

六氨合钴溶液治理 NO 废气污染研究

龙湘犁, 辛志玲, 王洪兴, 肖文德, 袁渭康

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要: 将可溶性钴盐溶解在氨水溶液中生成六氨合钴离子($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), 利用 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 能络合 NO 和活化氧分子的特性, 实现 NO 的吸收和氧化同时进行, 从而将 NO 从废气中脱除掉并转化为硝酸根和亚硝酸根. 用活性炭作催化剂实现 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子的再生, 保持 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液能长时间高效率地脱除废气中的 NO. 研究表明: 用活性炭催化还原 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的转化率随着温度的升高而增大; 在固定床催化反应器中, 活性炭颗粒的大小对催化效果的影响不大; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液能有效地脱除废气中的 NO, 废气中的氧有利于 NO 的脱除, 采用活性炭催化再生 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 后, 0.02 mol/L $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液脱除 NO 的效率能长期保持在 80% 以上. 该法是一种经济、高效、简便的 NO 污染治理方法.

关键词: 一氧化氮; 催化还原; 活性炭; 钴氨络离子; 液固反应; 气液反应

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0020-04

Removal of Nitric Oxide from Waste Gas Streams with Hexamminecobalt Solution

LONG Xiang-li, XIN Zhi-ling, WANG Hong-xin, XIAO Wen-de, YUAN Wei-kang

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

Abstract: Aqueous ammonia solution can be used to remove NO from waste gas streams by adding soluble cobalt(II) salt into aqueous ammonia solution. The hexamminecobalt(II) cations can not only bind nitric oxide but also activate oxygen molecules in aqueous solutions. Nitric oxide is absorbed and oxidized simultaneously in the same reactor. Nitric oxide can be turned into nitrite and nitrate. Activated carbon is used to catalyze the reduction of hexamminecobalt(III) to hexamminecobalt(II) to maintain the capability of removing NO with the hexamminecobalt solution. The influences of temperature and activated carbon particle size on the conversion of hexamminecobalt(III) are investigated. According to the experimental results, the catalytic reduction reaction rate increased with temperature. The influence of particle size of AC on the reduction of hexamminecobalt(III) in fixed bed reactor was very little. Oxygen in the gas phase was beneficial to the absorption of NO into the hexamminecobalt solution. The experiments performed manifestly that the hexamminecobalt solution coupled with catalytic regeneration of hexamminecobalt(II) was able to maintain a high nitric oxide removal efficiency for a long time. This method may have a bright promise in application.

Key words: nitric oxide; catalytic reduction; activated carbon; hexamminecobalt; liquid-solid reaction; gas-liquid reaction

NO_x 是形成酸雨和光化学污染的主要物质, 治理 NO_x 污染意义重大. 废气中 90% 以上的 NO_x 为 NO, 而 NO 难溶于水, 为了将其从废气中洗脱下来, 可用强氧化剂先将 NO 氧化为易溶的 NO_2 ^[1-3] 再用碱性液体吸收或采用亚铁盐络合物络合 NO ^[4-6]. 但由于多种原因, 这些方法都未能推广开来. 然而, 如果能选择一种合适的吸收剂, 既能与 NO 形成络合物, 又能强化 NO 的氧化, 这样就有可能实现 NO 的持续、高效脱除, 使废气中 NO 的脱除具有经济上的可行性.

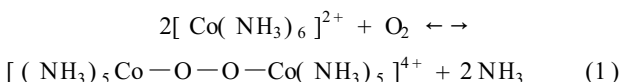
作者通过研究提出将可溶性钴盐溶解在氨水溶液中生成六氨合钴离子($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), 利用 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 能络合 NO 和活化氧分子的特性, 实现 NO 的液相催化氧化, 同时氧化和吸收 NO, 并用活性炭实现活性组分 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的催化再生, 从

而长期维持溶液脱除 NO 的能力. 本文拟对该方法的作用原理和研究结果作一简单介绍.

