

有机亚砷类催化剂催化氧化脱硫脱硝研究

熊英莹, 杨阳, 白涛

(山西大学 动力工程系, 山西 太原 030006)

摘要:为了开发简易、有效和成本低的燃煤烟气污染物控制方法,搭建模拟试验系统,对有机亚砷类催化剂催化氧化脱硫脱硝一体化技术进行了研究。结果表明,在烟气温度150℃左右,有机亚砷类催化剂可以高效脱除单质汞和硫氧化物,并且可以脱除合成烟气中的大量氮氧化物;通过添加氢氧化铵控制系统pH值,汞脱除效率可达95%;溶液pH>6.3,SO₂脱除率99.5%以上,pH<4时,SO₂脱除率低于60%;NO_x的脱除取决于烟气中的NO和NO₂的相对形态,实际操作中烟气入口处通入强氧化剂O₃,将NO氧化为N₂O₃和NO₂,再进行后续的脱除,可以保证烟气中氮氧化物的脱除效率不低于80%。结果表明采用有机亚砷类催化剂是在低温条件下处理燃煤烟气多种污染物的可行选择。

关键词:有机亚砷;催化氧化;脱硫脱硝

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)04-0084-05

Catalytic oxidative desulfurization and denitration of organic sulfoxide catalysts

Xiong Yingying, Yang Yang, Bai Tao

(Department of Power Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: In order to develop a simple, effective and low-cost control method for coal-fired flue gas, the integrated technology of catalytic oxidative desulfurization and denitration of organic sulfoxide is based on the modeling test system. Results indicate that while the flue gas temperature is about 150 °C, sulfoxide organic catalyst can remove elemental mercury and sulfur dioxide efficiently, and can remove a large number of nitrogen oxide in flue gas. Controlling system pH by adding ammonium hydroxide, the efficiency of mercury removal can reach 95%. When the pH value is greater than 6.3, the removal rate of sulfur dioxide is above 99.5%, and when the pH value is less than 4, the removal rate of sulfur dioxide is less than 60%. The removal of NO_x depends on the form of NO and NO₂ relatively in flue gas. In actual operation, the flue gas inlet is connected to the powerful oxidant O₃ to oxidize NO to be N₂O₃ and NO₂, then followed by subsequent removal. The removal efficiency of nitrogen oxide in flue gas can guarantee to 80% or higher. Results indicate that the use of organic sulfone catalysts is a feasible option for the treatment of various pollutants in coal combustion under low temperature.

Key words: organic sulfoxide; catalytic oxidative; desulfurization; denitration

0 引 言

目前,燃煤机组广泛采用的烟气脱硫脱硝技术是传统的脱硫技术(FGD)与选择性催化还原技术(SCR),该技术能够脱除95%以上的SO₂和80%以上的NO_x,但仍然是单独使用脱硫、脱硝技术,没有摆脱设备复杂、占地面积大、运行和投资费用较高、易造成二次污染、需要处理废水和废渣等问题^[1-3]。

由于SO₂和NO_x都是酸性气体,具备酸性气体的共性,使得烟气同步脱硫脱硝成为可能^[4]。国际上把开发技术简单、运行成本低、具有良好运行性能的脱硫脱硝一体化技术作为工业烟气治理技术发展的方向之一^[5-6]。脱硫脱硝一体化技术经过多年的发展,有多种技术方法,目前被认为有价值的方法包括干法、湿法、生物法3类^[7-10]。Rau J Y等^[11]研究了炭材料的吸附催化技术,试验中脱硝、脱硫、除尘率

收稿日期:2017-06-01;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.04.013

基金项目:山西省科技重大专项资助项目(MD2015-04)

作者简介:熊英莹(1979—),女,山西太原人,讲师,博士,从事火电厂高效燃烧及污染物排放治理研究工作。E-mail:xiogy@sxu.edu.cn

引用格式:熊英莹,杨阳,白涛.有机亚砷类催化剂催化氧化脱硫脱硝研究[J].洁净煤技术,2017,23(4):84-88.

Xiong Yingying, Yang Yang, Bai Tao. Catalytic oxidative desulfurization and denitration of organic sulfoxide catalysts[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(4): 84-88.

