

酰胺类高分子有机胺热分解及脱硝性能研究

许战峰¹, 刘俊^{1,2}, 闫珍², 张彬彬², 王琪^{1*}, 魏凤玉¹

(1.合肥工业大学, 安徽合肥 230009; 2.安徽中环环保科技股份有限公司, 工业园区污染治理与资源化利用安徽省联合共建学科重点实验室, 安徽合肥 230001)

摘要:以3种不同结构的酰胺类高分子有机胺[非离子型聚丙烯酰胺(NPAM)、聚琥珀酰亚胺(PSI)和聚天冬氨酸钾(PASP-K)]为脱硝剂,通过热失重和程序升温质谱研究其热分解过程,并考察其高温脱硝性能。结果表明,三者热稳定大小依次为PSI>PASP-K>NPAM。3种高分子有机胺脱硝性能由大到小顺序为PASP-K>NPAM>PSI,这与3种有机胺分解产生氨的速率和量有关;PASP-K有较好的热稳定性和较多的分解氨量,脱硝效果最好。因此适宜的高分子脱硝剂应有较高的分解氨量和适宜的分解速率。

关键词:酰胺类有机胺;热分解;脱硝;氮氧化物;还原反应

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)06-0181-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.035

Study on thermal decomposition and denitrification performance of amide polymer organic amines

XU Zhan-feng¹, LIU Jun^{1,2}, YAN Zhen², ZHANG Bin-bin², WANG Qi^{1*}, WEI Feng-yu¹

(1.Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2.Anhui Provincial Joint Key Laboratory Pollution Control and Resource Utilization in Industrial Parks, Anhui Zhonghuan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hefei 230001, China)

Abstract:Three kinds of amide polymer organic amines with different structure, including nonionic polyacrylamide (NPAM), polysuccinimide (PSI) and polypotassium aspartate (PASP-K), are used as denitrification agent, and their thermal decomposition process is studied through thermogravimetric and temperature programmed mass spectrometry, and their denitrification performances at high-temperature are investigated. It is indicated by the results that the thermal stabilization of the three kinds of amines is PSI>PASP-K>NPAM, and their denitrification performance is in the order of PASP-K>NPAM>PSI, which is related to the rate and amount of ammonia generated by the decomposition of the amines. Among them, PASP-K has the best denitrification effect because it has better thermal stabilization and can generate more decomposed ammonia amount. Therefore, the suitable polymer denitrification agent should have higher ammonia decomposition amount and suitable decomposition rate.

Key words: amide organic amines; thermal decomposition; denitrification; nitrogen oxides; reduction reaction

氮氧化物(NO_x)作为主要大气污染物之一,是形成酸雨、酸雾的主要物质,是形成大气中光化学烟雾的重要物质,对环境的损害极大^[1-3],因此国内对于工业烟气氮氧化物的排放标准日益严格。目前最常用、相对成熟的NO_x的净化技术主要有选择性催化还原法(SCR)、选择性非催化还原法(SNCR)^[4-6]。SCR法虽脱硝效率高达90%以上,但催化剂对烟气组成比较敏感,对于成分复杂的水泥、垃圾焚烧等烟气需要在前端加净化装置,设备投资和运营成本高^[7]。而以氨水或尿素为还原剂的SNCR脱硝效率一般仅有30%~60%,达不到目前烟气排放标准控制要求^[8],同时氨水与尿素都是以水溶解喷洒进入炉膛中,水分的蒸发也大大增加了耗能。近几年,高分子脱硝法(PNCR)开始在垃圾焚烧等行业进行应

用,其主要是通过风力输送高分子有机胺粉末在高温下热解释放出活性氨与氮氧化物进行反应生成氮气,从而实现脱硝目的,该法具有脱硝率高、投资运营成本低、脱硝剂便于存储等优点^[9-10]。