1 基本理论

1.1 NO 的液相氧化吸收

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子在氨水中与氧作用, 生成双核双氧桥式络合物^[7,8]:



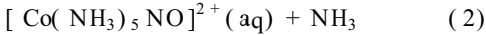
反应(1)生成的双核双氧桥式络合物具有和过氧化物相似的强氧化性, 这一过程称为分子氧的活

收稿日期: 2003-12-26; 修订日期: 2004-05-28

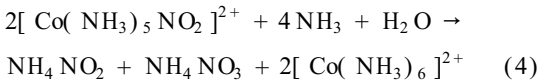
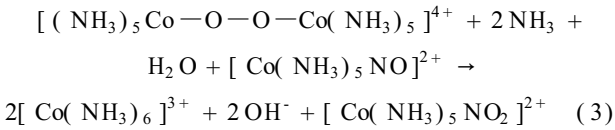
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29633030)

作者简介: 龙湘犁(1964~), 工学博士, 副教授, 从事环境与化学工程研究.

化. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子还能络合 NO^{91} , 将 NO 由气相转入液相: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow$



用 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液吸收含有 NO 和氧的废气, 由于氧与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 生成具有强氧化性的双核双氧桥式配合物, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 又能和 NO 络合, 将 NO 由气相转入液相, 在液相中将 NO 氧化成 NO_2 , NO_2 溶解在氨水中生成硝酸铵和亚硝酸铵, 这样就同时氧化和吸收 NO :



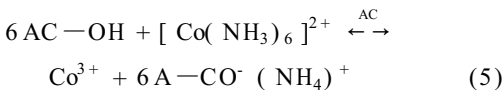
1.2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的再生

由于 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 易被氧化成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 不能与氧形成双核双氧桥式配合物, 也不能络合氧, 导致溶液氧化吸收 NO 能力下降. 为了保持 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液氧化脱除 NO 的活性, 须将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原再生成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. 因半电池电极电位 $E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 0.1 \text{ V}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 难以直接还原为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 必须采用催化剂才能将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 顺利再生为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

活性炭是一种得到广泛应用的催化剂, 由于活性炭具有为还原反应传递电子的能力, 文献中报道了许多用活性炭催化还原反应的实例^[10-14].

活性炭表面既有大量的酸性基团, 又有大量的碱性基团, 这一独特的结构特征使活性炭有可能用来催化 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子的还原.

由于活性炭上的羰基、羧基、酚基等酸性基团能与 NH_3 形成 $\text{A}-\text{CO}^-(\text{NH}_4)^{+15}$, 这样就可以促使 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离解为 Co^{3+} :

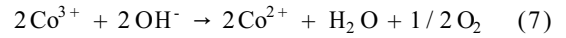


活性炭的 π 电子结构既具有传递电子的能力, 成为 Co^{3+} 离子还原的中心, 又使活性炭在溶液中呈碱性^[16,17]:

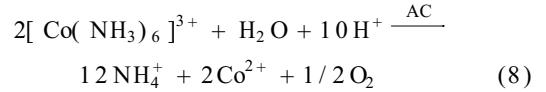


由半电池电极电位 $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.401 \text{ V}$ 和 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V}$ 可知, OH^- 比水更容易被氧化. 半

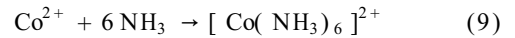
电池电极电位 $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.82 \text{ V}$, 三价钴离子具有强氧化性, 可将水氧化放出 O_2 , Co^{3+} 自身还原为 Co^{2+} :



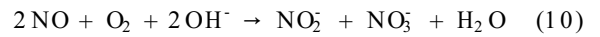
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原的总反应方程式可写为:



还原得到的 Co^{2+} 与 NH_3 结合又重新得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 从而使溶液氧化吸收 NO 的能力得到再生.



总之, NO 的氧化和吸收同时进行, 氧化剂为废气中残存的氧气, NO 转化亚硝酸盐和硝酸盐:



由此可见, 由于 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的作用, 使 NO 的吸收和氧化同时进行, NO 在溶液中转化为硝酸根和亚硝酸根. 废气中的氧气作为 NO 的氧化剂, 因采用活性炭催化 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的再生, 使 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 在整个脱硝过程中不会消耗, 这样就简化了工艺流程, 降低治理成本.

