

尿素/铵根溶液湿法同时脱硫脱硝特性实验研究

谢红银¹, 熊源泉¹, 郑守忠², 史占飞¹, 张吉超¹

(1. 东南大学能源与环境学院, 210096, 南京; 2. 中国水利电力物资公司, 100045, 北京)

摘要: 针对氨/尿素溶液湿法同时脱硫脱硝工艺在工业应用中存在脱硝效率不高的问题,在鼓泡吸收反应器中采用不同的吸收剂和添加剂,考察了不同操作条件下湿法同时脱硫脱硝特性,并对吸收反应后溶液中的离子浓度和 pH 值进行了分析与研究. 研究发现:在尿素/铵根溶液脱硫脱硝过程中,溶于液相中的氧对 NO 具有一定的氧化作用,而 NO 气相氧化是脱硝的主要作用机制;O₂ 的存在是添加剂起催化作用的必要条件,SO₂ 的存在对 NO 的吸收起到了协同促效作用. 实验研究还发现,不同的添加剂对脱硫脱硝的作用机制和效果不同,醇胺类添加剂具有缓冲和催化作用,且混合醇胺的效果更好,而高锰酸钾作添加剂时,脱硫和脱硝过程是相互竞争的. 实验中尿素溶液的脱硝效率最高,而单一氨水溶液的脱硝效率最低;尿素能抑制亚硝酸分解生成 NO,碳酸氢铵的加入使得吸收液的 pH 值下降明显,不利于氮氧化物的脱除.

关键词: 尿素;添加剂;湿法;脱硝

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)12-0123-06

Experimental Investigation on Performance of Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x by Aqueous Urea/Ammonium Ion Solution

XIE Hongyin¹, XIONG Yuanquan¹, ZHENG Shouzhong², SHI Zhanfei¹, ZHANG Jichao¹

(1. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. China National Water Resources and Electric Power Materials & Equipment Corporation, Beijing 100045, China)

Abstract: The ammonia/urea solution wet desulfurization and denitrification technology has low denitration efficiency in industrial application. In this study, the performance of simultaneous removal of SO₂ and NO_x by the aqueous urea/ammonium ion/additive solution in a bubbling reactor was investigated, and the ions concentration and pH values of the solution after absorption was analyzed. The results show that the oxidation of NO by O₂ in the gas phase is the dominant mechanism of NO_x removal by the aqueous urea/ammonium ion solution. The additive has no catalytic effect on NO absorption without the presence of O₂, and the presence of SO₂ promotes the NO absorption. The experimental results indicate that the reaction mechanism and the effect concerning NO removal by various additives are different. The alkanolamines additive has buffer and catalytic effects, and the mixing alkanolamines additive works better. However, the SO₂ absorption is in competition with the NO removal in the aqueous urea solution with KMnO₄. Under the experimental condition, the NO removal efficiency is lowest in the ammonia/water solution, and highest in the urea solution. The urea could prevent the nitrous acid from decomposing into NO, and the pH of the absorption solution decreases obviously while adding ammonium bicarbonate, which is unfavourable to NO_x removal.

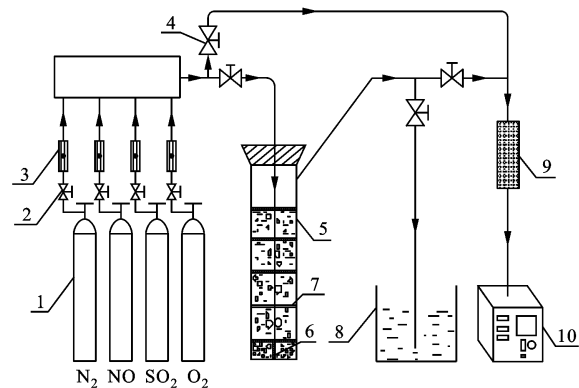
Keywords: urea; additive; wetting; denitrification

