

## 氨吸收法同时脱硫脱硝的实验研究

范学友, 贾 勇, 钟 秦

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘 要:** 在自行设计的吸收塔反应器中, 以氨水作为吸收剂, 研究其对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除效果, 在氨法脱硫的工艺条件下对  $\text{SO}_2$  的脱除率为 100%,  $\text{NO}_x$  脱除率可达 72%。对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的吸收条件进行了研究, 发现吸收液中  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度是影响脱硫脱硝率的重要因素。提出了选择性催化氧化 (SCO) 和氨法烟气脱硫相结合的氨吸收法同时脱硫脱硝技术, 此法可用于改造现有氨法烟气脱硫设备, 达到  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  同时脱除的目的。

**关键词:** 烟气; 氨吸收法; 脱硫脱硝; 氮氧化物;  $\text{SO}_3^{2-}$

中图分类号: X 511

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2012)01-0213-04

## Experimental study on ammonia absorption for simultaneous desulfurization and denitrification

FAN Xueyou, JIA Yong, ZHONG Qin

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

**Abstract:** The study on simultaneous desulfurization and denitrification was carried out in a self-designed reactor using ammonia as the absorbent. The removal efficiency of  $\text{SO}_2$  was 100% and  $\text{NO}_x$  removal rate was 72%. The condition for the absorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  was studied. It showed that  $\text{SO}_3^{2-}$  concentration in the absorption solution is an important factor for desulfurization and denitrification. The combination of selective catalytic oxidation (SCO) and ammonia flue gas desulfurization were proposed. This method can be used to modify the existing ammonia flue gas desulfurization equipments to achieve simultaneous desulfurization and denitrification.

**Key words:** flue gas; ammonia absorption; desulfurization and denitrification; nitrogen oxides;  $\text{SO}_3^{2-}$

燃煤烟气产生的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  严重危害环境安全, 目前控制  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  普遍采取的是湿式石灰石/石膏烟气脱硫(WFGD)+选择性催化还原(SCR)的组合技术, 该技术所需设备复杂, 投资及运行费用高, 且产生废渣、废水, 易造成二次污染。因此, 开发联合脱硫脱硝新技术已成为烟气净化技术发展的总趋势<sup>[1-4]</sup>。在氨法脱硫基础上发展起来的脱硫脱硝技术能够同时高效吸收烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ , 最终得到硫酸铵和硝酸铵化肥副产物, 降低了运行成本。另外, 利用该技术可以对现有氨法脱硫设备进行升级改造, 具有广阔的工程应用前景。

以往的脱硫脱硝研究中<sup>[5-7]</sup>,  $\text{NO}_2$  占  $\text{NO}_x$  的比例

较低, 本实验根据选择性催化氧化(SCO)剂( $\text{Mn-Ce/TiO}_2$ )的氧化率, 增加了模拟烟气中  $\text{NO}_2$  占  $\text{NO}_x$  的比例, 通过建立实验装置, 以氨水作为吸收剂, 对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的吸收过程进行了实验研究, 选出了最佳工艺条件。

### 1 实 验

#### 1.1 实验流程

建立如图 1 所示的实验装置。吸收塔内径为 4 cm, 内装不锈钢  $\theta$  环填料, 填料层高度为 25 cm。

收稿日期: 2011-06-24; 修改稿日期: 2011-08-25。

第一作者及联系人: 范学友(1987—), 男, 硕士研究生, E-mail: fxy705202@126.com。

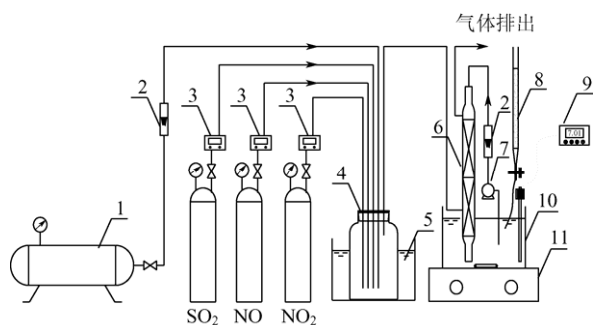


图1 氨吸收法同时脱硫脱硝实验装置

- 1—空压机；2—转子流量计；3—质量流量计；4—缓冲瓶；  
5—恒温水浴；6—填料吸收塔；7—循环泵；8—酸式滴定管；  
9—pH 仪；10—恒温持液槽；11—加热磁力搅拌器

