱除烟气中NO_x的目的。

烟气检测系统:模拟烟气进入反应器前,经阀门调节使旁路进入烟气分析仪(pGas,北京,NO测量范围为1×10⁻⁶~4×10⁻³,准确度±2%,重复精度±1%)检测初始浓度,实验进行过程中关闭烟气旁路,烟气直接通入烟气分析仪进行检测。

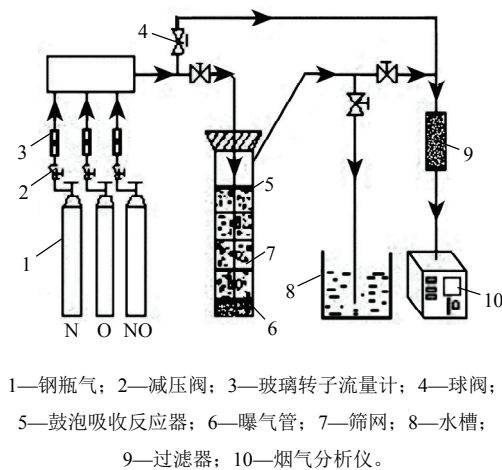


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验条件

1) 吸收液:吸收剂尿素含量为10%(质量比),吸收液体积为900 mL,气液接触时间为1.2 s。

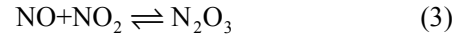
2) 模拟烟气:烟气流量0.4 m³/h, NO 体积浓度为1.500×10⁻⁶左右, O₂ 体积浓度为4%,其余为N₂。

3) 反应温度为环境温度约20℃左右。

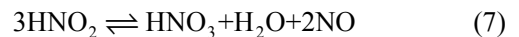
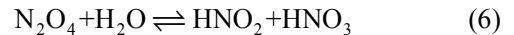
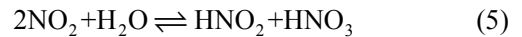
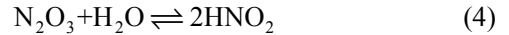
1.3 吸收机制

在尿素/添加剂湿法烟气脱硝吸收过程中,气相

发生的主要反应如下:



在液相中发生的主要反应如下:



尿素溶液的加入抑制了HNO₂的再次分解生成NO,其反应机制如下:



2 实验结果与讨论

2.1 氧化剂

从图2可以看出,尿素吸收液中加入氧化剂KMnO₄和(NH₄)₂S₂O₈都能在一定程度上提高NO_x的去除效率。当高锰酸钾和过硫酸铵质量分数增加到0.02%时,半小时内的平均脱硝率分别达79%、73%,比纯尿素溶液的脱硝效率依次提高了20%、14%。随着两种氧化剂加入量的增大,脱硝效率增加的幅度较为平缓。

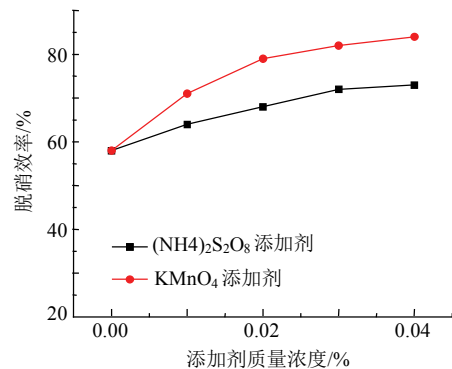
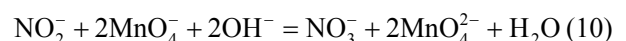
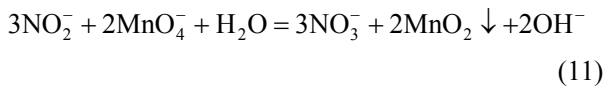


图2 氧化剂类添加剂对脱硝效率的影响

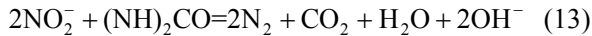
Fig. 2 Effects of oxidant additive on denitrification efficiency

