

文章编号: 1006-4729(2010)02-0151-06

# 湿法烟气脱硝技术研究进展

张金龙, 辛志玲, 张大全

(上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090)

**摘要:** 主要介绍了国内外湿法烟气脱除  $\text{NO}_x$  的研究进展, 如碱液吸收法、酸吸收法、氧化吸收法、还原吸收法、生物法和络合吸收法等, 分析了各种方法目前存在的优缺点, 并针对我国国情对我国烟气湿法净化技术的发展方向提出了建议。

**关键词:** 湿法; 脱硝; 烟气

中图分类号: TU834.6+34 TF547.2

文献标识码: A

## Research Progress of Wet Flue Gas Denitrification Technology

ZHANG Jin long XIN Zhi ling ZHANG Da quan

(School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract** This article introduces the research progress of  $\text{NO}_x$  removal by wet process both at home and abroad including alkali liquor absorption process, acid absorption process, oxidation absorption process, reduction absorption process, biology process and complexation absorption process, analyzing the advantages and disadvantages of different methods, putting forward the proposal to the development trend of wet flue gas purification technology in China.

**Key words:** wet method; denitrification; flue gas

随着我国经济的发展, 在能源消费中带来的环境污染越来越严重, 加上我国对  $\text{SO}_2$  排放控制的加强和汽车数量的增加,  $\text{NO}_x$  对酸雨的贡献将逐步赶上或超过  $\text{SO}_2$ 。当前世界各国政府高度重视对  $\text{NO}_x$  的排放控制, 许多国家已制定了严格的  $\text{NO}_x$  排放标准。

目前国内外研究的干法烟气脱硝技术主要有选择性催化还原法 (SCR)、选择性非催化还原法 (SNCR)、吸附法、高能等离子体氧化法等。SCR

和 SNCR 在工业上已得到应用。但 SCR 法存在投资及运行费用高, 催化剂易失活, 排放  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  等二次污染物, 操作温度范围窄等缺陷; SNCR 法存在脱硝效率低, 操作温度高, 以及氨泄漏等缺点; 吸附法存在吸附容量不够大, 阻力较大, 再生较为复杂等缺点; 高能等离子体氧化法存在处理单位体积的烟气能耗较高, 所需的设备及维修费用高昂, 设备结构复杂等缺点。而湿法脱硝技术具有工艺设备简单, 操作温度低, 耗能少, 处

收稿日期: 2009-06-30

作者简介: 张金龙 (1986-), 男, 在读硕士, 山东枣庄人。主要研究方向为大气污染控制。E-mail: jhnlonezhang@163.com

基金项目: 上海市自然科学基金 (08ZR1408800); 上海市重点学科建设项目 (P1304); 上海市高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室项目。

理费用低等优点.近年来,各国学者对湿法烟气脱硝技术进行了广泛研究,取得了一定的进展<sup>[1]</sup>.

本文主要介绍湿法烟气脱除  $\text{NO}_x$  的研究进展,分析各种方法的优缺点,并针对我国国情提出相关建议.湿法烟气脱硝技术主要包括碱液吸收法、酸吸收法、氧化吸收法、还原吸收法、微生物法和络合吸收法等.

## 1 碱液吸收法

$\text{NO}$ 基本不与水及碱作用,在水中的溶解度也很低,如表 1所示.

表 1  $\text{NO}$ 的溶解度

温度 / $^{\circ}\text{C}$	$g \text{ NO}/100 g \text{ H}_2\text{O}$	温度 / $^{\circ}\text{C}$	$g \text{ NO}/100 g \text{ H}_2\text{O}$
10	0.007 56	40	0.004 39
20	0.006 17	50	0.003 76
30	0.005 17	60	0.003 24

常压下水或碱液吸收  $\text{NO}$ 的效率很低,一般只运用于处理含  $\text{NO}_2$  超过 50%的  $\text{NO}_x$  废气,不适用于燃烧废气脱硝.碱性溶液和  $\text{NO}_2$  反应生成硝酸盐和亚硝酸盐,碱性溶液可以是钠、钾、镁、铵等离子的氢氧化物或弱酸盐溶液.