杨会江等^[11]报道了一种以聚天冬氨酸为氨源并添加碱及活化剂的复合脱硝剂,其脱硝效率高达95%以上。罗贤明等^[12]将聚丙烯酰胺、尿素、碳酸氢铵等质量混合,并添加锂渣、沸石制成脱硝剂,其脱硝率在90%以上。钱研等^[13]以环戊胺为还原剂并辅以多元醇类高分子聚合物钠钾等金属盐的脱硝剂,其脱硝效率在800℃下高达90%以上。程广文等^[14]设计了一种端胺基超支化聚合物,其分子结构中含有大量胺基作为脱硝活性中心,其脱硝率在90%~94%之间。可以看到,酰胺类高分子作为脱

收稿日期:2023-08-01;修回日期:2024-04-01

作者简介:许战峰(2000-),男,硕士生,研究方向为工业烟气污染物脱除,2292223416@qq.com;王琪(1978-),男,博士,副教授,研究方向为工业烟气污染物脱除及资源化技术与工业催化,通讯联系人,wangqi@hfut.edu.cn。

硝剂具有较好的脱硝性能。因此,笔者选取 3 种不同结构酰胺基高分子:聚丙烯酰胺(端酰胺)、聚琥珀酰亚胺(环酰胺)、聚天冬氨酸钾(链酰胺),考察其热分解和脱硝性能,为进一步开发高效脱硝剂提供指导。

1 实验部分

1.1 实验试剂

非离子型聚丙烯酰胺(分子质量为 1 000 万),麦克林生产;聚琥珀酰亚胺($\geq 96\%$),山东远联化工股份有限公司生产;聚天冬氨酸钾($\geq 96\%$),山东远联化工股份有限公司生产。

1.2 样品的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(LX10-8813 型,美国 PE 公司生产)确定待测样品特征官能团,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 4 次,扫描分辨率为 4 cm^{-1} 。利用热重分析仪(TGA8000 型,美国 PE 公司生产)对各种脱硝剂进行热重实验。将 10 mg 各样品放置坩埚中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的恒定升温速率将高分子脱硝剂从 30°C 加热至 800°C 。实验中吹扫气体为 N_2 ,气体流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。在自制 TP-MS 装置上进行检测。将样品与石英砂混匀装入反应管中,利用热解反应炉对样品进行程序升温加热,温度设定范围是 $35\sim 700^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,载气为氩气。

1.3 脱硝性能评价

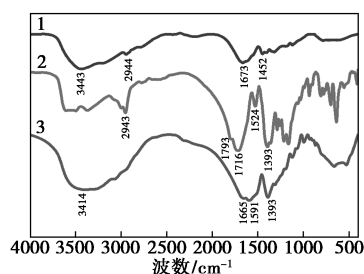
脱硝性能评价装置由固定床反应装置和在线分析装置组成,固定反应装置由石英管反应器、温控系统和气路调节系统共同组成。由转子流量计控制各单组分气体流量值。 N_2 和 NO 模拟焚烧垃圾时产生的烟气经过稳压阀和流量计调节后,按照设定流量进入混合器,混合均匀后进入高温管式炉反应,烟气与石英管反应器中的含氮高分子反应后,通入通风橱和烟气分析仪(OPTMA7),利用烟气分析仪在线分析气体组成和含量。

取少量石棉置于石英管节口处,准确称取 200 mg 石英砂置于反应管中,再称取 100 mg 脱硝剂加入储料管中。之后,打开管式炉对石英管线性升温加热。等热电偶的温度示数达到相应温度后恒温,接通 N_2 和 NO ,以 N_2 为载气, N_2 的流速设定为 $1\ 000\text{ mL}/\text{min}$, NO 体积分数为 $500\ \mu\text{L}/\text{L}$ 。待烟气分析仪中 NO 体积分数的读数稳定后,打开储料管下端的夹子,将脱硝剂加入石英管中与模拟烟气反应。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