从图2中曲线可知,KMnO₄添加剂的脱硝效率始终优于(NH₄)₂S₂O₈添加剂。可能原因如下:MnO₄²⁻/MnO₂标准电位(2.257)大于S₂O₈²⁻/SO₄²⁻标准电位(2.01),即高锰酸钾氧化性较强,在脱硝反应中发生以下反应:





其次，高锰酸钾溶液呈现碱性，有利于氮氧化物的脱除，反应如下：



而过硫酸铵呈现弱酸性，不利于氮氧化物的去除，且在酸性条件下部分尿素吸收剂会分解为铵根离子，抑制氮氧化物的吸收。

2.2 金属阳离子

比较图 3 中三类金属离子添加剂脱硝效率曲线发现，硫酸铁的质量浓度在 0.10%以内脱硝效率呈现上升趋势，随后其脱硝效率随着质量浓度的增加以相对最快的下降速率从 59.4%降低到质量浓度为 0.25%时的 54%。Fe₂(SO₄)₃ 浓度对吸收液 pH 值的影响见表 1，Fe₂(SO₄)₃ 浓度在 0.1%以下主要起氧化作用，随着其加入量的加大，pH 的降低给吸收带来较大的负作用。

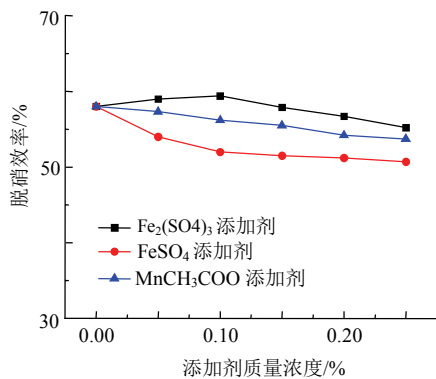


图 3 金属阳离子添加剂对脱硝效率的影响

Fig. 3 Effects of metal cation additives on denitrification efficiency

表 1 不同 Fe₂(SO₄)₃ 质量浓度下 10% 尿素溶液的 pH 值

Tab. 1 pH value of 10% urea solution under different Fe₂(SO₄)₃ concentrations

Fe ₂ (SO ₄) ₃ 质量浓度/%	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
pH 值	8.52	5.12	4.53	3.92	3.48	2.93

二价铁离子与溶液中的 NO 形成络合物 [Fe(NO)]²⁺，随着反应的进行氮氧化物中 NO₂ 的含量逐渐增加，促使 [Fe(NO)]²⁺ 和 NO₂ 发生氧化还原反应，使得 [Fe(NO)]²⁺ 中络合态的 NO 逐步释放，影响 NO_x 的吸收。Mn(CH₃COO)₂ 添加剂的加入，形成醋酸缓冲溶液，主要起到缓冲作用，因此脱硝

效率变化较缓慢。

2.3 卤素化合物

由图 4 可见，KBr 和 NH₄Br 的加入对 NO_x 的去除效率有一定程度的提高。添加剂质量浓度为 2% 时，KBr 和 NH₄Br 的脱硝效率分别为 63.6% 和 61%；此后，随着 KBr 和 NH₄Br 加入量的增大，脱硝效率增加的幅度较为平缓，当添加剂浓度为 5% 时，脱硝效率分别为 65.4% 和 62.2%。而 KCl 和 NH₄Cl 的加入却使得脱硝效率大幅度的下降，当添加剂浓度为 5% 时，平均脱硝效率下降了近 9%。

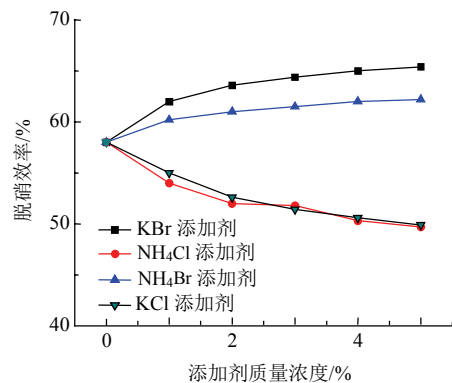


图 4 卤素化合物添加剂对脱硝效率的影响

Fig. 4 Effects of ammonium compounds additives on denitrification efficiency

从图 4 中发现卤化物添加剂中的溴化物对脱硝起着促进作用，而氯化物添加剂却抑制了脱硝反应向正反应方向的进行，这可能与卤族元素的还原性有关。氯化物的还原性较强(Cl₂/Cl⁻ 电位 1.358 27)，促使下列反应的进行：