碱液吸收法的优点是能将  $\text{NO}_x$  回收为有销路的亚硝酸盐或硝酸盐产品,有一定经济效益.工艺流程和设备也较简单.缺点是吸收效率不高,对  $\text{NO}_2/\text{NO}$  的比例也有一定限制<sup>[2]</sup>.

碱液吸收法广泛用于我国常压法、全低压法硝酸尾气处理和其他场合的  $\text{NO}_x$  碱液吸收法废气治理,但该方法在我国应用的技术水平不高,吸收后尾气浓度仍很高,在 10% ~ 80%以上,已无法达到日益严格的排放要求.

## 2 酸吸收法

$\text{NO}$ 在硝酸中的溶解度比在水中大得多,因此可用硝酸吸收  $\text{NO}_x$  尾气.  $\text{NO}_x$  可充分地浓硫酸吸收,利用此性质,可以把  $\text{NO} + \text{NO}_2$  吸收到浓硫酸中,制成亚硝酸硫酸 ( $\text{NOHSQ}$ ).不过亚硝酸硫酸能被水分解,所以不适用于含水气体.酸吸收法的缺点是需要加压,且酸循环量较大,能耗较高<sup>[2,3]</sup>.

文献 [4],文献 [5],文献 [6]显示杂多酸(钼硅酸)能有效吸收  $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}_x$ .典型的组成有  $\text{H}_4\text{SMO}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SW}_{12}\text{O}_{40}$  等,其脱硝

机理主要是利用杂多酸中金属离子与烟气中的  $\text{NO}_x$  构建一个自催化氧化还原体系,其中以  $\text{H}_4\text{SMO}_{12}\text{O}_{40}$  最为廉价,且无毒无害,杂多酸中的  $\text{M}^{\text{O}}$  为 6价(最高价态),极易被还原成低价的  $\text{M}^{\text{O}}$  ( $\text{V}$ ),  $\text{NO}_x$  还原成  $\text{N}_2$ ,这些低价  $\text{M}^{\text{O}}$  反过来也极易被氧化为高价态.研究表明,钼硅酸可以脱除烟气中 98%以上的  $\text{SO}_2$  和 40%左右的  $\text{NO}_x$ <sup>[9]</sup>.

## 3 氧化吸收法

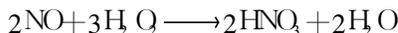
$\text{NO}$ 除生成络合物外,在水或碱液中都几乎不被吸收,而  $\text{NO}_2$  易溶于碱液,可考虑先将  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ ,再进行碱液吸收.另外,不必也不可能将  $\text{NO}$  全部氧化为  $\text{NO}_2$ .研究表明,对于烟道气中的  $\text{NO}_x$  气体,吸收等分子的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  比单独吸收  $\text{NO}_2$  具有更大的吸收速度.这是由于  $\text{NO} + \text{NO}_2$  生成的  $\text{N}_2\text{O}_3$  溶解度较大,在气相可与  $\text{H}_2\text{O}$  瞬间反应生成  $\text{HNO}_3$ ,而  $\text{HNO}_3$  溶解度很高.为了有效地吸收  $\text{NO}$ ,需要将尾气中的  $\text{NO}$  氧化到  $\text{NO}_2/\text{NO}$  为 1 ~ 1.3.而在低浓度下, $\text{NO}$ 的氧化速度非常缓慢,需要采用催化氧化和氧化剂直接氧化.而氧化剂有气相氧化剂和液相氧化剂两种<sup>[7]</sup>.

气相氧化剂有  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  等;液相氧化剂有  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KB}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_7$  等<sup>[8,9]</sup>.

SADA对  $\text{NO}$  与  $\text{NaClO}_2$  在碱性溶液的反应进行了研究<sup>[7]</sup>,提出了如下反应式:



BAVEJA等<sup>[10]</sup>研究认为, $\text{NO}$ 和过氧化氢在水溶液中发生如下反应:



该反应属于快速不可逆反应,对  $\text{NO}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  而言,都是一级反应.通过这一反应,不溶于水、反应惰性的  $\text{NO}$  被氧化成硝酸,实现了  $\text{NO}$  的脱除和回收.