分别为46%、81%、87%。MeCrea D H等^[12]进行了CuO/ γ -Al₂O₃移动床脱硫研究,得出该项技术可脱除95%~98%的SO₂和NO_x。张虎等^[13]在固定床反应器中考察了强氧化剂KMnO₄作为添加剂对钙基吸收剂同时脱硫脱硝效果,优化条件下钙基吸收剂可获得31.4%的脱硫率和13.5%的脱硝率。Brogren C等^[14]在填料塔内研究了KMnO₄/NaOH溶液吸收NO的过程,发现该反应对于KMnO₄和NO反应速率是常数,是NaOH浓度的函数。钟毅等^[15]则在典型湿法烟气脱硫系统运行条件下,确定了反应级数、反应速率常数以及活化能,得出同时吸收烟气中的SO₂和NO时,SO₂会降低NO的吸收速率。以上技术具有一定的发展前景,但都难以工程化应用。综上所述,开发简易、有效和成本低的大气污染控制方法显得尤为重要。笔者对含有机亚砷的催化剂进行研究,验证有机亚砷类催化剂从模拟烟气中吸附单质汞并同时去除二氧化硫和氮氧化物的能力。

1 技术原理

用水溶液吸收酸性气体,特别是二氧化硫和氮氧化物,酸性气体在水中形成的中间产物(例如,HNO₂和H₂SO₃)的不稳定性是吸收过程的主要问题,不稳定性导致中间产物分解,重新释放出废气。

有机亚砷类催化剂,可以结合HNO₂和H₂SO₃等不稳定中间产物形成稳定络合物,通过氧化形成稳定的产物,且该络合物分解,从而使催化剂自由结合污染物分子新溶解形成的不稳定中间产物。同时,有机亚砷可萃取酸。因此,含有机亚砷和水的乳液与化石燃料燃烧废气接触,可去除其中的SO₂、NO_x、汞蒸汽。有机亚砷可以通过氧化油中所包含的有机硫化物而获得油衍生的亚砷或者是合成亚砷。含有机亚砷的洗涤液分为2类:一类是有机亚砷与碱金属氢氧化物、氨水、碱土金属氧化物中的至少一种形成的水的乳液作为洗涤液;另一类是油与C8-14醇的组合体和有机亚砷、含卤盐的水溶液形成的乳液作为洗涤液。

利用含有机亚砷的洗涤液去除废气中SO₂、NO_x的技术原理是NO_x吸附和SO₂吸附。

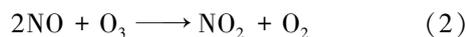
1) NO_x吸附

化石燃料燃烧过程中产生的NO_x总质量浓度为300~1 500 mg/m³,其中大部分以NO的形式存在,约5%以NO₂的形式存在。NO是较惰性的气

体,其不溶于水且不与水或碱形成化合物,因此,不能够被碱性水溶液吸收。为使NO能被水溶液吸收,需要先用氧气或臭氧将其氧化,反应式为



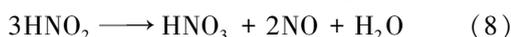
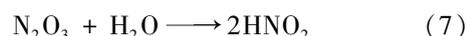
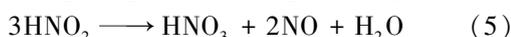
或



当气体混合物含有NO和NO₂2种气体时,二者会发生

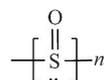


NO和NO₂与水发生相互作用,即

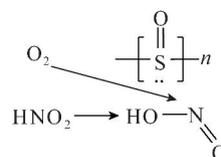


从反应式(9)可看出,在所有情况下,通过NO₂(或NO和NO₂)与水的相互反应,HNO₂得以形成并分解,释放NO。

洗涤液中的有机亚砷可防止亚硝酸的分解,有机亚砷作为催化剂的有效分子片段为



硫原子的自由电子对与HNO₂形成化学键



因而,有机亚砷与HNO₂结合,防止其分解。

在氧化剂存在时,有机亚砷结合的亚硝酸被氧化为硝酸,同时,失去与有机亚砷结合的能力,水溶性非常高的HNO₃能够自由溶解于水中,而有机亚砷则可以重新结合另一个亚硝酸分子。

2) SO₂吸附

化石燃料燃烧产生的烟气中98%~99%的硫以SO₂形式存在,1%~2%的硫以SO₃形式存在。对于低硫煤和高硫煤,SO_x总质量浓度通常在1 000~6 000 mg/m³范围内。然而,工业过程可能产生含SO₂更高浓度(10 000~30 000 mg/m³)的烟气。SO₂溶解于水形成亚硫酸



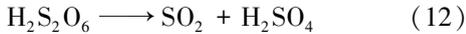
亚硫酸不稳定,仅存在于水溶液中,且随温度的升高,化学反应平衡(10)向左移动,释放SO₂。在温