2.4 其他无机类添加剂

活性炭和硅酸是工业中常用的表面活性催化剂，其对模拟烟气中 NO_x 脱除效率的影响如图 5 所示。活性炭添加剂的加入，使得脱硝效率有所提高，当活性炭的浓度为 0.5% 时，平均脱硝效率比无添加剂时约高 3~4 个百分点，达 61.7%。而硅酸的引入对脱硝效率的影响不大，随着硅酸添加剂浓度的增加，略呈下降的趋势。

活性炭吸附去除水环境中存在的有机/无机污染物，是一种常见的处理方法。随着其加入量的增加，吸附性能愈加理想。硅酸是弱酸，具有一定的吸附作用，但是随着溶液 pH 的下降其溶解度也下

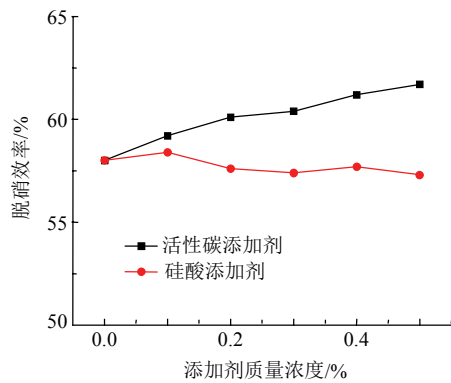


图5 其他无机催化类添加剂对脱硝效率的影响

Fig. 5 Effects of other inorganic catalytic additives on denitrification efficiency

降,不利于气体的吸附。同时硅酸具有一定的亲水性,具有消泡作用,不利于氮氧化物的去除。

2.5 有机类添加剂

2.5.1 有机醇胺溶液

岑超平等^[9-12]采用有机添加剂乙二胺对尿素法联合脱硫脱硝取得了较好的效果,但考虑到乙二胺的易挥发性及毒性,本试验采用稳定性更好的二乙醇胺及三乙醇胺进行试验研究。

由图6可见,二乙醇胺和三乙醇胺添加剂在很大程度上都提高了烟气脱硝效率。三乙醇胺添加剂的浓度在0.015%以下时,氮氧化物的去除效率与三乙醇胺添加剂的浓度成正比例逐渐加大,在该范围内脱硝效率提高了15%左右,而当三乙醇胺含量从0.015%增加到0.03%时,其脱硝效率增加比较缓慢。由此分析,三乙醇胺添加剂具有一定的催化作用,且催化作用在其质量浓度为0.015%以下时最明显。

二乙醇胺添加剂的脱硝效率低于三乙醇胺,随着二乙醇胺浓度的增加,NO_x脱除效率呈平缓上升

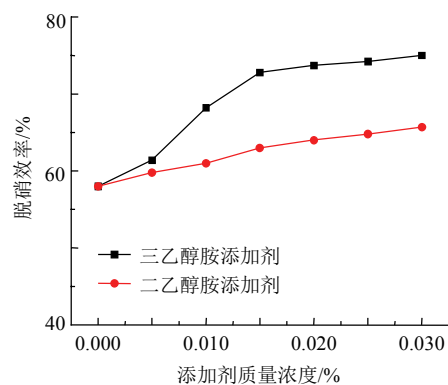
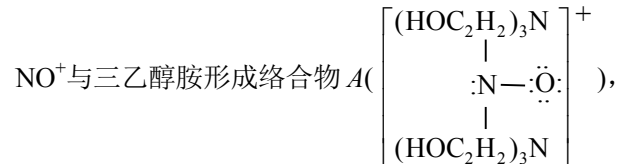