文献 [11]显示  $\text{NaClO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{CO}$  是一种比较理想的脱硝吸收溶液,该吸收剂有很高的脱硝效率,实验证明尿素基本上无副反应发生,  $\text{NO}$  的脱除率随着  $\text{NaClO}_2$  浓度的升高而提高,在 0.005 mol/L 时达到最佳.吸收液的 pH 值对脱硝率有很大影响,脱除率随 pH 的增加而降低,其影响因素比较复杂.氧化吸收法的实际应用取决于氧化剂的成本.在气相氧化剂中,  $\text{O}_3$  和  $\text{ClO}_2$  活性都很高,都可在 1 s 停留时间内将  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ ,但

O<sub>2</sub>的价格很昂贵,CO<sub>2</sub>费用稍低,却会引入大量氯化物,造成处理困难。

在液相氧化剂中,硝酸氧化法成本较低。国内硝酸氧化碱液吸收流程已用于工业生产,其他氧化剂因成本过高,国内很少采用。硝酸氧化碱液吸收法比较适用于硝酸尾气的处理,因为硝酸的来源和作为氧化剂的稀硝酸的回收不成问题。除此之外,氧化吸收法还存在一些缺点,如吸收过程产生的酸性废液难以处理,氯酸对设备造成腐蚀,氯酸氧化吸收液的制备复杂、运输成本高等。

## 4 还原吸收法

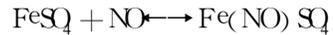
气相还原液相吸收如氨碱溶液吸收法,先将氨送入烟气中进行气相还原,再将烟气进入碱溶液吸收,未反应的NO<sub>x</sub>与碱液反应生成硝酸盐和亚硝酸盐可作肥料。液相还原吸收是利用液相还原剂将NO<sub>x</sub>还原为N<sub>2</sub>,常用的还原剂有亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫化物、尿素水溶液等。液相还原剂同NO的反应并不生成N<sub>2</sub>,而是生成N<sub>2</sub>O而且反应速度不快,因此液相还原吸收法必须预先将NO氧化为NO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。随着NO<sub>x</sub>氧化度的提高,还原吸收效率逐步增加。为改善吸收效率,LEE等通过投加添加剂对尿素法烟气同时脱硫脱氮进行了研究和改进,加入添加剂可以起到催化、缓冲促效作用,添加剂反应前后不变。该方法的脱硫效率可达95%以上,脱氮效率达40%~60%<sup>[12]</sup>。

## 5 络合吸收法

络合吸收法是20世纪80年代发展起来的一种同时脱硫脱氮的新方法,美国、日本等国家研究起步较早。由于烟气中NO<sub>x</sub>的主要成分NO(占95%)在水中的溶解度很低,从而大大增加了气-液传质阻力。络合吸收法利用液相络合吸收剂直接与NO反应,增大NO在水中的溶解性,从而使NO易于从气相转入液相。该法特别适用于处理主要含NO的燃煤烟气,在实验装置中可以达到90%或更高的NO脱除率。亚铁络合吸收剂可以作为添加剂直接加入石灰石膏法烟气脱硫的浆液中,只需在原有的脱硫设备上稍加改造,就可以实现同时脱除SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,节省高额的固定投资。

### 5.1 硫酸亚铁法

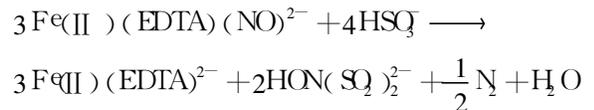
FeSO<sub>4</sub>与NO会发生如下的吸收反应<sup>[13]</sup>:



该反应是放热反应,低温有利于吸收,加热则解吸。吸收液一般含20%的FeSO<sub>4</sub>,0.5%~1.0%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,加入少量的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>能防止Fe<sup>2+</sup>的氧化和FeSO<sub>4</sub>的水解。研究表明,FeSO<sub>4</sub>吸收NO的最大可能量相当于FeSO<sub>4</sub>与NO的摩尔比(1:1)。但当尾气中的O<sub>2</sub>大于3.0%时,Fe<sup>2+</sup>易被氧化为Fe<sup>3+</sup>。

### 5.2 Fe(II)-EDTA法

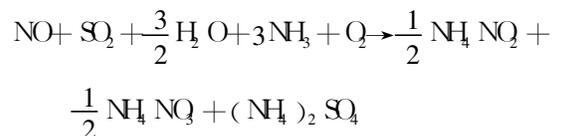
用Fe(II)-EDTA溶液脱除废气NO的方法最初由国外学者提出,20世纪80年代以后,许多学者对这一反应的动力学、平衡常数进行了较为系统的研究<sup>[14-18]</sup>。文献[18]和文献[19]认为亚硫酸根的存在能使与Fe(II)-EDTA络合的NO和Fe(III)-EDTA还原,从而使NO的吸收速率能维持在一个较高的水平,并提出下述的反应方程:



虽然国外学者对Fe(II)-EDTA脱氮进行了近30年的研究,但到目前为止鲜有工业化报道,主要原因是Fe(II)易被氧化为Fe(III),而Fe(III)-EDTA离子不能与NO络合,使吸收效率迅速下降,而用电解还原法或铁粉还原法再生Fe(II)会使工艺复杂,费用增加。

### 5.3 钴氨络合氧化法

龙湘犁等<sup>[20]</sup>以现有的湿法脱硫工艺为基础,提出以钴氨离子为主催化剂,碘、溴等卤素离子为助催化剂的复合催化体系,以烟道气中的尾氧为氧化剂,在液相中实现NO的催化氧化和回收,并且同时脱除和回收SO<sub>2</sub>。该方法主要可分为NO的液相氧化、SO<sub>2</sub>的吸收和氧化、Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>的再生,以及I的再生4部分,总反应为:



研究表明,在浓度为335~1339 mg/m<sup>3</sup>时,NO的脱除率可达80%以上,在浓度为1071~3348 mg/m<sup>3</sup>时,SO<sub>2</sub>的脱除率可达100%。与Fe-EDTA法相比,该方法具有效率高、持续时间长的

特点. 加入  $I^-$  离子, 并且采用紫外光催化的方法, 可以实现二价钴络离子的再生.  $Br^-$  离子也有类似效果, 但劣于  $I^-$  离子, 并测定  $I^-$  离子的最佳加入量为  $C^{6+}/I=4$  其最佳含氧量为 5.2%, 最佳温度为 50 °C.

该方法可望与现有的氨法脱硫工艺相结合, 实现同时脱硫脱硝. 但该方法还存在一些问题, 如在紫外光的照射下, 实现  $C^{6+}$  和  $I^-$  的两个循环的耦合, 会造成实际应用中资源的浪费.

#### 5.4 其他金属络合吸收法

由于  $Fe(II)-EDTA$  易被氧化<sup>[21, 22]</sup>, 1988年 CHANG等<sup>[23]</sup> 提出用含有  $-SH$  基团的氨基酸和脂肪酸 (如半胱氨酸、青霉胺、谷胱甘肽、半胱氨酰甘氨酸、N-乙酰半胱氨酸和乙酰青霉胺) 的亚铁络合物来同时脱硫脱硝. 与  $Fe(II)-EDTA$  相比, 这些络合物不仅能稳定亚铁离子, 还能将生成的铁离子还原成亚铁离子,  $NO$  被还原为  $N_2$ , 因此能够长时间地保持  $NO$  和  $SO_2$  的高脱除率. CHANG等又在 50 °C 且  $pH$  值为 5.5~7 时, 用搅拌反应器测定青霉胺、间-2,3-二巯基丁二酸、2-氨基乙硫醇、L-(+)-半胱氨酸等的亚铁离子络合物与  $NO$  反应的速率, 发现这些反应是二级反应, 而且溶液的  $pH$  值对反应速率影响很大.

