

钴络合物液相络合 NO 的研究进展

周春琼, 邓先和

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了钴络合物液相络合 NO 的研究情况,详细论述了其络合 NO 的反应机理、动力学、吸收液的再生和吸收过程的影响因素,同时详述了该类络合剂同时脱除 SO₂ 和 NO 的研究情况,并对今后该类络合剂单独脱氮和同时脱硫脱氮存在的主要问题及今后的发展方向提出了几点建议。

关键词:钴络合物;脱氮氧化物;脱二氧化硫

中图分类号:TQ138.12

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)09-0026-04

Removal of NO from flue gas with aqueous solutions of cobalt chelates

ZHOU Chun-qiong, DENG Xian-he

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The studies on chelating NO with aqueous solution of cobalt chelates are reviewed. The reaction mechanism, kinetics, the regeneration of absorption solutions and the influences on absorbing NO are described in detail. While the research results about the removal of SO₂ and NO of flue gas synchronously with aqueous solution of cobalt chelates are also presented. At last, the main problems are pointed out and some suggestions about their future developing direction are given.

Key words: cobalt chelates; denitrification; desulfurization

NO_x 是燃料燃烧产物中的主要污染物之一,目前国内外脱氮技术进入工业应用示范的有等离子体法和少数催化法,但由于设备投资和运行费用比较高,产品回收困难,大规模推广应用还需完善。近年来,液相络合法脱氮技术正成为研究热点。由于 NO 在水、酸、碱中的溶解度很低,普通的化学湿法几乎不能去除烟气中的 NO,而金属络合物可以络合 NO,加快 NO 的吸收速率。从 20 世纪 60 年代开始,国外就已经很重视该方面的研究,近年国内对这方面的研究也日益增多。总的来说,铁络合物和钴络合物同时脱硫脱氮是该技术的主流,同时对铜、镍络合物脱硫脱氮的研究也有少量报道,对亚铁络合剂脱除 NO_x 的研究已有详细报道^[1]。本文着眼于钴络合剂脱氮的研究,对其脱氮、同时脱硫脱氮的反应机理、动力学及其吸收液的再生和过程的影响因素进行了详细分析,同时对该技术在理论研究所存在的问题及在大规模工业化应用方面需做的工作提出了自己的见解。

1 钴络合物络合烟气中的 NO

1.1 钴络合剂络合 NO 及其动力学

相对于亚铁络合物来说,钴络合物具有明显的

优势,因为二价和三价的钴络合物均可以络合 NO,而亚铁络合物在被氧化为铁络合物后就失去了络合 NO 的能力,所以对钴络合物络合 NO 的研究很多。从最简单的配体 NH₃^[2-3]、乙二胺(en)^[2,4],到较复杂的配体苯甲酸盐^[5]、二聚乙酰丙酮(sacsac)^[6]、N,N'-乙二胺缩二水杨醛(salen)、N,N'-乙二胺缩二乙酰丙酮(acacen)、N,N'-乙二胺缩二苯基乙酰丙酮(bena-cen)^[7]等,到复杂的配体丁二脒(DMG)^[8]、二甲基丁二脒(DMGH)^[9]、四苯基卟啉(TPP)、八乙基卟啉(OEP)^[10]、卟啉(TPPS)^[11]、酞菁(Pc)^[12]、四磺酸酞菁(TsPc)等^[13-14],它们与 Co²⁺ 配位后均可络合 NO,钴络合物一般以 1:1 的比例与 NO 配位络合。为了选择更优的络合 NO 的钴络合试剂,应对钴络合物与 NO 的动力学进行大量研究,表 1 是钴络合物络合 NO 的部分动力学数据。

国内龙湘犁研究了钴氨溶液和乙二胺合钴溶液络合 NO 的过程,并对反应动力学进行了详细研究^[2],认为 NO 与 Co(NH₃)₆²⁺ 的络合反应是不可逆瞬间反应。当 NO 浓度为 0.01 mmol/m³、Co(NH₃)₆²⁺ 浓度低于 20 mmol/L 时,该络合过程为气膜、液膜同时控制;当 Co(NH₃)₆²⁺ 浓度大于 20 mmol/L 时,络合过程为气膜控制^[15]。NO 与乙二胺合钴的气、液反

收稿日期:2005-04-29;修回日期:2005-07-26

作者简介:周春琼(1977-),女,博士生,主要从事烟气脱硫脱氮方面的研究,020-87111814, huagongzhoucq@163.com;邓先和(1955-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事传热及超重力旋转床烟气处理研究。