燃煤产生的 SO_2 和 NO_x 是造成大气污染、酸雨、温室效应等环境问题的主要根源. 近年来, 湿法脱硫在 FGD 市场占有相当大的比重, 而湿法同时脱硫脱硝也得到了较大的发展, 众多研究者取得了可喜的成果. Sada^[1]、Teramoto^[2-5]、Chu^[6-7]、Thomas^[8-9] 等人选用不同的吸收剂对同时脱除 NO 和 SO_2 的过程进行研究, 分析了 NO_x 的吸收机理和动力学特性, 其脱硝效率达 36%~72%. 岑超平^[10-12]、熊源泉^[13-14]、尹凤交^[15]、黄艺^[16]、Alain^[17] 等人利用模拟烟气在不同反应器上对尿素湿法同时脱硫脱硝进行了大量的实验研究和脱硝动力学研究, 结果表明: 氨/尿素溶液具有较好的脱硫脱硝效率, 添加剂可以显著提高脱硝效率, 但尿素溶液同时高效脱硫脱硝是在 NO_x 高氧化度(50%以上)的情况下实现的, 而实际燃煤烟气中 NO_x 的氧化度仅为 5%~10%. 此外, 相关研究者对添加剂方面进行了一定的研究, 但至今尚未获得突破性进展, 在满足脱硫效率的前提下尚存在着脱硝反应速率和脱硝效率不高的问题.

针对上述问题, 本文在课题组研究的基础上, 探讨不同的铵根离子溶液、添加剂以及各种操作条件对 SO_2 和 NO_x 脱除特性的影响规律; 此外, 通过分析溶液离子成分, 探讨尿素/铵根溶液脱硫脱硝过程中的反应机制.

1 实验

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.



1: 钢瓶气; 2: 减压阀; 3: 玻璃转子流量计; 4: 球阀; 5: 鼓泡吸收反应器; 6: 曝气管; 7: 筛网; 8: 水槽; 9: 过滤器; 10: 烟气分析仪

图 1 实验装置示意图

模拟烟气系统由调节减压阀、流量计、模拟烟气组成. 鼓泡吸收塔由内径为 50 mm 的不锈钢材料制

成, 模拟烟气进入鼓泡吸收反应器后经过曝气管 (PE 材质, 孔径 2~10 μm , 耐腐蚀) 布气, 形成均匀、细密的气泡, 气泡在上升过程中与布置在反应器中的筛网接触, 再次得到均匀分布, 与尿素溶液充分接触并发生化学反应, 最终达到脱除烟气中 SO_2 和 NO_x 的目的. 另外, 分别在烟气入口和出口处设置烟气检测口, 并采用德国 MRU 公司的 SAE-1999 型烟气分析仪分析烟气组分.

实验中吸收液为尿素、氨水和碳酸氢铵溶液, 其含量均以质量分数计量; 添加剂为三乙醇胺、二乙醇胺和高锰酸钾, 其含量均以质量分数计量; 模拟烟气流量为 0.4 m^3/h , 其中各组分的含量均以体积分数计量, NO 约为 0.15%, O_2 为 4%, SO_2 为 0.20%, 其余为 N_2 ; 反应温度为环境温度, 约 20℃. 实验采用的离子分析方法如下:

(1) 硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 和亚硫酸根离子 (SO_3^{2-}) 采用硫酸钡重量法;

(2) 硝酸根离子 (NO_3^-) 采用酚二磺酸光度法;

(3) 亚硝酸根离子 (NO_2^-) 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法.

2 实验结果与讨论

2.1 烟气成分对脱硫脱硝特性的影响

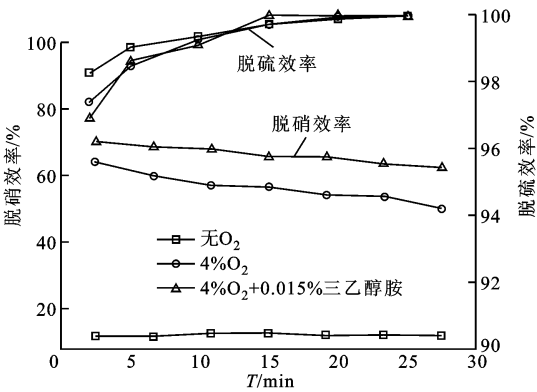
2.1.1 O_2 对脱硫脱硝特性的影响 从图 2 可知, O_2 的存在对脱硫效率影响不大, 表明尿素溶液吸收 SO_2 的过程是一个液相中伴有快速不可逆的化学反应过程, 而 O_2 对脱硝效率则有较大的影响, 通气 30 min 内, 无 O_2 烟气的脱硝效率基本维持在 11% 左右, 而有 O_2 条件下烟气脱硝效率比无 O_2 条件下约高 50%, 这说明 NO 气相氧化是尿素湿法脱硝的主要作用机制.