2 实验

2.1 方法

NO 的吸收实验在直径 1.8 cm 、高 100 cm 的玻璃填料塔中进行(图 1), 气液两相逆流流动, 气体在填料塔中的停留时间为 1.1 min . 液体(500 mL)循环使用, 气体出塔后经冷凝干燥后进 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪测定气相组成. 实验室制备的 NO 气体用上海计量测试技术研究院提供的 $3.106 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ 标准 NO 气进行标定, 塔内装塑料弹簧填料, 塔的水夹套用来控制反应温度. 液体循环槽为 500 mL 的玻璃锥形瓶. 将玻璃填料塔中的填料取出, 液相变为一次性的间歇加料, 则反应器就变为半连续的鼓泡塔操作. 液相阴离子组分(NO_2^- 、 NO_3^-)用 DIONEX500 离子色谱测定.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的再生在直径 2 cm 、高 80 cm 的玻璃固定床反应器中进行(见图 1), 钴氨溶液由下往上连续进入活性炭催化剂床层中, 研究不同条件对还原反应的影响, 反应器内装填一定粒度的椰壳活性炭催化剂, 反应器的水夹套用来控制反应温度. Co^{2+} 浓度用 S22PC 分光光度计测定, 光的波长为 690 nm , 用 9 mol/L 的浓盐酸作显色剂, 浓盐酸只和 Co^{2+} 发生显色反应, 和 Co^{3+} 不发生显色反应, 从而

消除 Co^{3+} 离子的干扰。

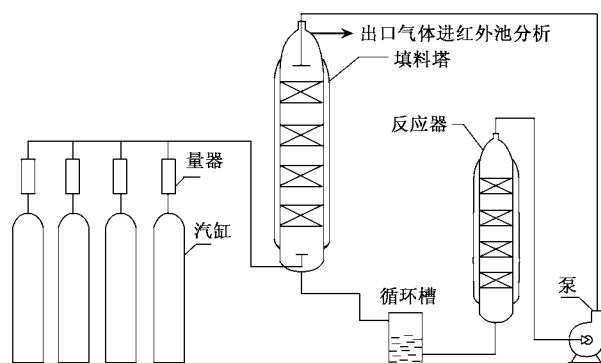


图 1 反应装置示意图

Fig.1 Flowchart of experiments performed in a packed column and a fixed bed reactor

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 活性炭粒度对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原的影响

为了考察活性炭粒度对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原反应的影响,在固定床反应器中分别装入 4~8 目、8~20 目、20~40 目活性炭进行反应,实验结果见图 2。

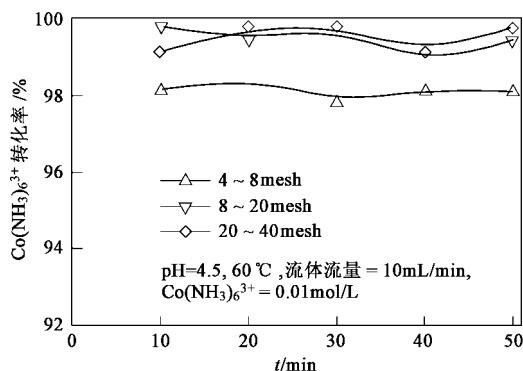


图 2 活性炭粒度对反应的影响

Fig.2 Effect of particle size of AC on $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ reduction in a fixed bed reactor

由图 2 可见,反应达到平衡后,当活性炭分别为 4~8 目、8~20 目和 20~40 目时, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的转化率分别为 97.82%、99.44% 和 99.77%。由此可见,在一定的停留时间下,活性炭的粒度对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原反应总的转化率影响不大,这主要是由于反应器中装填的催化剂大大过量,从而减弱了粒度对反应的影响。由此可见,在实际工业应用中,可以考虑选用粒度较大的活性炭作催化剂,这样可以减小床层阻力,降低动力消耗。