表 1 300 K 时钴络合物与 NO 络合的动力学和热力学常数

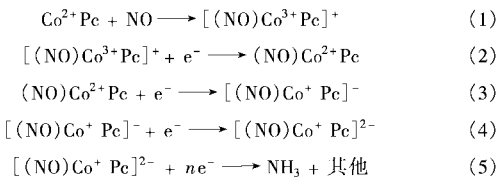
Table with 7 columns: 钴络合物, 形成速率常数/ (L·mol⁻¹·s⁻¹), 分解速率常数/s, 平衡常数/ (L·mol⁻¹), ΔH/ (kJ·mol⁻¹), ΔS/ (J·(mol·K)⁻¹), ΔE/ (J·mol⁻¹). Rows include various cobalt complexes like TPP, OEP, TSPS, Pc, TsPc, salen, and acacen.

应动力学研究表明, NO 与乙二胺合钴的反应按不可逆瞬间反应来处理, 其反应速度与气相传质系数成正比, 当乙二胺合钴浓度高于 20 mmol/L 时, 络合过程为气膜控制, 同时计算出 50℃ 时的气相传质系数为 2.451 × 10⁻⁶ mol/(s·Pa·m²), 另外对不同温度下 NO 的吸收反应动力学方程进行了参数计算 [2]。

1.2 无氧和有氧时亚硝酰合钴络合物的反应机理

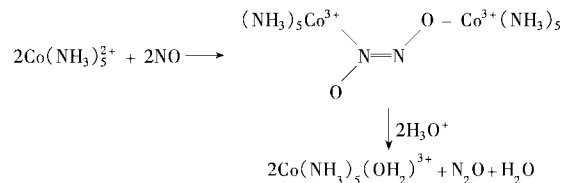
1.2.1 无氧时亚硝酰合钴络合物的反应

无氧时 NO 被还原, 如 NO 过量将同时发生氧化、还原反应。根据产物的不同反应可分为 2 类: ① 反应产物为 NH₃ 和 NH₂OH; ② 还原产物为 N₂O 和 NO₂, NO₂⁻ 或 NO₃⁻。以 Co²⁺ - Pc(NO) 和 Co²⁺ - TsPc(NO) 为例, 第一类反应机理主要是通过钴离子的变价实现 NO 的还原过程, 对 Co²⁺ - Pc 其机理 [12] 如下:



Co²⁺ - TsPc 与 NO 配位后的代表性产物为 [(NO⁻)Co³⁺TsPc]⁴⁻ 及部分 NH₃ 和 NH₂OH [13]。

以亚硝酰合钴氨溶液为例, 钴氨溶液与 NO 配位成线形二聚体, 在酸性条件下 NO 被还原为 N₂O, 第二类反应机理如下:



如果二聚体与 NO 进一步作用, 则最终产物为 N₂O 和 NO₂⁻, 氧化和还原反应同时发生; 喹啉合钴与 NO 在非等比例络合的情况下也生成 N₂O 和 NO₃⁻ [8]。当乙二胺合钴络合物与 NO 摩尔比在 1:3 时, NO 也同时发生氧化、还原反应, 被转化为 N₂O 和 NO₂ [16]。

1.2.2 有氧时亚硝酰合钴络合物的反应

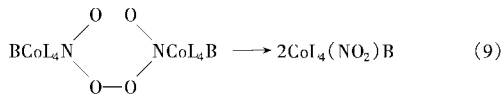
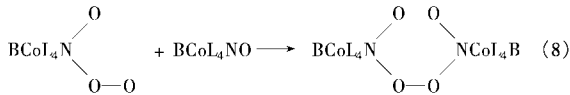
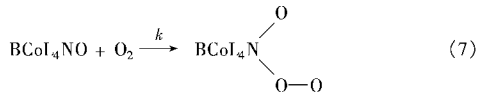
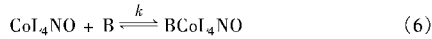
当有氧存在时, 一般先将 NO 氧化为 NO₂, 而后在水溶液中溶解成 NO₂⁻ 和 NO₃⁻。虽然无氧和有氧

(上接第 25 页)