钢瓶气  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  经质量流量计调节流量后，与来自空气压缩机的空气在缓冲瓶内混合，缓冲瓶置于恒温水浴锅内。从缓冲瓶出来的混合模拟烟气从吸收塔底部进入吸收塔，与从吸收塔顶部喷淋而下的吸收液在填料层间逆流接触，进行  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除反应，反应后的吸收液落入吸收塔底部的持液槽，再经循环泵将吸收液送到吸收塔顶部，如此循环吸收。配制 5% 的氨水由酸式滴定管加入持液槽，维持吸收液中 pH 值的稳定。氨水的加入速率根据 pH 值的变化情况进行调节。实验条件为烟气量 80 L/h，吸收液循环流量为 4 L/h，稳定 pH=5，温度为 50 °C， $\text{SO}_2$  浓度为 2000  $\mu\text{L/L}$ ， $\text{NO}_x$  浓度为 400  $\mu\text{L/L}$ ， $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度比为 1。

## 1.2 测量方法

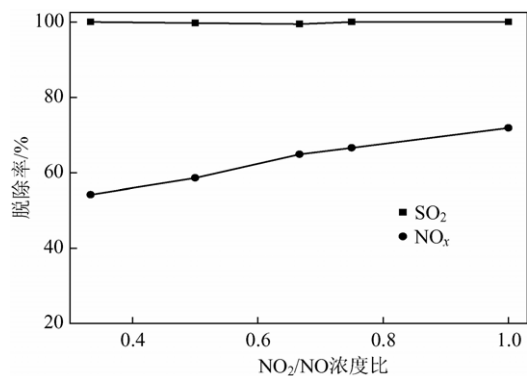
进出口烟气分别用采气袋进行收集，烟气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的浓度由德国 MRU Plus 型烟气分析仪进行测量。

吸收液中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等离子的浓度采用瑞士 DIONEXICS-90 型离子色谱测定， $\text{SO}_3^{2-}$  浓度采用碘量法 (GB1576—2001) 进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NO}_2$ 与 $\text{NO}$ 的浓度比对脱硫脱硝效率的影响

$\text{NO}$  不溶于水，需要将其部分氧化成为  $\text{NO}_2$  后才能采用化学吸收的方式进行脱除，而 Chironna 等<sup>[8]</sup>前期研究也表明，在  $\text{NO}_x$  的吸收中  $\text{NO}_2/\text{NO}$  是极为重要的参数。控制其它实验条件不变，改变  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度比，考察其变化对脱硫脱硝效率的影响，结果如图 2 所示。

图2  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度比对脱除率的影响

从图 2 可以看出， $\text{NO}_2$  与  $\text{NO}$  的浓度比越大， $\text{NO}_x$  的脱除效率越高。主要原因是  $\text{NO}_2$  具有较好的溶解性，易于被氨水溶液吸收。 $\text{NO}_2$  与  $\text{NO}$  的浓度比对  $\text{SO}_2$  的脱除效率影响不明显。

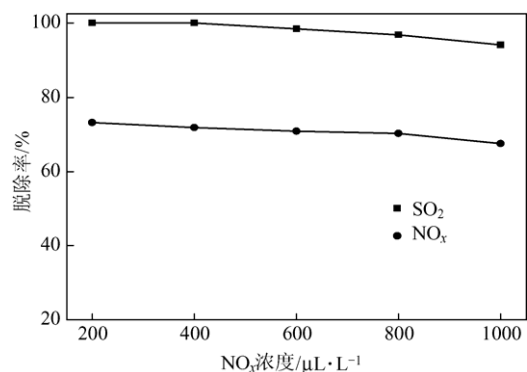
### 2.2 $\text{NO}_x$ 浓度对脱硫脱硝效率的影响

由于煤质参数、锅炉负荷的波动，导致燃煤锅炉烟气中  $\text{NO}_x$  浓度也经常发生变化。因此，考察  $\text{NO}_x$  浓度对脱硫、脱硝效率的影响非常必要。控制实验条件不变，考察了  $\text{NO}_x$  的浓度对脱硫脱硝效率的影响，结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出， $\text{NO}_x$  的脱除效率随着  $\text{NO}_x$  浓度的升高而降低，且  $\text{NO}_x$  的浓度越低， $\text{NO}_x$  的脱除效率越高。 $\text{SO}_2$  的脱除效率随着  $\text{NO}_x$  的升高而降低。这是因为在  $\text{NO}_2$  与  $\text{NO}$  浓度比不变的情况下， $\text{NO}_x$  的浓度越大，溶解进入液相的  $\text{NO}_2$  浓度也越大，与  $\text{SO}_3^{2-}$  发生反应的就越多，从而降低了  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度，使  $\text{SO}_2$  的脱除效率下降。