NPAM、PSI 和 PASP-K 的 FT-IR 光谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,NPAM 在 $3\ 443\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 $-\text{NH}$ 的伸缩振动,在 $2\ 944\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动,在 $1\ 673\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,在 $1\ 452\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动^[15]。PSI 在 $2\ 943\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动,而 $1\ 716\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰及其 $1\ 793\text{ cm}^{-1}$ 处的肩峰为相邻的 2 个羰基耦合产生, $1\ 393\text{ cm}^{-1}$ 处为 PSI 开环支链处的羧基吸收峰,他们一起构成了五元环酰亚胺特征峰^[16]。在 $1\ 524\text{ cm}^{-1}$ 对应于酰胺 II 带的 $-\text{NH}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动^[17]。在 PASP-K 的红外图谱中, $3\ 414\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 1 个宽峰,对应于仲酰胺 $-\text{NH}$ 的伸缩振动, $1\ 665\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 591\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 $-\text{CO}-\text{O}^-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 的羰基吸收峰^[18]。此外, $1\ 393\text{ cm}^{-1}$ 处是羧酸盐中 COO 基团的 $\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动^[17]。



1—NPAM;2—PSI;3—PASP-K

图 1 3 种含氮高分子材料的红外光谱图

2.2 热重分析

采用热重分析考察了 3 种酰胺类高分子热稳定性,其 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出,分子质量为 1 000 万的非离子型聚丙烯酰胺的热分解过程可以分为 4 个阶段,聚琥珀酰亚胺(PSI)、聚天冬氨酸钾(PASP-K)分解过程可以分为 3 个阶段。其中 3 种高分子在 200°C 左右之前都为水的失重,失重分别为 14.4% 、 6.6% 、 8.6% ;第 2 阶段,3 种高分子开始分解,分解温度分别为 230 、 362 、 273°C ,此阶段的三者失重分别为 16.0% 、 50.7% 、 33.6% ;第 3 阶段非离子型聚丙烯酰胺出现 1 个分解峰,其分解温度为 319°C ,失重为 28.7% 。同时可以在 DTG 中很明显地看到聚琥珀酰亚胺在达到分解温度时分解速率最大,而非离子型聚丙烯酰胺在分解温度时分解速率最小,这与后边的脱硝反应有

一定的关系。

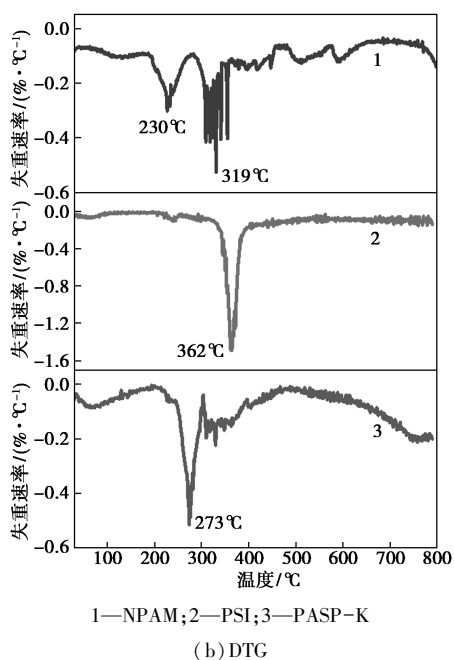
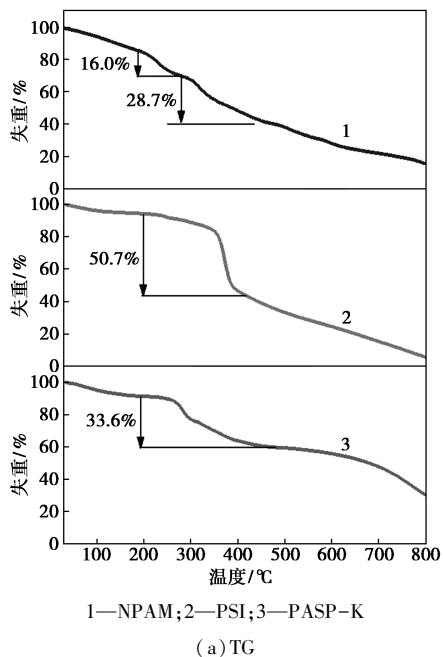