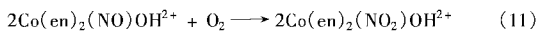
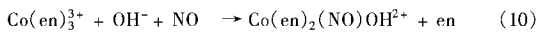
[37] Kaushiva B D, Wilkes C L, Comeaux C, et al. [J]. Polymer, 2001, 42 (10): 4619 - 4633.
[38] Asahi Glass Co Ltd. Process for producing fluoroelastomer and crosslinked polymer thereof[P]. US 4151342, 1979 - 04 - 24.
[39] Akihiko Asakawa, Masao Unoki, Takao Hirono, et al. [J]. J Fluorine Chem, 2000, 104(1): 47 - 51.
[40] Daikin Kogyo Co Ltd. Fluorine-containing olefin[P]. US 4564717, 1986 - 01 - 14.
[41] Chavatal Z, Muzac J, Marousek V. 34th international microsyp osium prague meetings on macromolecules[C]. prague, 1993.
[42] Hu C M, Hu Q S, Qiu Y L, et al. [J]. J Fluorine Chem, 1994, 66(2): 171 - 174.
[43] Yang Z Y, Nguyen B V, Burton D J. [J]. Synlett, 1992, (2): 141 - 144.

[44] Tourmut C. Thermoplastic copolymers of vinyldene fluoride [A]. In: Scheirs J. Modern fluoropolymers [C]. Excel Pas Victoria; Wiley, 1997.
[45] Weise J K. [J]. Polymer Preprints, 1971, 12: 512 - 520.
[46] Ragazzini M, Cabugelio C, Carcano D, et al. [J]. Eur Polym J, 1967, 3 (1): 127 - 136.
[47] Moggi G, Bonardelli P, Bart Jan C J. [J]. Polym Bull, 1982, 7(2 - 3): 115 - 122.
[48] Rios I, Guillot J. [J]. Makromol Chem, 1980, 181(4): 941 - 950.
[49] Young L J. [J]. J Polym Sci, 1961, 54(160): 411 - 455.
[50] Hanna M W, Ashbaugh A L. [J]. J Phys Chem, 1964, 68(4): 811 - 816.
[51] Jones S A, Tirrell D A. [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1987, 25 (11): 3177 - 3180.
[52] Boutevin B, Cersosimo F, Youssef B. [J]. Macromolecules, 1992, 25 (11): 2842 - 2846. ■

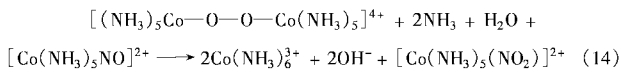
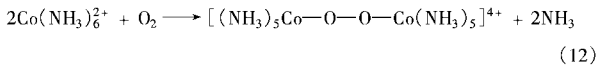
条件下 NO 发生反应的最终产物相同,但氧化机理却不尽相同。有氧条件下反应机理大致分 2 类,第一类反应机理如下:



其中 B 为溶剂分子,配体 L 主要为 acacen、benacen、sacsacen、salen 等^[7]。该类机理的关键点在于 2 个钴络合物中的 NO 上的 N 原子与 O₂ 分子结合,而后再将 NO 转化为 NO₂。乙二胺合钴与 NO 的反应机理属于第一类,反应机理如下^[2]:



当前另一种氧化机理为:自由的 O₂ 分子与钴络合物中的钴离子结合形成双核双氧桥式络合物,而后与亚硝酰钴络合物反应,将络合物中的 NO 转化为 NO₂。以钴氨溶液^[2,17]为例,反应机理如下:



1.3 钴络合物的再生

当前研究较深入、效果较好的脱氮钴络合物主要有乙二胺合钴和钴氨溶液,龙湘犁等^[2,17-18]对于其再生方面做了很多研究工作。

对钴氨溶液,双核双氧桥式配合物 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 在氧化 NO 的同时自身转化为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$,由于其不能与氧形成双核双氧桥式配合物,致使氧化 NO 能力下降。为保持 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 高的催化活性,需将其再生,可用 I⁻、Br⁻、活性炭 3 种物质对其进行再生。当 Co²⁺ 与 I⁻ 的摩尔比为 4:1、在 360 nm 的紫外光催化下,可将 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 还原成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$,I⁻ 转化为单质 I₂。Br⁻ 也具有与 I⁻ 相同的性质,Co²⁺ 与 Br⁻ 的最佳摩尔比为 4:3,然而在最佳条件下,I⁻ 的脱氮率要比 Br⁻ 高 10%^[2]。龙湘犁最近的研究表明,活性炭也可以再生 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$,当活性炭颗粒尺寸为 8~40