图6 缓冲类添加剂对脱硝效率的影响

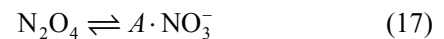
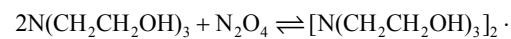
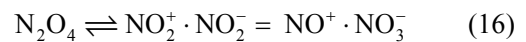
Fig. 6 Effects of buffer additives on denitrification efficiency

趋势,当二乙醇胺浓度为0.03%时,平均脱硝效率约比无添加剂时提高了6~7个百分点。由此可见二乙醇胺对尿素湿法烟气脱硝的催化作用不大。

三乙醇胺添加剂脱硝的催化机制主要可表述为: NO 气体通过反应式(1)~(3)的气相氧化反应生成大量的N₂O₄, N₂O₄在吸收液中发生电离,生成的



带一个电子,其中的氮原子和氧原子达到了八电子的耦合稳定结构。其主要反应方程式^[13-14]如下:



在50℃加热反应产物,测出有NO、NO₂气体,这说明三乙醇胺在尿素湿法脱硝过程中只是一个中间反应物,起催化作用。

2.5.2 表面活性成分添加剂

比较图7中几种具有代表性的表面活性成分,发现三乙醇胺的缓冲性能最好,其缓冲范围为7.3~9,己二酸,甘氨酸在实验工况下没有形成缓冲溶液,其脱硝效率是逐步下降的,而三乙醇胺的脱硝效率具有较缓的变化幅度。在此基础上,继续添加少量的洗涤剂表面活性剂成分聚丙烯酸钠,脱硝效率的缓冲性能更好。

分子结构中带有羟基、氨基、羧基和酰胺基的

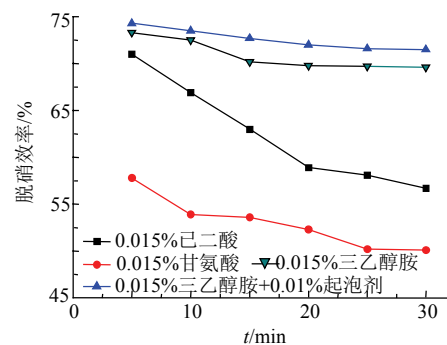


图7 表面活性成分添加剂对脱硝性能的影响

Fig. 7 Effects of surface active ingredient additives on denitrification efficiency

表面活性成分在表面膜中可形成氢键，使表面膜黏度和强度增加，达到稳定泡沫的目的。从图 7 可看出，这四种具有代表性的表面活性成分中三乙醇胺和洗涤剂成分具有较好的稳泡作用。甘氨酸型是典型的两性表面活性成分，在溶液 pH 低于 4 时，呈现阳离子表面活性剂特征，泡沫产生量相对 pH 大于 4 时呈现的阴离子表面活性剂时的少很多。

2.5.3 混合醇胺溶液

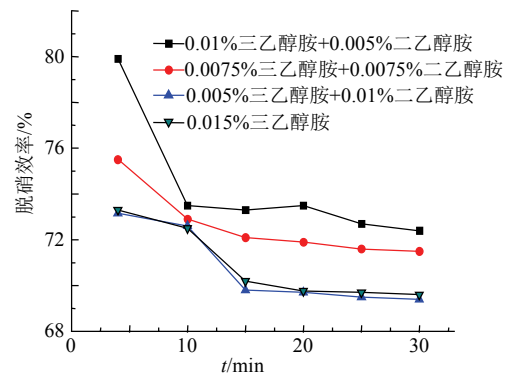
从图 2—7 可以看出，添加剂中的强氧化剂高锰酸钾和络合物三乙醇胺可以在较少用量的情况下获得较高的脱硝效率。比较三乙醇胺、高锰酸钾 2 种添加剂的特性发现^[7-8]，三乙醇胺的缓冲催化性能更适用于工业运用。

混合醇胺溶液吸收 CO_2 的技术早前已有研究^[15-16]，且证实在吸收过程中能发生化学反应交互作用。目前尚无人对混合醇胺溶液吸收 NO_x 进行相关的研究，为此，本文在上述研究的基础上进行了混合有机醇胺添加剂脱硝的探索性实验研究。