度为 20 ℃ 时,SO₂ 在水中的溶解度为 9.61%,并随温度的升高而降低。温度为 80 ℃ 时,其溶解度仅为 2.98%。

氧化剂存在时,亚硫酸逐渐氧化为硫酸。臭氧存在时,SO₂ 按照下列反应式分解



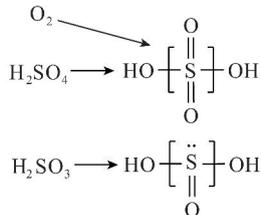
并且连二硫酸会按以下反应分解



NO_x 存在于水中时



反应中生成的 NO 再被氧化为 NO₂ 并重复反应(13)。由此可见,NO 起到了催化剂的作用,加速 SO₂ 的氧化。在含有机亚砷组合物存在时,通过组合物的 SO 基团中氧与二氧化硫中硫原子的自由电子对形成配价键,生成络合物。



由此,采用有机亚砷组合物能够简化并加快废气中 SO₂ 的去除过程。

该方法是在氧化环境下进行的,所需氧化剂为臭氧或 H₂O₂ 水,净化废气后的洗涤液,加入一定量的水,分离后可使含催化剂有机亚砷的有机相再生,得到的水溶液包含硝酸或硫酸,收集后用作酸溶液,或者在此酸溶液中加入铵根离子,获得可用作化肥的硝酸铵或硫酸铵。

2 试验条件

为了验证有机亚砷类催化剂脱除烟气中污染物的效果,采用相似模化原理搭建试验系统进行了试验。通过试验验证有机亚砷类催化剂从模拟烟气中吸附单质汞并同时去除二氧化硫和氮氧化物的能力。试验系统如图 1 所示。试验中模拟烟气的流速控制在 0.85 ~ 1.90 L/min,烟气入口处通入强氧化剂 O₃。试验中对含催化剂的溶液进行汞浓度、硫酸盐浓度、硝酸盐浓度和铵盐浓度进行分析,使吸收系统达到质量平衡。

使用标刻度的转子流量计将不同的压缩气体混合成模拟烟气。干燥的模拟气体含有 SO₂、NO、NO₂、HCl、CO₂、O₂ 和 N₂。在加热条件下,通过从水饱和器注入干氮气,向模拟气体补充水分。在控制

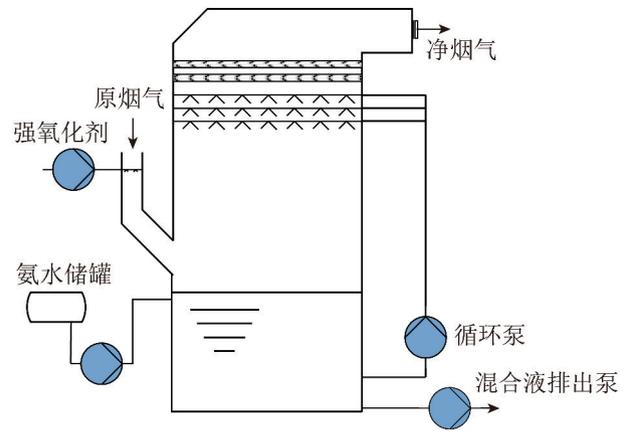


图 1 试验系统及吸收塔

Fig. 1 Test system and absorption tower

和升高温度下(模拟烟气温度保持在 150 ℃ 左右),使一部分补充干态氮气流过汞扩散管(Hg⁰),将单质汞添加到模拟气体中。吸收塔上有插入 pH 探针和安装气密隔膜用的开口,通过开口可注入氢氧化铵,控制洗涤液的 pH 值。

使用测汞仪(DMA-80,0.000 5 ~ 30 000 ng)进行元素汞的测量。二氧化硫和氮氧化物的采样使用气体检测管,采样方法包括两个步骤,即将烟气收集在 1 L 泰德拉采样袋中,然后抽吸收集的气体,使其流过二氧化硫或氮氧化物气体指示检测管。

模拟烟气成分见表 1。由于汞浓度随着烟气流速的变化而变化,因此表中未记录汞浓度。

3 试验结果与分析

3.1 汞脱除效率

不同试验条件下脱汞效率见表 2。1 ~ 6 号试验中入口汞质量浓度为 14 ~ 31 μg/m³,测得的出口汞质量浓度低于 0.4 μg/m³,且大多数低于 0.1 μg/m³,脱汞效率能达到 99% 以上。