CHANG等<sup>[24]</sup> 又采用  $Fe^{2+}(DMPS)_2$  来脱除烟气中的  $NO$  ( $DMPS$  指二巯基丙烷磺酸, 其分子式为  $HSCH_2CH(SH)CH_2SO_3^-$ ). 吸收液  $Fe^{2+}(DMPS)_2$  采用电解的方法再生, 在电解过程中同时实现了络合  $NO$  的电化学脱除和  $S-S$  到  $S-SH$  的电化学还原, 据称该法能克服  $Fe^{2+}(EDTA)$  法的缺点并具有和  $Fe^{2+}(EDTA)$  法相比拟的效率. 随后 SHI Yac 和 CHANG等<sup>[25, 26]</sup> 又分别在搅拌反应器和紊流接触吸收器内检测了  $Fe^{2+}(DMPS)_2$  与  $NO$  反应的速率, 发现反应速率随着  $pH$  值的增大 (由 4 升到 7) 而增大, 当  $pH$  值高于 7 后, 反应速率略有下降, 且该反应呈拟一级反应.

李天全等<sup>[27]</sup> 采用 2-羟基-3-氨基丙磺酸盐亚铁螯合物法来去除  $NO_x$ ,  $NO$  入口浓度从 134~938  $mg/m^3$  变化时,  $NO$  脱除率均在 80% 以上. 随着  $NO$  的吸收,  $Fe^{2+}$  被氧化,  $NO$  吸收率逐渐下降.

目前, 金属络合吸收处理  $NO_x$  的方法很有可能成为一个研究的热点. 根据  $NO_x$  液相吸收过程的传质理论, 即最广泛且较成熟的双膜理论的推

导, 湿法脱硝主要由液膜控制, 其传质阻力主要集中于液膜中. 因此, 要想提高脱硝效率, 就需提高总传质系数, 增大液相湍动程度. 另外, 还需要进一步探索湿法脱硝的反应机理, 控制好反应过程, 优化其工艺流程, 以降低投资和运行成本, 简化操作工序<sup>[28, 29]</sup>.

络合吸收法的缺点是螯合物易损失, 吸收液易失活, 吸收液再生速度较慢, 废液处理复杂等.

## 6 微生物法

微生物法烟气脱硝的原理为: 适宜的脱氮菌在有外加碳源的情况下, 利用  $NO_x$  作为氮源, 将  $NO_x$  还原成最基本的无害的  $N_2$ , 而脱氮菌本身获得生长繁殖. 其中  $NO_2$  先溶于水形成  $NO_3^-$  及  $NO_2^-$ , 再被生物还原为  $N_2$ , 而  $NO$  被吸附在微生物表面后直接被微生物还原为  $N_2$ . 因此, 生物法净化  $NO_x$  也主要利用了反硝化细菌的异化反硝化作用<sup>[30]</sup>.

在废气的生物处理中, 微生物的存在形式可分为悬浮生长系统和附着生长系统两种. 悬浮生长系统是指微生物及其营养物质存在于液相中, 气体中的污染物通过与悬浮物接触后转移到液相中而被微生物所净化, 其形式有喷淋塔、鼓泡塔等生物洗涤器. 而在附着生长系统中, 废气在增湿后进入生物滤床, 通过滤层时, 污染物由气相转移到生物膜表面并被微生物净化. 悬浮生长系统及附着生长系统在净化  $NO_x$  方面各具优势: 前者相对后者来说, 微生物的环境条件及操作条件易于控制, 但因  $NO_x$  中的  $NO$  占有较大的比例, 而  $NO$  又不易溶于水, 使得  $NO$  的净化率不高.

艾德荷国家工程实验室开发了利用脱氮菌还原处理烟道气中  $NO_x$  的工艺. 该研究将含  $NO$  为 100~400  $g/L$  的烟气通过一个堆肥填料塔, 当烟气在塔中的停留时间约为 1 min,  $NO$  进口浓度为 335  $mg/m^3$  时,  $NO$  的净化率为 99%. 塔中细菌生存的最佳温度为 30~45 °C,  $pH$  值为 6.5~8.5<sup>[30]</sup>.