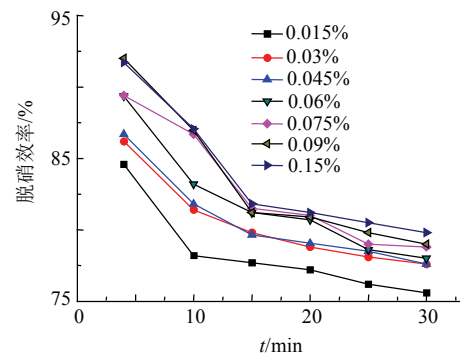
由图 8(a)可知，添加剂在相同质量比条件下，三乙醇胺/二乙醇胺组成的混合醇胺添加剂具有比单一三乙醇胺更佳的催化作用。在三组不同配比的组合添加剂曲线中，随着三乙醇胺比重的增加，脱硝效率提高的越加明显。当三乙醇胺/二乙醇胺比例为 1:1 时，反应 10 min 后相比 1:2 时提高了约 3%，平均脱硝效率提高了 6%。比例为 2:1 时脱硝效率在 1:1 的基础上略微增加 1% 左右。从经济以及脱硝效率双重角度出发，三乙醇胺/二乙醇胺配比为 1:1 是最佳组合。

图 8(b)反映了在三乙醇胺/二乙醇胺配比为 1:1 时，添加不同浓度的组合添加剂对脱硝效率的影响。从图中可以看出，添加剂浓度的增加延迟了脱硝效率下降的转折点，当浓度为 0.015% 时，在反应时间为 10 min 时出现脱硝效率的转折点；当浓度增加到 0.06% 时脱硝效率转折点延迟了 5 min，平均脱除效率达 81.8%。

从表 2 不难发现醇胺添加剂浓度越高，pH 值下降的越小，这进一步证实了混合醇胺添加剂具有缓冲作用，当各自浓度为 0.06% 时，吸收液的缓冲范围在 10.1~10.6 之间。对比图 6 中三乙醇胺单独脱硝可看出，混合醇胺添加剂能很大程度上提高氮氧化物的脱除效果。因此，混合醇胺添加剂具有比单一醇胺添加剂更好的催化、缓冲作用。



(a) 不同配比的混合醇胺溶液



(b) 1:1 配比、不同浓度的混合醇胺溶液

图 8 混合醇胺溶液对脱硝效率的影响

Fig. 8 Effect of mixed alkanolamines solution on denitrification efficiency

表 2 混合醇胺溶液反应前后的 pH 变化

Tab. 2 pH values of mixed alkanolamines solution before and after reaction

pH	醇胺添加剂浓度/%						
	0.01	0.03	0.04	0.06	0.075	0.09	0.15
反应前	10.5	10.8	10.9	11	11	11.1	11.1
反应 30 min 后	9.3	9.8	10.1	10.1	10.2	10.2	10.3

3 结论

1) 在吸收液中添加不同类的添加剂，主要机制有氧化、催化、缓冲三种。对脱硝效率起关键作用的是氧化和催化作用，缓冲主要是起到稳定溶液中气泡的作用，从而减缓脱硝效率的下降。

2) 有机和无机类添加剂使烟气脱硝率提高的顺序：高锰酸钾>三乙醇胺>过硫酸铵>二乙醇胺>己二酸>甘氨酸>溴化钾>溴化铵>活性炭>硫酸铁。

3) 三乙醇胺/二乙醇胺混合添加剂脱硝效率明显优于单一醇胺添加剂，从经济以及脱硝效率双重因素考虑，两者配比为 1:1 是最佳组合；在本试验条件下，三乙醇胺/二乙醇胺混合添加剂配比浓度均为 0.06% 时，脱硝效率达 81.8%。