表1 模拟烟气的成分

Table 1 Composition of simulated flue gas

物质	烟气成分 A	烟气成分 B	烟气成分 C	烟气成分 D	烟气成分 E	烟气成分 F
$w(\text{CO}_2)/\%$	0	12	12	12	12	12
$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	7	7	7	7	7	7
$w(\text{O}_2)/\%$	5	5	5	5	5	5
一氧化氮质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0	0	0	0	100	100
二氧化氮质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0	0	0	0	0	154
二氧化硫质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0	0	286	4 000	5 714	5 714
氯化氢质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0	0	0	0	0	8
氮	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡

表2 不同试验条件下的脱汞效率

Table 2 Removal efficiency of mercury in different test conditions

试验编号	液体质量/g	水质量/g	气体成分(参见表1)	气体流速/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	入口 Hg^0 质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	Hg^0 脱除效率/%
1	50	0	A	0.85	31	99.7
2	50	0	B	0.85	31	99.7
3	50	0	B	1.55	17	99.1
4	50	0	C	1.90	14	99.7
5	50	0	D	1.90	14	99.0
6	50	12	D	1.90	14	99.0

1~6号试验中,对有机亚砷溶液的pH值未进行控制。该方法去除烟气中硫氧化物和氮氧化物的能力取决于溶液的pH值。为了去除大量酸性气体,液体pH值应保持在5.0以上。因此,在下一组试验中,通过人工添加氢氧化铵,控制溶液的pH值,测定pH值对溶液脱除汞效率的影响。

7号试验,在吸收塔中加入由20g水和70g催化剂液体构成的溶液,加热至55℃并维持恒温。配制烟气成分E(5 714 mg/m^3 的二氧化硫和100 mg/m^3 的一氧化氮),以1 L/min的速度使含有约25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 汞的烟气流过吸收塔。

试验开始之前,溶液的pH值约为3,向溶液中添加氢氧化铵,pH值调至8,烟气排出20 min后,监测出口汞浓度。图2为出口处汞浓度随时间和pH值变化情况。在20~70 min,出口汞质量浓度为1.07~2.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,与溶液pH值不控制时的试验出口相比,汞浓度较高,平均脱汞率为95%。在此期间,由于酸性气体被溶液吸收,pH值从8下降至4。

在70 min时,将氢氧化铵溶液迅速添加至溶液中,pH值升高至7左右,出口汞质量浓度相应地升

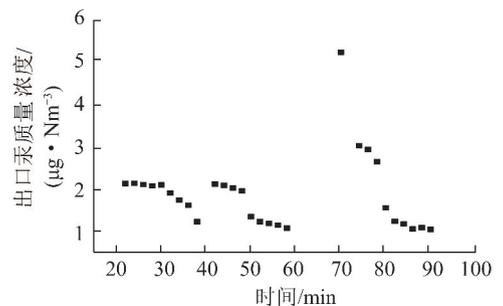


图2 出口处汞质量浓度

Fig. 2 Mercury concentration at exit

高至5.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,之后汞浓度迅速下降,恢复至添加氢氧化铵之前的浓度。

3.2 二氧化硫脱除效率

有机亚砷溶液脱除二氧化硫的能力随溶液pH的增大而增强,在进行入口烟气二氧化硫质量浓度为5 714 mg/m^3 的试验中,以流速1 L/min、溶液质量5 g和流速1.1 L/min、溶液质量150 g两个不同的烟气流速测量了二氧化硫的脱除率。试验结果为:在pH值为4时,二氧化硫脱除效率为61.5%;在pH值为5~6时,二氧化硫脱除效率在95%~97%;pH值大于6时,气体管出口未检测到二氧化硫,这表明99.5%以上的二氧化硫被脱除。

3.3 氮氧化物脱除效率

利用由 NO、NO₂ 和 N₂ 构成的合成气评估有机亚砷溶液洗涤脱除氮氧化物的能力。气流流速为 1.1 L/min, 溶液由 120 g 催化剂液体和 30 g 水构成, 试验中 pH 值控制在 6~6.5。

当烟气由 55 mg/m³ 的 NO、205 mg/m³ 的 NO₂ 和 N₂ 构成, 溶液可以从该混合气中脱除 70% 的氮氧化物。当烟气含有 95 mg/m³ 的 NO、145 mg/m³ 的 NO₂, 溶液可以脱除 40% 的氮氧化物。在 2 次试验中, 从烟气中脱除的氮氧化物含量非常接近气体中 NO₂ 的含量。