### 2.3 $\text{SO}_2$ 浓度对脱硫脱硝效率的影响

$\text{SO}_2$  浓度是影响氨法同时脱硫脱硝的一个重要考察指标，控制其它实验条件不变，改变  $\text{SO}_2$  浓度，

图3  $\text{NO}_x$  浓度对脱除率的影响

考察  $\text{SO}_2$  浓度变化对脱硫脱硝效率的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 随着  $\text{SO}_2$  浓度越高,  $\text{NO}_x$  的脱除率有所下降。原因是烟气中  $\text{SO}_2$  的浓度越高, 吸收液中  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度越高, 从而降低了  $\text{NO}$  的脱除效率, 虽然  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的提高有利于  $\text{NO}_2$  的吸收, 但相对于  $\text{NO}$  脱除率的大幅下降而言,  $\text{NO}_2$  的脱除率增长幅度较小, 所以总体上  $\text{NO}_x$  的脱除率仍有所下降。 $\text{SO}_2$  浓度从  $1000 \mu\text{L/L}$  增加到  $3000 \mu\text{L/L}$  时, 脱硫效率有所下降但下降幅度较小。

## 2.4 温度对脱硫脱硝效率的影响

温度是氨法同时脱硫脱硝的一个重要操作条件。控制其它实验条件不变, 改变吸收液温度, 考察吸收液温度变化对脱硫脱硝效率的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,  $\text{NO}_x$  的脱除效率随着温度的升高而降低。一般而言, 温度越高, 吸收反应速率越快, 但  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的溶解度也越低。温度越高,  $\text{SO}_2$  的脱除效率越低。其原因是  $\text{SO}_2$  的溶解度随着温度的上升而下降, 另外,  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  随着温度的升高分解加剧, 从而降低了  $\text{SO}_2$  的吸收率。

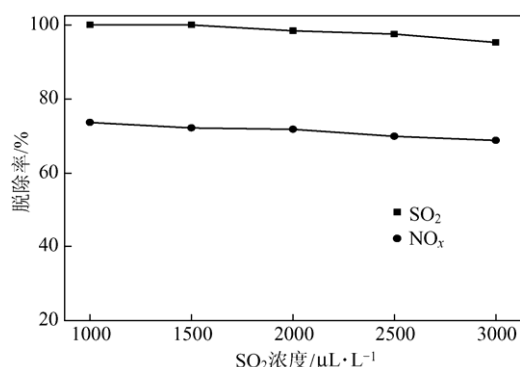


图 4  $\text{SO}_2$  浓度对脱除率的影响

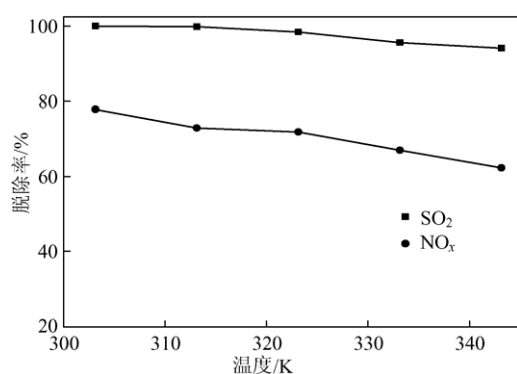


图 5 温度对脱除率的影响

## 2.5 $\text{SO}_3^{2-}$ 浓度对脱硫脱硝效率的影响

根据前面实验结合离子色谱与碘量法的分析发现  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度是影响脱硫脱硝率的又一重要因素。控制其它实验条件不变, 改变吸收液中  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度, 考察  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度变化对脱硫脱硝效率的影响, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 随着  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的升高对  $\text{NO}$  的吸收效率明显下降, 对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的吸收效率有所上升。主要原因是  $\text{NO}$  的吸收是氧化吸收,  $\text{SO}_3^{2-}$  具有较强的还原性, 容易与  $\text{NO}_2$  发生反应<sup>[9]</sup>, 从而加剧了  $\text{NO}$  对  $\text{NO}_2$  的竞争, 随着  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的提高,  $\text{NO}$  的脱除效率逐渐降低, 当  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度在  $100 \text{ mg/L}$  以下时,  $\text{NO}$  的脱除效率下降较快, 当  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度高于  $100 \text{ mg/L}$  时,  $\text{NO}$  脱除效率下降趋于稳定。