图2 3种含氮高分子材料的TG和DTG曲线

2.3 程序升温-质谱分析

3种酰胺类高分子的程序升温-质谱图如图3所示。从图3中可以看出,聚丙烯酰胺出现有 m/z 分别为17、70、113、125、127、139和141的信号。结合参考文献[19-21]可知,是 NH_3 、聚丙烯酰胺单体、戊二酰亚胺、3-甲基戊二酰亚胺的不饱和类似物、3,5-二甲基或3-乙基戊二胺的不饱和类似物。结合DTG谱图可以看到, NPAM第1段分解只检测出 m/z 17的信号,说明NPAM在热分解过程中首先发生端基氨的分解,释放出 NH_3 ,温度约为250°C。

随着温度进一步升高,开始发生第2段分解,在350~400°C时,链上相邻酰胺基团之间或相邻链上酰胺基团之间随着氨的释放亚酰化成环,同时发生主链断裂,释放一些大分子,同时在此范围内还有少量 NH_3 释放。

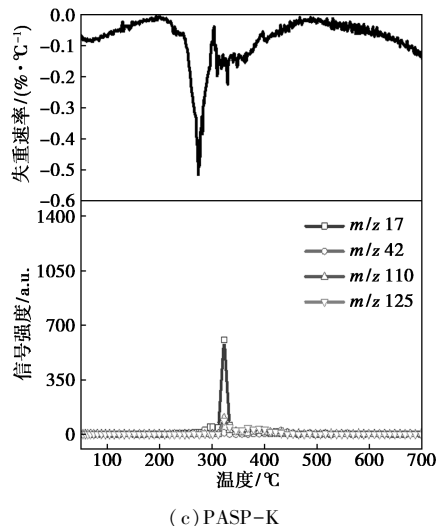
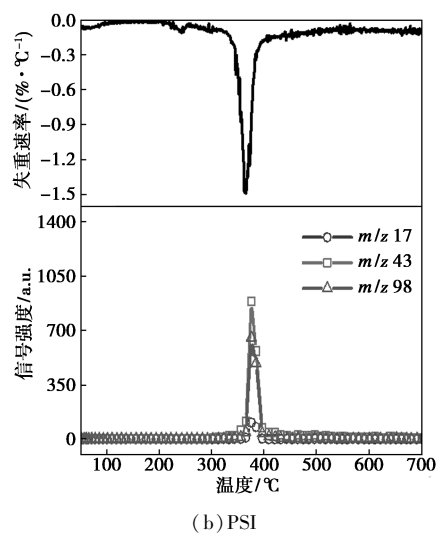
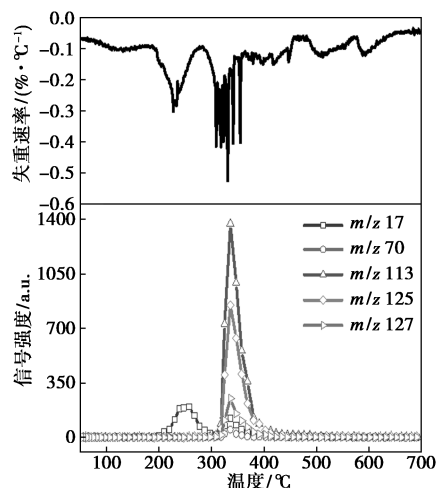


图3 3种含氮高分子材料的TP-MS

聚琥珀酰亚胺的质谱检测出 m/z 为 17、43、97 的信号,分别对应于 NH_3 、 HCNO 以及 PSI 大分子链裂解得到的琥珀酰亚胺结构,可以看到聚琥珀酰亚胺在此阶段主链断裂分解产生琥珀酰亚胺^[16],同时伴随氨和其他亚胺基团产生, NH_3 的出现则是在主链断裂后。

聚天冬氨酸钾的质谱检测出 m/z 为 17、42、110、125 的信号,对应于 NH_3 、氰酸离子等碎片峰。且从 NH_3 的出峰温度来看也对应于主链断裂后产生的。因此非端基胺一般随着主链断裂才能供应 NH_3 。

对比 3 种高分子质谱 m/z 17 的信号强度可以看到, $\text{PASP-K} > \text{NPAM} > \text{PSI}$,意味着 PASP-K 可以释放更多地活性氨参与脱硝反应。