由表 1 可见, 在无 O_2 条件下, 初始阶段 NO_3^- 较高. 这表明在脱硝初始阶段, 溶于液相中的氧对 NO 起了氧化作用, 但由于液相中的溶解氧浓度低, 随着反应的进行, 溶解于溶液中的氧逐渐被消耗, NO_x 主要以 NO_2^- 形式存在, 其作用机制尚待进一步深入研究. 加入三乙醇胺后, 无 O_2 条件下离子浓度变化不大, 但 pH 值有很大提高, 说明三乙醇胺的缓冲作用非常明显, 而在有 O_2 条件下, 加入三乙醇胺后离子浓度变化明显, 表明 O_2 的存在是添加剂起催化作用的必要条件.

结合以往研究者的研究结论, 认为有 O_2 条件下, NO_x 的吸收过程主要发生以下反应.

表 1 吸收反应后吸收液离子质量浓度分析

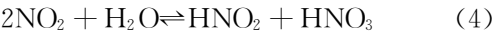
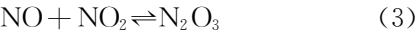
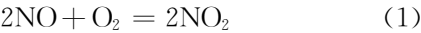
T/min	无 O ₂ ,无添加剂			无 O ₂ ,添加三乙醇胺			4%O ₂ ,添加三乙醇胺		
	$\rho(\text{NO}_2^-)/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{NO}_3^-)/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH 值	$\rho(\text{NO}_2^-)/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{NO}_3^-)/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH 值	$\rho(\text{NO}_2^-)/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{NO}_3^-)/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH 值
2	0.116	0.78	4.1	0.161	0.891	7.4	0.319	0.206	7.2
5	0.194	0.409	3.7	0.193	0.255	6.8	0.304	1.965	6.6
10	0.225	0	3.4	0.218	0.155	6.6	0.053	2.138	6.5
15	0.491	0	3.2	0.171	0	6.1	0.022	2.435	5.9
20	0.085	0	3.0	0.063	0	5.8	0	1.915	5.2
25	0.116	0	2.9	0.082	0	5.6	0	1.271	4.9



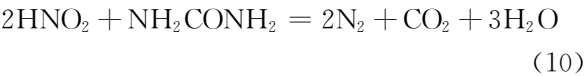
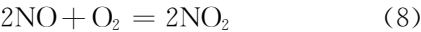
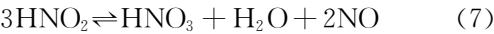
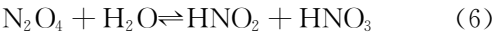
吸收液为 10%尿素溶液;模拟烟气组分为 NO、SO₂

图 2 O₂ 对脱硫脱硝效率的影响

气相中发生的主要反应如下

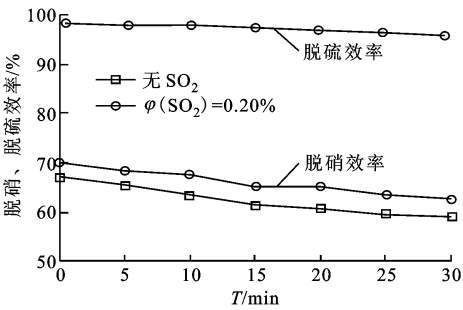
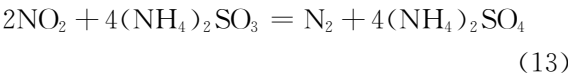
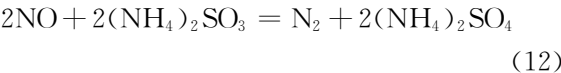
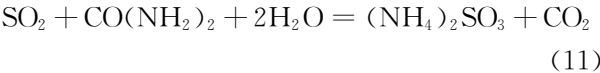