微生物法对细菌的种类要求较高, 废气中的颗粒物在滤床中积累过多, 易造成滤床堵塞, 阻力增大. 随着研究的不断深入, 该技术将会从各方面得到全面发展.

## 7 结束语

干法脱硝技术主要存在投资运行费用较高等

问题, 而湿法脱硝技术具有工艺设备简单、操作温度低、耗能少、处理费用低等优点, 在我国具有很大的发展潜力。综合吸收法将是我国湿法烟气脱硝的主要发展方向。尽管目前进行了很多研究, 但大多停留在实验室研究阶段, 离工业应用尚有一定距离, 因此, 研究和开发具有处理效果好、投资及运行费用低、无二次污染的湿法烟气脱硝技术迫在眉睫。

### 参考文献:

- [ 1 ] 印建朴, 熊源泉. 湿法烟气脱除  $\text{NO}_x$  的研究进展 [ J ]. 能源研究与利用, 2008 3(4): 6-9.
- [ 2 ] ZENG X ian-geng Optimization and adjustment to the mother solution ratio during the treatment of tail gas from nitric acid plant [ J ]. Chemical Engineering Design Communications 2004 ( 14 ): 37-41.
- [ 3 ] 童志权, 陈焕钦. 工业废气污染控制与利用 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1989 25-40
- [ 4 ] FUNH K CHINAKALIK YIP B C et al A dihydrate complex of molybdosilicic acid and hexamethylphosphoramide [  $\{ (\text{CH}_3)_2 \text{N} \}_3 \text{PO} \}_5 [ \text{H}_4 \text{SMO}_{12} \text{O}_{40} ] 2\text{H}_2\text{O} [ \text{ J ]. Acta Cryst 1998 54(1): 327-329$
- [ 5 ] 赵由才, 徐迪民. 钼硅酸化学吸收同时去除气流中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  [ J ]. 同济大学学报: 自然科学版, 1995 4(6): 403-408.
- [ 6 ] 马双忱, 赵毅, 陈传敏. 采用杂多酸化合物溶液同时脱硫脱氮的实验研究 [ J ]. 环境工程学报, 2002 3(3): 47-50.
- [ 7 ] SADA E KUMAZAWA H KUDO, I et al Absorption of  $\text{NO}$  in aqueous mixed solution of  $\text{NaClO}_2$  and  $\text{NaOH}$  [ J ]. Chemical Engineering Science 1978 ( 33 ): 315-318
- [ 8 ] CHU H CHEN TW, LISY. Simultaneous absorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  from flue gas with  $\text{KMnO}_4 / \text{NaOH}$  solutions [ J ]. Sci Total Environ, 2001, (2): 127-135
- [ 9 ] YANG Chen-lu HENRY Shaw Aqueous absorption of nitric oxide induced by sodium chlorite oxidation in the presence of sulfur dioxide [ J ]. Environ Progress, 1998 17(2): 80-85.
- [ 10 ] BAVEJA K K SUBBA D R aq SARKAR M K Kinetics of absorption of nitric oxide in hydrogen peroxide solutions [ J ]. Chem Eng, 1979 12(6): 322-326
- [ 11 ] WEI Jin-cao ILO Yun-bai YU Ping et al Removal of  $\text{NO}$  from flue gas by wet scrubbing with  $\text{NaClO}_2 / (\text{NH}_2)_2 \text{CO}$  solutions [ J ]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2009 15(1): 16-22
- [ 12 ] LEE J B K M S D Kinetics of  $\text{NO}_x$  reduction by urea solution in a pilot scale reactor [ J ]. Journal of Chemical Engineering of Japan 1996 ( 4 ): 620-627
- [ 13 ] KASPER J M CLAUSEN C A COOPER C D Control of nitrogen oxide emissions by hydrogen peroxide-enhanced gas phase oxidation of nitric oxide [ J ]. Air & Waste Management Association 1996 46(7): 127-133.
- [ 14 ] LITTLE, JOHN D CHANG S Identification of species in a wet flue gas desulfurization and system by laser raman spectroscopy [ J ]. Environmental Science & Technology 1984 18(4): 305-312
- [ 15 ] HISHINUMA Yukio KAJI Ryueichi AKMOTO Hideoshi et al Reversible binding of  $\text{NO}$  to  $\text{Fe(II)}$  edta [ J ]. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1979 52( 10 ): 2 863-2 865.