2.4 3 种含氮高分子材料的脱硝性能

在内径 $\Phi 7$ mm 的石英管中,850℃、 N_2 流速为 1 000 mL/min、 NO 初始体积分数为 500 $\mu\text{L/L}$ 的实验条件下,测试了 3 种含氮高分子材料的脱硝效果,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着脱硝剂的加入,脱硝效率大小为:聚天冬氨酸钾(PASP-K)>聚丙烯酰胺(NPAM)>聚琥珀酰亚胺(PSI),而脱硝维持时间顺序为: $\text{NPAM} > \text{PSI} > \text{PASP-K}$ 。 PSI 和 NPAM 的最大脱硝率比较差,仅分别为 38.9% 和 48.4%。结合其 TG 和 TP-MS 表征,可以推断 NPAM 由于分解温度比较低、分解速率快,分解后的产物未来得及反应即被高速气流带出反应管,因此脱硝率较低,但 NPAM 脱硝维持时间比较长,这与其还可以在高温分解产生氨有关。 PSI 主要是因为其自身分解氨量少,从而导致脱硝活性较低,但由于其分解温度较高,产生氨的速率较慢,因而其脱硝维持时间相对较长。 PASP-K 显示出优异的脱硝性能,最大脱硝率接近 83.2%。这与其分解氨的数量较多、分解温度较高、分解产生氨的速率相对较慢有关。

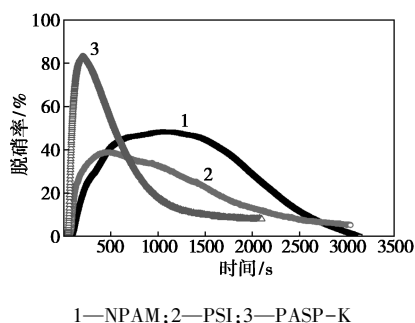
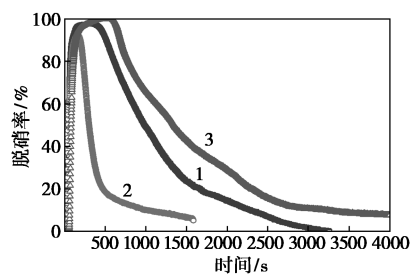


图 4 高空速下 3 种含氮高分子材料的脱硝性能

高空速条件下 3 种高分子材料的脱硝性能并不

理想,这与氨的停留时间太短有关,因此进一步考察了低空速条件下 3 种高分子材料的脱硝性能,在其他条件不变,石英管内径变更为 $\Phi 14$ mm,进行了脱硝性能评价,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,此时脱硝性能与高空速下有明显变化,最大脱硝率均明显提升,其中 PSI 从 38.9% 提升至 92.5%, NPAM 从 48.4% 提升至 98.6%, PASP-K 的脱硝效率也提升到 100%。低空速下,分解氨的停留时间增长,活性氨与 NO 可以充分反应,因而脱硝率均明显提升。脱硝维持时间大小为: $\text{PASP-K} > \text{NPAM} > \text{PSI}$ 。这与其分解产生氨量的规律一致,在低空速下,高分子的脱硝活性更多地与其分解产生氨的量有关。



1—NPAM;2—PSI;3—PASP-K

图 5 低空速下 3 种含氮高分子材料的脱硝性能

3 结论

考察了 3 种高分子材料 NPAM 、 PSI 和 PASP-K 的热分解及其脱硝性能。发现含有端基酰胺的 NPAM 在 250℃ 就分解产生氨物种,然后在 350℃ 发生主链分解;酰胺在分子主链上的 PASP-K 和 PSI 先发生主链分解(320~380℃),然后分解出氨物种,分解氨量上 $\text{PASP-K} > \text{NPAM} > \text{PSI}$ 。高空速下的脱硝率与高分子分解产生氨的温度和量有关,分解温度越高,产生氨的量越多,脱硝性能越好,但高空速下总体脱硝率均比较低。低空速下脱硝率明显提升,更多地与高分子分解产生氨的量有关,因此优良的高分子脱硝剂需要有一定的耐热稳定性和更多地分解氨量。

参考文献

- [1] 刘经纬,孟杰,朱伟,等.低温 SCR 烟气脱硝催化剂的研究进展[J].现代化工,2023,43(6):98-102.
- [2] 张超,郝敏彤,孙维,等.碳基材料脱硝催化剂的研究进展[J].现代化工,2022,42(8):70-74.
- [3] 徐梦蝶,王建芳,葛璟麟,等.生物法烟气脱硝工艺研究进展[J].环境工程技术学报,2022,12(6):2049-2056.
- [4] 王雅新,刘俊,易红宏等.钢铁行业烧结烟气脱硝脱硝技术研究进展[J].环境工程,2022,40(9):253-261.