2.2.2 温度对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原的影响

分别在 50 °C、60 °C、70 °C 和 80 °C 时研究活性炭催化 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原的反应,实验结果见图 3。由图 3 可知, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的转化率随着温度的升

高而增大,50 °C 时 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的转化率为 74.08%,80 °C 时, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的转化率为 99.72%。这是因为根据化学反应动力学原理,温度升高,反应速度加快,可以提高反应的转化率;提高温度有利于钴氨络离子的离解,即 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 易离解为 Co^{3+} 离子,从而有利于三价钴离子的还原;温度升高,氧在水中的溶解度下降,有利于三价钴离子还原反应的副产物氧从溶液中解吸,从而抑制氧在活性炭表面的大量吸附,促进三价钴离子的还原。

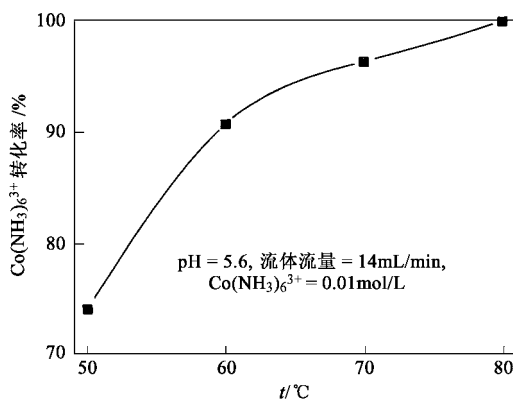


图 3 温度对反应的影响

Fig.3 Effect of temperature on $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ reduction in a fixed bed reactor

2.2.3 氧对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液吸收 NO 的影响

在鼓泡塔内分别研究气相中有氧和无氧时 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液脱除 NO 的效率,实验结果见图 4。由图 4 可见,有氧时 NO 脱除率要比无氧时高出 34 个百分点以上。这是因为无氧时,系统内只存在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 与 NO 的络合反应,因此 NO 的脱除率较低。而当气体中含有 5.2% 的 O_2 时,根据本文前面的讨论,溶液中的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 可以将氧分子活化,把络合的 NO 氧化为易溶于水的 NO_2 ,强化了

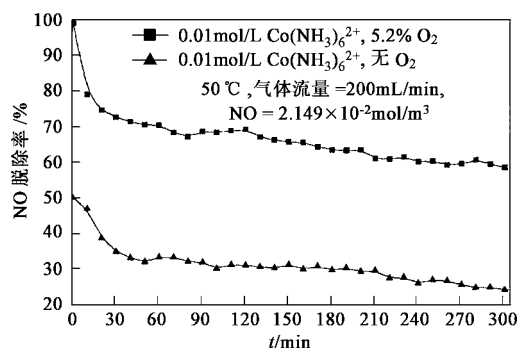


图 4 氧对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液吸收 NO 的作用

Fig.4 Effect of oxygen on NO removal with $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ solution in a bubble reactor

NO 的吸收速率,从而大大提高了 NO 的脱除率。

2.2.4 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原对 NO 脱除效率的影响

NO 吸收实验在图 1 所示的装置中进行,活性炭密度 3.3 g/cm^3 ,空隙率 0.5, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液浓度为 0.02 mol/L ,流量为 25 mL/min ,总的反应时间 125 h,结果见图 5。

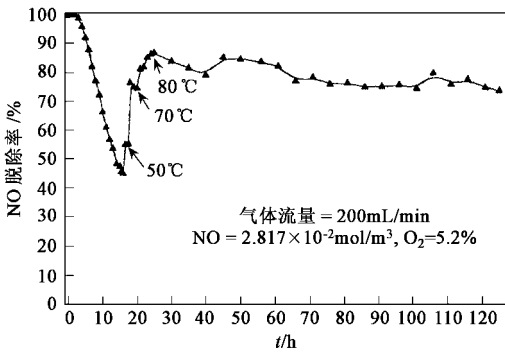


图 5 钴氨溶液接入再生装置对 NO 吸收效果

Fig. 5 NO removal in a packed column coupled with $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ regeneration catalyzed with activated carbon in a fixed bed reactor