目、质量浓度为 26.7g/L、pH 值 4.1、最佳温度 80℃、接触时间 12.5 min 时,Co(NH₃)₆³⁺ 的转化率达到 96.6%^[18]。对于 Co(en)₃³⁺,由于其氧化 NO 的机理比较特殊,Co(en)₃³⁺ 不需形成双核双氧桥式络合物即可将 NO 转化为 NO₂,而钴的价态并不发生变化,只要在过量的乙二胺和强碱溶液中即可将 Co(en)₃³⁺ 再生^[2]。

1.4 钴络合物脱氮的影响因素

钴络合物对 NO 的吸收容量与反应机理,动力学、热力学因素,O₂ 的反应能力相关。首先,配体的选择很关键,所选配体与钴离子形成的络合物需与 NO 发生快速反应,且其分解速率要慢。表 1 中除 Co²⁺-Pc(NO) 和 Co²⁺-TsPc(NO) 形成速率很慢之外,其他几种钴络合物与 NO 的形成速率常数均很大,同时 Co²⁺(TPPS) 的分解速率常数很小,由此可判断 Co²⁺(TPPS) 具有优良的络合 NO 的能力。Co(NH₃)₆²⁺ 和 Co(en)₃³⁺ 与 NO 的络合反应为快速不可逆反应^[2],它们也是很好的 NO 络合试剂。

另外,吸收液中钴络合物的浓度、溶液 pH 值、吸收液温度、气体流量、液气比、气体分压等均对脱氮效果有一定的影响。例如,当 NO 浓度为 10⁻² mmol/m³、Co(NH₃)₆²⁺ 和 Co(en)₃³⁺ 浓度大于 20 mmol/L 时,反应 7 h 后,其脱氮率分别为 70% 以上和 92.44%。乙二胺合钴必须在 pH 值 ≥ 11 时,才能长时间保持较高的脱氮率。对 NO 的络合温度不能太高,例如,Co(NH₃)₆²⁺ 对 NO 的络合能力随温度的升高而降低,其最佳温度为 54℃。氧气含量过低也不利于 NO 的吸收,一般氧气体积分数为 5.2% 时即可保持较高的脱氮率。

2 钴络合物同时脱硫脱氮

当前许多烟气脱硫技术已经比较成熟,如石灰法、双碱法等,大多是利用吸收剂的碱性来脱硫的,且脱硫效率均可达到 90% 以上。烟气同时脱硫脱氮技术是近 10 年才发展起来的技术,用液相络合法对烟气同时脱硫脱氮,只要解决好吸收液再生的问题,就可实施同时脱硫脱氮技术。对于 Co(NH₃)₆²⁺ 和 Co(en)₃³⁺ 2 类吸收液,已基本解决了再生问题,但同时还必须解决的一个问题是 SO₃²⁻ 易与 Co²⁺ 和 Co³⁺ 形成沉淀,以致不能长时间保持较高的脱氮率。因此,同时脱硫脱氮技术的另一个关键就是要去除溶液中的 SO₃²⁻,目前已报道的 3 种同时脱硫脱氮技术列于表 2^[2,4,17-18]。

表2 3种高效的同時脫硫脫氮技術

	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ 加 I ⁻ 或 Br ⁻	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ 加活性炭	Co(en) ₃ ³⁺ 加氧化鈣
脫硫機理	2H ₂ O + I ₂ + SO ₂ → 2I ⁻ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	SO ₃ ²⁻ → SO ₄ ²⁻ (以活性炭作催化劑)	CaO + H ₂ O = Ca(OH) ₂ Ca ²⁺ + SO ₃ ²⁻ = CaSO ₃ ↓
產物	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ NO ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ NO ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄	NaNO ₂ , NaNO ₃ , CaSO ₃
優點	同時脫硫脫氮效果好,吸收液可循環再生,吸收後的產物經處理後可作高級肥料	同時脫硫脫氮效果好,吸收液可循環再生,吸收後的產物經處理後可作高級肥料	同時脫硫脫氮效果好,吸收液再生簡單,經濟實用
缺點	紫外光的引入使其難以實現工業化,易產生光污染	溶液環境為酸性,工業化時易腐蝕設備	固體 CaSO ₃ 的生成易堵塞設備,經濟價值不高,易產生固體廢棄物污染

3 钴络合物在烟气脫硫脫氮中存在的問題及發展方向

钴络合物高效吸收 NO 的研究目前仅限于实验室研究范围,要使其向工业化应用方向发展,应从以下 3 个方向入手:

(1) 所选择的配体为常用型的,价廉,其钴络合物络合 NO 的能力较好。

(2) 虽然上述 2 种钴络合物的络合能力很强,但是由于氨水和乙二胺易挥发,导致吸收液有效组分损失严重,因此今后应开发更多的难挥发性配体。

(3) 必须用适合工业化应用的方法实现吸收液的再生。目前 Co(NH₃)₆²⁺ 的再生方法均不是很完美,但是也给研究者一些启示:①选择具有可变价态的物质,在不需外在条件的情况下进行吸收液再生;②将吸收和吸附 2 种方法结合,选择活性炭^[18]、沸石^[19]等吸附剂,实现吸收液的再生。对于乙二胺合钴,在有氧气存在下,过量的乙二胺和较高的 pH 值即可使吸收液再生,因此乙二胺合钴脱氮技术可以说是最有希望实现工业化的一种技术。

由于吸收液吸收 SO₂ 产生的 SO₃²⁻ 易与钴离子形成沉淀,进而使脱氮效果降低,所以要想用钴络合物同时脱硫脱氮,其关键在于如何降低 SO₃²⁻ 的浓度。如下方法可供参考:①利用吸收剂脱氮后的产物或吸收剂再生试剂的反应产物处理 SO₃²⁻,降低其浓度,同时实现吸收剂或吸收剂再生试剂的再生。例如,半胱氨酸亚铁溶液络合 NO 后,将半胱氨酸转化为胱氨酸,胱氨酸将 SO₃²⁻ 转化为 HSO₃⁻ 和 S,同时实现半胱氨酸的再生^[20]。Co(NH₃)₆²⁺ 在紫外光作用下,可使用 I⁻ 将其再生,同时 I⁻ 被转化为单质 I₂,单质 I₂ 将 SO₃²⁻ 氧化为 SO₄²⁻,在降低 SO₃²⁻ 浓度的同时,也实现了 I⁻ 的再生^[17]。②利用吸附剂如活性炭^[18]在氧气存在下,将 SO₃²⁻ 氧化为 SO₄²⁻。该方法投资小,脱硫脱氮效果好,但由于吸收液环境

为酸性,要解决的关键问题是设备腐蚀问题。③如果上述 2 种方法不能较好地满足工业化应用条件,则利用 CaO 与 SO₃²⁻ 形成 CaSO₃ 沉淀,也可达到脱氮目的^[2],但不可避免地会有固体废弃物污染问题。

参考文献

- [1] 马乐凡,童志权,李钦武.[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(8):67-71.
- [2] 龙湘犁.SO₂和NO同时吸收过程研究[D].上海:华东理工大学,2002.
- [3] Gans P.[J].J Chem Soc(A),1967,89(5):943-946.
- [4] Long X L, Xiao W D, Yuan W K.[J].Ind Eng Chem Res,2005,44(4):686-691.
- [5] Scott A H, Stephen J L.[J].Inorg Chem,2004,43(15):4674-4682.
- [6] Hendrickson A R, Ho R K Y, Martin R L.[J].Inorg Chem,1974,13(6):1279-1281.
- [7] Steven G C, Fred B.[J].Inorg Chem,1973,12(7):1528-1535.
- [8] Peter C F, Ivan M L.[J].Chem Rev,2002,102(4):993-1017.
- [9] Michael P D, Ruth A P, Russell I. D, et al.[J].J Am Chem Soc,1982,104(12):3392-3397.
- [10] Hoshino M, Arai S.[J].J Phys Chem,1986,90(10):2109-2111.
- [11] Leroy E L, Peter C F.[J].J Am Chem Soc,2001,123(6):11614-11622.
- [12] Vilakazi S L, Nyokong T.[J].Polyhedron,1998,17(25-26):4415-4423.
- [13] Vilakazi S, Nyokong T.[J].Polyhedron,2000,19(2):229-234.
- [14] Mikio H, Reiko K, Norichika T, et al.[J].J Phys Chem,1996,100(32):13569-13574.
- [15] 龙湘犁,肖文德,袁渭康.[J].化工学报,2003,54(9):1264-1269.
- [16] Gwost D, Caulton K G.[J].Inorg Chem,1974,13(6):414-415.
- [17] 龙湘犁,肖文德,袁渭康.[J].中国环境科学,2002,22(6):511-514.
- [18] Long X L, Xin Z L, Wang H X, et al.[J].Applied Catalysis B: Environmental,2004,54(1):25-32.
- [19] Iizuka T, Lunsford J H.[J].J Am Chem Soc,1978,100(19):6106-6111.
- [20] 钟秦,吕喆,陈迁乔.[J].南京理工大学学报,2002,24(5):441-444. ■