(下转第 190 页)

- 和含量的测定[J].化学世界,2020,(3):203-207.
- [2] 高晓明,付峰,吕磊,等.掺杂型光催化剂 Ag-BiVO₄ 的制备及其光催化降解含酚废水的研究[J].精细石油化工,2012,29(1):30-34.
- [3] 李鹏鹏,苏复,顾正桂.CeO₂-Ag/AgBr 复合微球的合成及光催化性能[J].材料工程,2020,48(9):69-76.
- [4] Ma R,Zhang S,Wen T,*et al.*A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants[J].Catalysis Today,2019,335:20-30.
- [5] Lu G,Lun Z,Liang H,*et al.*In situ fabrication of BiVO₄-CeVO₄ heterojunction for excellent visible light photocatalytic degradation of levofloxacin[J].Elsevier,2019,7729:121-131.
- [6] 龙明策.新型光催化剂的制备、表征及其光催化活性的调控机制[D].上海:上海交通大学,2007.
- [7] 王妍,次立杰,林双龙,等.三维花状微球 BiVO₄ 的制备及活性研究[J].煤炭与化工,2022,45(7):122-126.
- [8] Yamakata A,Ranasinghe C,Hayashi N,*et al.*Identification of individual electron- and hole-transfer kinetics at CoO_x/BiVO₄/SnO₂ double heterojunctions[J].ACS Applied Energy Materials,2020,3(1):1207-1214.
- [9] 刘婷婷.钴基催化剂/钒酸盐复合光阳极增强光电化学水氧化[D].兰州:西北师范大学,2020.
- [10] Wu X,Chen Z,Yu X,*et al.*Mechanism by which three-dimensional ordered mesoporous CeO₂ promotes the activity of VO_x-MnO_x/CeO₂ catalysts for NO_x abatement:Atomic-scale insight into the catalytic cycle[J].Chemical Engineering Journal,2020,399:125629.
- [11] Collins,Sebastian E,Bosco,*et al.*In situ FT-IR and Raman study on the distribution and reactivity of surface vanadia species in V₂O₅/CeO₂ catalysts [J].Journal of Molecular Catalysis, A. Chemical,2015,408:75-84.
- [12] Kim J Y,Youn D H,Kang K,*et al.*Highly conformal deposition of an ultrathin FeOOH layer on a hematite nanostructure for efficient solar water splitting[J].Angew Chem Int Ed Engl,2016,128(36):11012-11016.
- [13] 姜晓娟.钴分子催化剂作为助催化剂前驱体对 BiVO₄ 光阳极水氧化性能的调控[D].大连:大连理工大学,2017.
- [14] 王泽华,杜力勤,于震源,等.BiVO₄/CeO₂ 复合光催化材料的制备及其降解甲基橙废水的研究[J].化工时刊,2020,34(1):1-4.
- [15] Jae,Young, Kim,*et al.*Nanostructure-preserved hematite thin film for efficient solar water splitting[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(25):14123-14129.
- [16] Liu Q,Mo R,Li X L,*et al.*Cobalt phosphate modified 3D TiO₂/BiVO₄ composite inverse opals photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting[J].Applied Surface Science,2019,464:544-551.
- [17] Wang J,Liu C,Yang S,*et al.*Fabrication of a ternary heterostructure BiVO₄ quantum dots/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J].Journal of Physics and Chemistry of Solids,2019,136:109164.
- [18] Liu Y,Guo Y,Schelhas L T,*et al.*Undoped and Ni-doped CoO_x surface modification of porous BiVO₄ photoelectrodes for water oxidation[J].J Phys Chem C,2016,120(41):23449-23457.