试验表明, 有机亚砷类催化剂对 NO₂ 的脱除效果较高, 而 NO 是烟气中氮氧化物的主要成分, 故试验中在模拟烟气入口处通入强氧化剂 O₃, 首先将 NO 氧化为 N₂O₃ 和 NO₂, 再进行后续的脱除, 可以保证烟气中氮氧化物的脱除效率 ≥80%。

4 结 论

1) 有机亚砷类催化剂可以高效脱除单质汞和 SO₂, 并且可以脱除合成烟气中的大量氮氧化物。

2) 在气体流速、液体体积以及酸性气体浓度下进行的试验中, 仅有向溶液中添加氢氧化铵控制系统 pH 时, 汞脱除效率为 95%。

3) 溶液 pH 值影响有机亚砷类催化剂脱除二氧化硫, 当 pH 值大于 6.3 时, 烟气中二氧化硫脱除率达 99.5% 以上。当 pH 低于 4 时, 二氧化硫脱除率低于 60%。

4) 氮氧化物的脱除取决于烟气中的 NO 和 NO₂ 的相对形态。故实际操作中烟气入口处通入强氧化剂 O₃, 将 NO 氧化为 N₂O₃ 和 NO₂, 再进行后续的脱除, 可以保证烟气中氮氧化物的脱除效率 ≥80%。

5) 采用有机亚砷类催化剂在低温条件下处理燃煤烟气多种污染物是可行的。

参考文献 (References):

[1] Cheng Y, Zheng G, Wei C, et al. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. EGU General Assembly Conference Abstracts, 2017, 19: 11478-11488.

[2] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.

[3] 罗龙海. 烟气同步脱硫脱硝研究进展 [J]. 广州化工, 2011, 39

(21): 31-33.

Luo Longhai. The research progress of simultaneous desulfurization and denitration of flue gas [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(21): 31-33.

- [4] Tokunagai, Suzuki N. Radiation chemical reaction in NO_x and SO_x removal from flue gas [J]. Radiat Phys Chem, 1984, 24: 145-165.
- [5] 韩永富, 张海红. 烟气脱硫脱硝一体化工艺研究与工程应用进展 [J]. 广州化工, 2010, 38(1): 33-35.
- Han Yongfu, Zhang Haihong. Research progression flue gas desulfurization and denitrification integrated technology and engineering application [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(1): 33-35.
- [6] Cao J, Tie X, Dabberdt W F, et al. On the potential high acid deposition in northeastern China. [J]. Geophys. Res, 2013, 118: 4834-4846.
- [7] Ma Q, Wang Z, Lin F, et al. Characteristics of O₃ oxidation for simultaneous desulfurization and denitration with limestone - gypsum wet scrubbing; application in a carbon black drying kiln furnace [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3): 2302-2308.
- [8] Wang J, Zhong W. Simultaneous desulfurization and denitrification of sintering flue gas via composite absorbent [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(8): 1104-1111.
- [9] Li Y, Yi H, Tang X, et al. Study on the performance of simultaneous desulfurization and denitrification of Fe₃O₄-TiO₂ composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 89-97.
- [10] Zhao Y, Hao R, Xue F, et al. Simultaneous removal of multi-pollutants from flue gas by a vaporized composite absorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 500-508.
- [11] Rau J Y, Chen J C, Lin M D, et al. Removal the coal ash, NO, and SO₂ simultaneously by the fluidized-bed catalyst reactor [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(3): 1711-1719.
- [12] McCreath D H, Fomey A J, Myers L G. Recovery of sulfur from flue gas using a copper oxide absorbent [J]. Airpollut Control Assoc, 1970, 20(12): 918-824.
- [13] 张虎, 佟会玲, 王晋元, 等. 用 KMnO₄ 调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝 [J]. 化工学报, 2007, 58(7): 1810-1815.
- Zhang Hu, Tong Huiling, Wang Jinyuan, et al. Chen CH. Simultaneous removal of SO₂ and NO by using calcium absorbent with KMnO₄ as additive [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(7): 1810-1815.
- [14] Brogren C, Karlsson H T, Bjerle I. Absorption of NO in an alkaline solution of KMnO₄ [J]. Chemical Engineering & Technology, 1997, 20(6): 396-402.
- [15] 钟毅, 高翔, 骆仲决, 等. KMnO₄/NaOH 溶液吸收 SO₂/NO 的动力学研究 [J]. 浙江大学学报 (工学版), 2009, 43(5): 948-952.
- Zhong Yi, Gao Xiang, Luo Zongyang, et al. Absorption kinetics of SO₂/NO in KMnO₄/NaOH solutions [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2009, 43(5): 948-952.