液相中发生的主要反应如下



2.1.2 SO₂ 对脱硫脱硝特性的影响 从图 3 可知:通气 30 min 内脱硫效率基本维持在 96%~99%;有 SO₂ 存在时,脱硝效率最高可达到 72%左右,此时的脱硝效率普遍比单独脱硝效率高 3%~4%。这表明 SO₂ 的加入对 NO 的吸收起到了促效作用,其主要原因可能是 SO₂ 与尿素发生反应生成的中间

产物(NH₄)₂SO₃ 对 NO_x 具有还原作用,即发生了如下反应



吸收液为 10%尿素溶液;添加剂为 0.015%三乙醇胺;
烟气组分为 NO、O₂

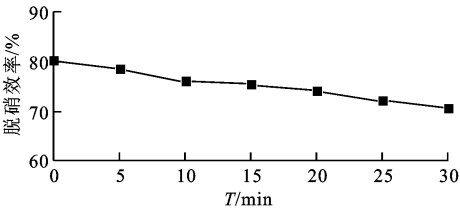
图 3 SO₂ 对脱硫脱硝效率的影响

2.2 亚硫酸铵对脱硝特性的影响

为考察脱硫中间产物(NH₄)₂SO₃ 对脱硝性能的影响,本文进行了亚硫酸铵脱硝特性的研究.从图 4 可以看出:通气 30 min 内(NH₄)₂SO₃ 对 NO 的去除率平均达到了 75%左右,可见(NH₄)₂SO₃ 对 NO 的脱除具有很好的促进作用.

2.3 添加剂对脱硫脱硝特性的影响

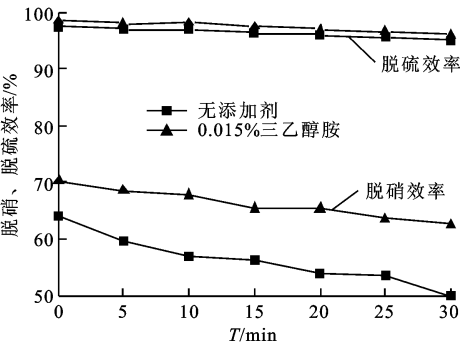
2.3.1 三乙醇胺对脱硫脱硝特性的影响 由图 5 可知,三乙醇胺对脱硫效率影响很小,稳定在 96%以上,但对脱硝效率的影响较为显著,有、无添加剂时脱硝效率相差 7%~12%。无添加剂时,通气



吸收液为 10% 亚硫酸铵溶液;烟气组分为 O_2 、 NO

图 4 亚硫酸铵对脱硝效率的影响

30 min后脱硝效率下降的幅度为 14%，而加入三乙醇胺后,脱硝效率只下降了 7%. 此外,从表 2 可看出,添加剂的加入使得吸收液的 pH 值在实验前后都得到了提升. 上述结果表明,三乙醇胺在脱硫脱硝过程中起到了一定的缓冲和促效作用.



吸收液为 10% 尿素溶液;烟气组分为 NO 、 SO_2 、 O_2

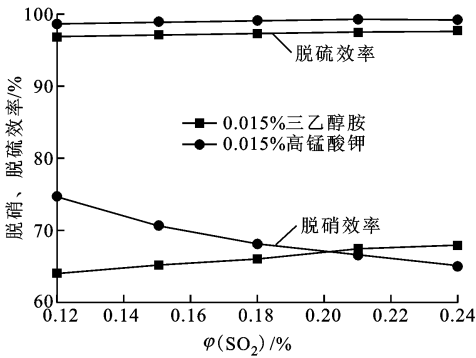
图 5 添加剂对脱硫脱硝效率的影响

表 2 吸收液反应前后 pH 值变化

T/min	pH 值	
	无添加剂	添加三乙醇胺
0	8.52	8.95
30	1.96	2.50

2.3.2 三乙醇胺及高锰酸钾同时脱硫脱硝特性比较 由图 6 可知:随着入口烟气中 SO_2 初始体积分数的升高,以三乙醇胺为添加剂的吸收液脱硝效率有上升趋势. 当 SO_2 体积分数从 0.11% 增加到 0.24% 时,脱硝效率提高了 4% 左右. 这说明当添加剂为三乙醇胺时, SO_2 对脱硝效率起着协同促进作用. 以高锰酸钾为添加剂的吸收液脱硝效率呈现下降趋势, SO_2 体积分数从 0.11% 增加到 0.24% 时脱硝效率下降很明显(约降低 10% 左右). 这说明当添加剂为高锰酸钾时, SO_2 对脱硝有抑制作用. SO_2 体积分数大于 0.20% 后,三乙醇胺的脱硝效率大于高锰酸钾. 此外,三乙醇胺和高锰酸钾的脱硫效率相差不大,均在 96% 以上.