- [19] Nakashima S,Negishi R,Tada H.Visible-light-induced water oxidation by a hybrid photocatalyst consisting of bismuth vanadate and copper(II) meso-tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin [J].Chemical Communications,2016,53(18):3665-3668.
- [20] 孟凡明,范拯华,史国利,等.CeO₂ 微结构的水热合成和光学性质[J].安徽大学学报:自然科学版,2015,(6):37-44.
- [21] 高静恬,蔡怡婷,李卫平,等.Fe²⁺ 活化过硫酸盐预处理焦化废水试验研究[J].应用化工,2022,(7):2008-2013.
- [22] Zhu P,Sun X,Zhu K,*et al.*Preparing Co-Pi/BiVO₄ for effective degradation of sulfur-containing organics in wastewater[J].Environmental Technology & Innovation,2022,28:102928.
- [23] Xin W,Song Y.Mesoporous carbons:Recent advances in synthesis and typical applications [J].Cheminform,2015,5(101):83239-83285.
- [24] 司有良,陈晨,崔方洲,等.磷酸铋光催化降解焦化废水的研究[J].中国环境管理干部学院学报,2017,27(5):69-73.■
- (上接第 184 页)
- [5] 刘天璐,刚杰,刘超.生活垃圾焚烧发电烟气中 NO_x 污染控制技术综述[J].资源节约与环保,2019,214(9):109-111.
- [6] 罗晨,马素霞,崔志刚,等.基于碳酸氢铵的 SNCR 低温脱硝实验研究[J].热能动力工程,2022,37(8):128-134,142.
- [7] 能士峰,刘庆岭,张旺,等.垃圾焚烧 SCR 脱硝催化剂的研究进展[J].现代化工,2022,42(2):31-34.
- [8] 朱伟,朱玲玲,安新,等.几种脱硝技术分析研究[J].中国水泥,2022,244(9):63-66.
- [9] 刘婷,张文涛.烟气高分子脱硝(PNCR法)工艺浅析[J].玻璃,2020,47(9):28-31.
- [10] 朱传强,茹晋波,扈明东,等.垃圾焚烧电厂高分子非催化还原(PNCR)脱硝技术应用分析[J].工程热物理学报,2021,42(6):1600-1607.
- [11] 杨会江,田炳兰.一种聚天冬氨酸烟气脱硫脱硝剂及其制备方法和应用:中国,107617336[P].2018-01-23.
- [12] 罗贤明,罗贤辉.一种可用于燃煤烟气脱硝的脱硝剂的制备方法:中国,11453470[P].2022-05-27.
- [13] 钱研,王学斌,杨朋辉,等.一种高效烟气脱硝剂及其脱硝处理工艺:中国,115487664[P].2022-12-20.
- [14] 程广文,杨嵩,姚明宇,等.一种可用于燃煤烟气脱硝的脱硝剂及其制备方法:中国,109107373[P].2020-12-11.
- [15] 白鹏飞,刘闯,王柳,等.聚丙烯酰胺/玄武岩纤维复合水凝胶的制备及性能[J].合成化学,2023,31(11):872-881.
- [16] 胡小明,颜英杰,李青彬,等.用双螺杆挤出机制备聚琥珀酰亚胺的绿色合成工艺研究[J].化学试剂,2020,42(4):463-467.
- [17] Tudorachi N,Chiriac A P.TGA/FT-IR/MS study on thermal decomposition of poly(succinimide) and sodium poly(aspartate) [J].Polymer Testing,2011,30(4):397-407.
- [18] 吉娜,姜丽艳.水处理剂聚天冬氨酸的合成及其降解性能研究[J].广东化工,2015,42(24):73-74.
- [19] John D, Kim L.Thermogravimetric study of polyacrylamide with evolved gas analysis [J].Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,1993,31(7):1807-1823.
- [20] Kronimus A,Schwarzbauer J.Analysis of structurally modified polyacrylamides by on-line thermochemolysis-GC-MS [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2007,80(2):471-476.
- [21] Caulfield M,Qiao G,Solomon D.Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides [J].Chemical Reviews,2002,102(9):3067-3084.■