4) 三乙醇胺/二乙醇胺混合添加剂提高脱硝效率的作用体现了其催化缓冲机制, 延缓了脱硝效率的下降。

参考文献

- [1] Zeng Xianggen. Optimization and adjustment to the mother solution ration during the treatment of tail gas from nitric acid plant[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2004(14): 37-41.
- [2] 王智化, 周俊虎, 温正城, 等. 利用臭氧同时脱硫脱硝过程中 NO 的氧化机理研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2007, 41(5): 765-769.
Wang Zhihua, Zhou Junhu, Wen Zhengcheng, et al. Mechanism investigation on NO oxidation during NO_x and SO₂ simultaneous removal process by ozone [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2007, 41(5): 765-769(in Chinese).
- [3] Sada E, Kumazawa H, Kudo I, et al. Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO₂ and NaOH [J]. Chemical Engineering Science, 1978, 33(3): 315-318.
- [4] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions[J]. The Science of the Total Environment, 2001, 275(3): 127-135.
- [5] Wei Jinchao, Yu Ping, Cai Bo, et al. Absorption of NO in aqueous NaClO₂/Na₂CO₃ solutions[J]. Chemical Engineering and Technology, 2009, 32(1): 114-119.
- [6] Deshwal B R, Jin D S, Lee S H, et al. Removal of NO from flue gas by aqueous chlorite-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor[J]. Journal Hazardous Materials, 2008, 150(3): 649-655.
- [7] 谢红银, 熊源泉, 史占飞, 等. 添加剂对尿素/氨溶液同时脱硫脱硝特性影响的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(23): 51-55.
Xie Hongyin, Xiong Yuanquan, Shi Zhanfei, et al. Experimental study on the effects of the characteristics of additives on urea/ammonia solution simultaneous desulfurization and denitrification[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(23): 51-55(in Chinese).
- [8] 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, et al. Experimental investigation on removal of SO₂ and NO_x from flue gas by aqueous solutions of urea/triethanolamine[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(5): 44-50(in Chinese).
- [9] 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).
- [10] 周春琼, 邓先和, 徐伟, 等. 乙二胺合钴/尿素湿法同时吸收 SO₂ 和 NO[J]. 化工学报, 2006, 57(3): 645-649.
Zhou Chunqiong, Deng Xianhe, Xu Wei, et al. Simultaneous absorbing SO₂ and NO using solution of triethylenediamine cobalt(III) coupled with urea [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(3): 645-649(in Chinese).
- [11] Long Xiangli, Xiao Wende, Yuan Weikang. Removal of sulfur dioxide and nitric oxide using cobalt ethylenediamine solution[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(4): 686-691.
- [12] Mendelsohn M H, Harkness J B L. Enhanced Flue gas denitrification using ferrous-EDTA and a polyphenolic compound in an aqueous scrubber system[J]. Energy and Fuel, 1991, 5(2): 244-248.
- [13] 李密, 张新祥, 应立明, 等. TEA 法测定 NO₂ 的反应机理研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(12): 1940-1944.
Li Mi, Zhang Xinxiang, Ying Liming, et al. Reaction mechanism of NO₂ determination by the TEA method [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(12): 1940-1944(in Chinese).
- [14] Addison C C. Dinitrogen tetroxide, nitric acid, and their mixtures as media for inorganic reactions[J]. Chemical Reviews, 1980, 80(1): 21-39.
- [15] 施耀, 项菲, 李伟, 等. 混合有机胺吸收烟道气中 CO₂ 的交互作用机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 201-205.
Shiyao, Xiang Fei, Li Wei, et al. The mechanism of interaction effect of CO₂ absorption from gas with mixed organic amines[J]. China Environmental Science, 2003, 23(2): 201-205(in Chinese).
- [16] Schubert S, Gr M Unewald, Agar D W. Enhancement of carbon dioxide absorption into aqueous methyl-diethanolamine using immobilized activators[J]. Chemical Engineering Science, 2001(56): 6211-6216.



谢红银

收稿日期: 2010-12-07。

作者简介:

谢红银(1986), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境工程, xieredag@163.com;

熊源泉(1966), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为洁净煤燃烧与污染控制技术及其可再生能源利用。

(责任编辑 车德竞)