2.3.3 混合醇胺添加剂对脱硝特性的影响 醇胺



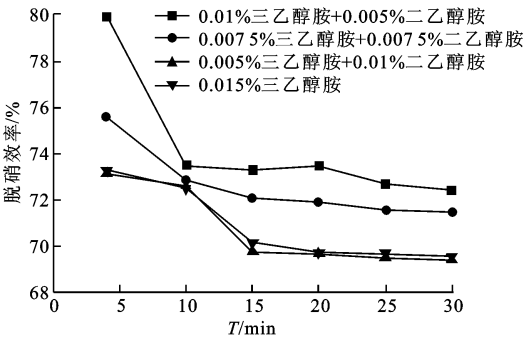
吸收液为 5% 碳酸氢铵+5% 尿素溶液;

添加剂分别为 0.015% 三乙醇胺和

0.015% 高锰酸钾;烟气组分为 NO 、 O_2

图 6 高锰酸钾和三乙醇胺对同时脱硫脱硝效率的影响 溶液吸收 CO_2 的技术已有研究^[18-19],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醇 胺添加剂脱硝的探索性实验研究.

由图 7 可知,添加剂在相同质量分数条件下, 三乙醇胺/二乙醇胺组成的混合醇胺添加剂的 脱硝性能优于单一三乙醇胺添加剂. 在 3 组不 同配比的混合添加剂曲线中,随着三乙醇胺比 重的增加,脱硝效率增加越明显. 反应 30 min 内,三乙醇胺/二乙醇胺质量比为 1:1 时比单一 三乙醇胺的平均脱硝效率约提高 2%,质量比 为 2:1 时约提高 3%,说明混合醇胺添加剂具 有比单一三乙醇胺更好的催化及缓冲作用. 这 是一个很有意义的结果,其机理有待进一步深 入研究.

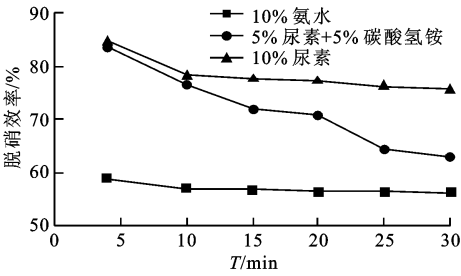


吸收液为 10% 尿素溶液;烟气组分为 NO 、 O_2

图 7 混合醇胺添加剂对脱硝效率的影响

2.4 尿素、氨和碳酸氢铵对脱硫脱硝特性的影响 图 8 是 3 种不同吸收液对脱硝效率的影响. 在 3 种吸收液中,氨的脱硝效率最低. 这主要是因为 尿素可抑制亚硝酸分解生成 NO ,其反应机制为 方程(10). 但是,在整个脱硝过程中,氨水溶液 的脱硝性能相对稳定,主要原因是亚硝酸的氧化 与其分解过

程相互竞争. 尿素+碳酸氢铵混合吸收液的脱硝效率下降幅度最大,主要原因是碳酸氢铵的加入使得吸收液的 pH 值明显降低(见表 3),不利于脱硝.



烟气组分为 NO、O₂; 添加剂为 0.015% 三乙醇胺

图 8 3 种吸收液对脱硝效率的影响

表 3 3 种吸收液反应前后 pH 值变化

T/min	pH 值		
	尿素	尿素+碳酸氢铵	氨水
0	10.5	8.1	11.8
30	9.3	7.8	11.3

3 结 论

(1)在尿素/铵根溶液脱硝过程中,NO 气相氧化是脱硝的主要作用机制,O₂ 的存在也是添加剂起催化作用的必要条件.