## 2.6 氨法脱硫工艺条件下的脱硫脱硝效率的影响

本实验主要是和氨法脱硫相结合的一个组合技术, 因此在实际氨法脱硫运行条件下的测试就尤为重要。稳定 pH 值, 控制其它条件不变, 脱硫脱硝率随 pH 值的变化如图 7 所示。

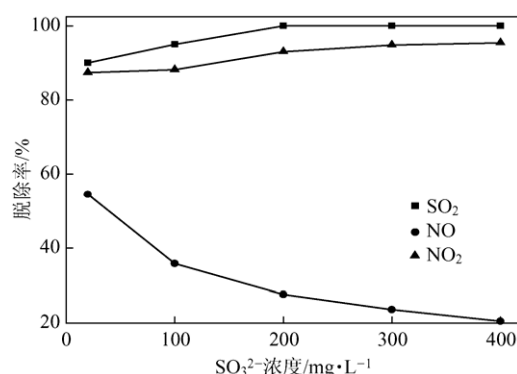


图 6  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度对脱除率的影响

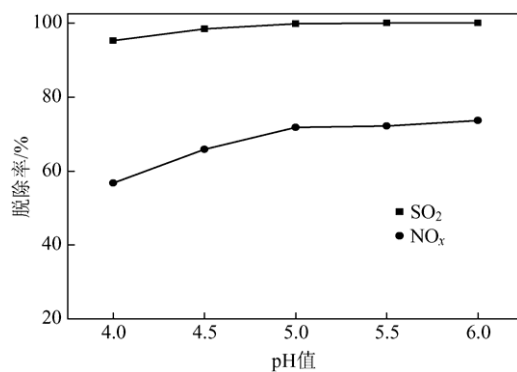


图 7 脱硫脱硝率随 pH 值的变化

从图 7 可以看出,  $\text{NO}_x$  的脱除效率随着 pH 值的升高而增大。当  $\text{pH} < 5$  时, 脱硝效率增长较快, 当  $\text{pH} > 5$  时, 脱硝效率增长趋于稳定, 这主要是当 pH 值较低时  $\text{NO}_2$  容易从溶液解吸出来<sup>[10-11]</sup>。 $\text{SO}_2$  的脱除效率随着 pH 值的升高而增大。当  $\text{pH} > 5$  以后, 脱硫效率维持在 100%。

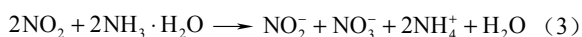
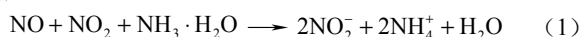
### 2.7 吸收产物及反应分析

在典型氨法脱硫的工艺条件下, 取反应后的吸收液 100 mL, 通过离子色谱和碘量法对溶液中的阴离子进行检测, 吸收液中的主要离子组成及所占比例如表 1 所示。

表 1 吸收液中主要阴离子浓度及所占质量比

阴离子	离子浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	各离子占所有阴离子质量比/%
$\text{NO}_2^-$	62.95	4.31
$\text{NO}_3^-$	69.22	4.74
$\text{SO}_3^{2-}$	102.77	7.14
$\text{SO}_4^{2-}$	918.23	80.99

由表 1 可以看出, 吸收液中主要含有的阴离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ , 占整个阴离子含量的 97.18%。因为吸收液中的主要阳离子为  $\text{NH}_4^+$ , 所以吸收液中主要含有  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ 。其中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  含量最高占 81% 左右, 这主要是因为吸收的过程中, 通入的  $\text{NO}_2$  和空气将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  部分氧化为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。根据溶液中各离子浓度的变化与脱硫脱硝率的关系推测在吸收过程中  $\text{NO}_x$  主要发生了如式 (1) ~ 式 (3) 反应。