- [ 16 ] HOFELE J D VELZEN van LANGENKAMP H et al Absorption of  $\text{NO}$  in aqueous solutions of  $\text{Fe(II)NTA}$ : determination of the equilibrium constant [ J ]. Chemical Engineering and Processing 1996 35(4): 295-300
- [ 17 ] WESWELER W, BILMHOFFER R, WESTMANN T Absorption of nitrogen monoxide in aqueous solutions containing sulfite and transition metal chelates such as  $\text{Fe(II)}-\text{EDTA}$ ,  $\text{Fe(II)}-\text{NTA}$ ,  $\text{Co(II)}-\text{trien}$  and  $\text{Co(II)}-\text{tren}$  [ J ]. Chemical Engineering and Processing 1986 20(3): 155-166.
- [ 18 ] LI Hua-sheng FANG Wen-chi Kinetics of absorption of nitric oxide in aqueous  $\text{Fe(II)EDTA}$  solution [ J ]. Industrial & Engineering Chemistry Research 1988 27(5): 770-774.
- [ 19 ] SADA E KUMAZAWA H HIKOSAKA H A kinetic study of absorption of  $\text{NO}$  into aqueous solutions of  $\text{Na}_2 \text{SO}_3$  with added  $\text{Fe(II) edta}$  chelate [ J ]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 1986 25(3): 386-390
- [ 20 ] 龙湘犁.  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  同时吸收过程研究 [ D ]. 上海: 华东理工大学, 2001
- [ 21 ] ZANG V ELDIK R Van Kinetics and mechanism of the autoxidation of iron (II) induced through chelation by ethylenediamine triacetate and related ligands [ J ]. Inorg Chem, 1990 29(9): 1 705-1 711
- [ 22 ] WUBSH J BEENACKERS A A C M Kinetics of the oxidation of ferrous chelates of EDTA and HEDTA in aqueous solution [ J ]. Ind Eng Chem Res 1993 32(11): 2 580-2 594
- [ 23 ] CHANG S G LITTLE, JOHN D LU D K Use of ferrous chelates of SH-containing amino acids and peptides for the removal of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) and sulfur dioxide from flue gas [ J ]. Ind Eng Chem Res, 1988 27(11): 2 156-2 161
- [ 24 ] ERIC K PHAM CHANG Shih-ger Removal of  $\text{NO}$  from flue gases by absorption to an iron (II) thiochelaate complex and subsequent reduction to ammonia [ J ]. Nature 1994 ( 1 ): 139-141
- [ 25 ] SHI Yao LITTLE, JOHN David PETER B Removal of nitric oxide from flue gas with iron thiochelaate aqueous solution in a turbulent contact absorber [ J ]. Environmental Progress 1996 15(3): 153-158
- [ 26 ] SHI Yao LITTLE, JOHN David CHANG Shih-ger Kinetics of  $\text{NO}$  absorption in aqueous iron(II) Bis( 2, 3-dimercapto-1-propanesulfonate) solutions using a stirred reactor [ J ]. Ind Eng Chem Res, 1996 35(5): 1 668-1 672
- [ 27 ] 李天全, 李倚剑, 郑志明, 等. 2-羟基-3-氨基丙磺酸盐亚铁螯合物清除  $\text{NO}_x$  的研究 [ J ]. 四川联合大学学报: 工程科

学版, 1999 3(4): 7-12

- [ 28 ] LONG Xiang, Ji XN Zhi ling, CHEN Mao bing et al. Kinetics for the simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> with cobalt ethylenediamine solution [ J ]. Separation and Purification Technology 2008 58(3): 328-334.
- [ 29 ] ZHOU Chun qiong, DENG Xian he, PAN zha o. qun. Removing NO with triglycine cobalt solution [ J ]. Journal of Chemical

Industry and Engineering China 2006 57(4): 943-947.