(2)在三乙醇胺添加剂溶液中,SO₂ 对 NO 的吸收起到了协同促效作用.

(3)不同的添加剂对脱硫脱硝的作用机制和效果不同. 醇胺类添加剂具有缓冲和催化作用,且混合醇胺的效果更好,而以高锰酸钾为添加剂时,脱硫和脱硝过程是相互竞争的.

(4)在本实验的 3 种吸收液中,尿素溶液的脱硝效率最高,单一氨水溶液的脱硝效率最低;尿素能抑制亚硝酸分解生成 NO,而碳酸氢铵的加入则使得吸收液的 pH 值下降明显,不利于 NO_x 的脱除.

参考文献:

[1] SADA E, KUMAUMAZAWA H, HIKOSADA H. A kinetic study of absorption of NO into aqueous solutions of Na₂SO₃ with added Fe(II)-EDTA chelate[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1986, 25: 386.

[2] TREAMOTO M, IKEDA M, TERANISHI H. Absorption rates of NO in mixed aqueous solution of NaClO₂ and NaOH[J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1976(2);637-640.

[3] SADA E, KUMAZAWA H, KUDO I, et al. Absorp-

tion of NO in aqueous mixed solution of NaClO₂ and NaOH [J]. Chemical Engineering Science, 1978, 33 (3):315-318.

[4] SADA E, KUMAZAWA H, YAMANAKE H, et al. Kinetics of absorption of sulfur dioxide and nitric oxide in aqueous mixed solutions of sodium chlorite and sodium hydroxide[J]. Journal of Chemical Engineering, 1978 (11):276-282.

[5] SADA E, KUMAZAWA H, KUDO I, et al. Absorption of lean NO_x in aqueous solutions of NaClO₂ and NaOH [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1979 (18): 275 - 278.

[6] CHU H, LI S Y, CHIEN T W. The absorption kinetics of NO from flue gas in a stirred tank reactor with KMnO₄/NaOH solutions[J]. Journal of Environmental Science and Health, 1998, 33:801-827.

[7] CHU H, CHIEN T W, LI S Y. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions[J]. Science of the Total Environment, 2001, 275(1/2/3):127-135.

[8] THOMAS D, VANDERSCHUREN J. Modeling of NO_x absorption into nitric acid solutions containing hydrogen peroxide[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(8): 3315-3322.

[9] THOMAS D, VANDERSCHUREN J. Effect of temperature on NO_x absorption into nitrite acid solutions containing hydrogen peroxide[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 4418-4423.

[10] 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 Jiangjun. 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.

[11] 岑超平, 古国榜. 尿素/添加剂湿法烟气同时脱硫脱氮研究: I 吸收反应中尿素消耗的动力学方程[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2004, 32(1): 37-40.

CEN Chaoping, GU Guobang. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas by using urea/additive solution: I Kinetic equation of urea consumption in absorption reaction[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2004, 32(1):37-40.

[12] 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 SO_2 and NO_x in cleaning process[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2004, 32(2): 14-17.
- [13] 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 desulphurization and denitrification[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(23): 51-55.
- [14] 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 SO_2 and NO_x from flue gas by aqueous solutions of urea/triethanolamine[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(5): 44-50.
- [15] 尹凤交. 尿素/ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 湿法同时脱硫脱硝技术的试验研究[D]. 济南:山东大学, 2010.
- [16] 黄艺. 尿素湿法联合脱硫脱硝技术研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
- [17] ALAIN L, CHRISTINE R, NOEL M, et al. Removal of NO from flue gases using the urea acidic process; kinetics of the chemical reaction of nitrous acid with urea [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(3): 777-780.
- [18] 施耀,项菲,李伟,等. 混合有机胺吸收烟道气中 CO_2 的交互作用机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 201-205.
- SHI Yao, XIANG Fei, LI Wei, et al. The mechanism of interaction effect of CO_2 absorption from gas with mixed organic amines[J]. China Environmental Science, 2003, 23(2): 201-205.
- [19] SCHUBERT S, GR M U, AGAR D W. Enhancement of carbon dioxide absorption into aqueous methyldiethanolamine using immobilised activators [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56 (21/22): 6211-6216.

(编辑 荆树蓉)