## 3 结 论

提出了选择性催化氧化和氨法脱硫相结合的同时脱硫脱硝技术, 以氨法脱硫吸收塔为原型建立模拟吸收实验装置, 用氨水作为吸收剂对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的吸收过程进行了实验研究, 考察了温度、 $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度比、 $\text{SO}_3^{2-}$  浓度等因素对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  脱除效率的影响, 得出如下结论。

(1) 当  $\text{NO}_x$  浓度为  $400 \mu\text{L/L}$ 、 $\text{SO}_2$  浓度为  $2000 \mu\text{L/L}$ 、pH 值为 5、 $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度比为 1、温度为  $50^\circ\text{C}$  时,  $\text{NO}_x$  的脱除效率可达 72%。 $\text{NO}_x$  中包

含  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  能与烟气中  $\text{SO}_2$  溶解进入液相生成的  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  反应, 因而  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度比越大,  $\text{NO}_x$  的脱除效率越高。

(2)  $\text{NO}_2$  对  $\text{SO}_2$  的吸收具有较大的促进作用。 $\text{NO}_2$  与溶液中的  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  反应生成  $\text{NO}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 促使  $\text{SO}_2$  吸收反应向右移动。在最佳工艺条件下,  $\text{SO}_2$  的脱除效率可达 99%, 较没有  $\text{NO}_x$  时的脱硫效率高约 5%。

(3)  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除效率受温度和  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的影响较大, 温度越高,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  在溶液中的溶解度越低, 且  $\text{HNO}_2$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  的分解加剧<sup>[12]</sup>, 因而脱硫脱硝效率随着温度的升高而下降。 $\text{SO}_3^{2-}$  具有较强的还原性, 能促进  $\text{NO}_2$  的吸收, 抑制  $\text{NO}$  的脱除。因此, 要综合考虑  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度对脱硫脱硝率的影响, 控制  $\text{SO}_3^{2-}$  在适宜的浓度范围。

## 参 考 文 献

- [1] Wei Z S, Lin Z H, Niu H J, et al. Simultaneous desulfurization and denitrification by microwave reactor with ammonium bicarbonate and zeolite [J]. *Hazard Mater.*, 2009, 162 (2-3): 837-841.
- [2] 傅军, 肖博文, 涂晋林.  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  液相反应研究进展[J]. 化工进展, 1999, 18 (1): 26-28.
- [3] 马双忱, 马京香, 赵毅, 等. 紫外/过氧化氢法同时脱硫脱硝的研究[J]. 热能动力工程, 2009, 24 (6): 792-794.
- [4] 罗永刚, 李大骥, 杨亚平. 活性炭联合脱硫脱硝工艺[J]. 热能动力工程, 2001, 16 (4): 444-446, 465.
- [5] Lee H K, Deshwal B R, Yoo K S. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  by sodium chlorite solution in wetted-wall column. [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, 22 (2): 208-213.
- [6] Guo R T, Gao X P, Pan W G, et al. Absorption of  $\text{NO}$  into  $\text{NaClO}_3/\text{NaOH}$  solutions in a stirred tank reactor [J]. *Fuel*, 2010, 89 (11): 3431-3435.
- [7] Chien T W, Chu H, Hsueh H T. Kinetic study on absorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  with acidic  $\text{NaClO}_2$  solutions using the spraying of column [J]. *Environmental Engineering*, 2003, 129 (11): 967-974.
- [8] Chironna R J, Altshuler B. Chemical aspects of  $\text{NO}_x$  scrubbing[J]. *Pollution Engineering*, 1998, 31: 32-37.
- [9] David L, Wang Y Z, Chang S G. Oxidation of aqueous sulfite ion by nitrogen dioxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27: 2162-2167.
- [10] Sada E, Kumazawa H, Kudo I, et al. Absorption of  $\text{NO}$  in aqueous mixed solutions of  $\text{NaClO}_2$  and  $\text{NaOH}$ [J]. *Chemical Engineering Science*, 1978, 33 (1): 315-318.
- [11] Sada E, Kumazawa H, Yamanaka Y, et al. Kinetics of absorption of sulfur dioxide and nitric oxide in aqueous mixed solution of sodium chlorite and sodium hydroxide[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1978, 11 (4): 276-282.
- [12] 马双忱, 赵毅, 陈颖敏. 液相催化脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的机理讨论[J]. 华北电力大学学报, 2001, 28 (4): 75-79.