- [ 30 ] SRIVASTAVA R K, HALL R E. Nitrogen oxides emission control options for coal-fired electric utility boilers [ J ]. Air & Waste Manage Assoc, 2005 55(9): 1 367-1 388.
- [ 31 ] 郝吉明, 马广大. 大气污染控制工程 [ M ]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 372-376.

(上接第 147 页)

如图 6 所示. 图 6 中, 空塔气速的提高造成脱硫效率的下降. 脱硫器采用逆流操作, 空塔气速增大, 烟气在反应器中的停留时间缩短, 减少了气、液间的接触时间, 造成整个塔体的脱硫效率降低. 本试验表明, 空塔气速控制在 5 m/s 以下时, 脱硫效率较高.

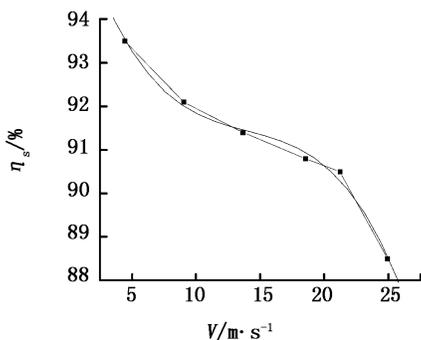


图 6 空塔气速对 SO<sub>2</sub> 脱硫效率的关系曲线

## 4 结 论

(1) 当液气比在 3.5 左右时, 脱硫效率最高, 约为 94.5%, 继续增大液气比, 脱硫效率增大缓慢.

(2) pH 为 3.5 时, 最佳镁硫比的值应控制在 1.1~1.2. 吸收液 pH 值越高, 越有利于 SO<sub>2</sub> 的吸

收, 但 pH 值过高容易造成系统结垢和堵塞. 吸收液 pH 值控制在 5.5 左右, 脱硫效果达到最佳.

(3) 脱硫效率与烟气入口 SO<sub>2</sub> 浓度近似成反比, 当进口 SO<sub>2</sub> 浓度增大, 脱硫效率呈直线下降; 实验控制风速在 4.45~24.9 m/s, 脱硫效率在风速小于 5 m/s 时达到最高.

(4) 镁法脱硫工艺既能实现以较低造价达到高效脱硫的环保要求, 又彻底解决了副产物处理问题, 并为企业获得可观经济效益, 因而是一种具有明显优越性和广泛应用前景的先进脱硫工艺.

## 参考文献:

- [ 1 ] 李忠于. 国外烟气脱硫技术 [ J ]. 硫酸工业, 1996 (4): 46-58.
- [ 2 ] MANOJ V, Dasgankar. Enhancement of gas-liquid mass transfer by small reactive particles: analytical high mass transfer coefficients absorption of sulfur dioxide in aqueous slurries of Ca(OH)<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> particles [ J ]. Chemical Engineering Journal 2001 (5): 203-212.
- [ 3 ] 冯玲, 蔡树中. 烟气脱硫技术的发展及应用现状 [ J ]. 环境工程, 1997 4(2): 19-24.
- [ 4 ] 刘忠, 赵毅, 胡满银, 等. 脱硫新技术的发展和现状 [ J ]. 电力情报, 1996 (3): 21-24.
- [ 5 ] 景启国, 徐康富. 氧化镁 FGD 脱硫过程的建模及其应用 [ J ]. 环境污染治理技术及设备, 2005 11(6): 32-38.
- [ 6 ] 晏乃强, 施耀, 吴忠标, 等. 双碱法旋流板烟气脱硫工艺 [ J ]. 环境科学, 1998 19(5): 72-74.