由图 5 可见,随着反应的进行,NO 吸收率逐渐降低,从开始时的 100 % 降至 16 h 时的 45 %,其原因是由于氧化导致溶液中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 浓度不断下降.在反应进行 16 h 时开始进行 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 再生,即从填料吸收塔底出来的吸收液直接进入装有活性炭的固定床反应器,由下往上通过活性炭床层进行 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原反应,再生后的吸收液又直接从顶部进入吸收塔中脱除气体中的 NO,这一过程不断循环地连续进行.刚开始的再生温度 50 °C,由图 5 可见,NO 吸收率迅速升高,在 0.5 h 从 45 % 上升到了 55 %,并且保持稳定,在反应进行到 16.5 h 后将再生温度升高到 70 °C,NO 吸收率升高到 75 %,待反应进行到 20.5 h 时将再生温度升高到 80 °C,吸收率再次迅速升高到 82 %,在以后的 100 多 h 实验中,NO 的吸收率在 89 % ~ 79 % 波动.实验中还发现,从活性炭再生塔顶出来的溶液中夹带了不少气泡,这是 H_2O 被 Co^{3+} 氧化生成的 O_2 .实验结果表明,采用活性炭催化再生 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 能长时间保持高的 NO 吸收效率,升高再生温度可以提高 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还原速度,使 NO 吸收效率能稳定在较高的水平。

3 结论

将可溶性钴盐溶解在氨水中生成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,利用 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 能络合 NO 和活化氧分子的特性,实现 NO 的吸收和氧化同时进

行,将 NO 转化为硝酸根和亚硝酸根;采用活性炭催化 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子的再生, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子在总的反应过程中不被消耗,使本方法在经济上具有较强的竞争力.可以考虑采用本法对现行的氨法脱硫工艺进行改进,实现同时脱硫脱硝,副产氮肥,变废为宝.研究表明: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的转化率随着温度的升高而增大;在固定床催化反应器中,活性炭颗粒的大小对催化效果的影响不大; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液能有效地脱除废气中的 NO,废气中的氧有利于 NO 的吸收,采用活性炭再生 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 后,溶液脱除 NO 的效率能长期保持在 80 % 以上。

参考文献:

- [1] Chang S G, Liu D K. Removal of nitrogen and sulphur oxides from waste gas using a phosphorus/alkali emulsion[J]. Nature, 1990, 343(11): 151 ~ 153.
- [2] Downey GD. Process of removing nitrogen oxides from gaseous mixtures[P]. European Patent 0 008 488, 1980.
- [3] Cooper H B H. Removal and recovery of nitrogen oxides and sulfur dioxide from gaseous mixtures containing them[P]. U.S. Patent 4 426 364, 1984.
- [4] Chang S G, et al. Use of Ferrous Chelates of SH-Containing Amino Acid and Peptides for the Removal of NO_x and SO_2 from Flue Gas[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27: 2156 ~ 2161.
- [5] Pham E K, et al. Removal of NO from Flue Gases by Absorption to an Iron(II) Thiochelatate Complex and Subsequent Reduction to Ammonia[J]. Nature, 1994, 369(12): 139 ~ 141.
- [6] Yao S, et al. Integrated Tests for Removal of Nitric Oxide with Iron Thiochelatate in Wet Flue Gas Desulfurization System[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(11): 3371 ~ 3376.
- [7] Mori Masayasu, Weil John A, et al. The formation of and interrelation between some μ -peroxo binuclear cobalt complexes. II[J]. J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90(3): 615 ~ 621.
- [8] Simplicio Jon, Wilkins Ralph G. The uptake of oxygen by ammoniacal cobalt(II) solutions[J]. J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91(6): 1325 ~ 1329.
- [9] 项斯芬,严宣申,曹庭礼,郭炳南.无机化学丛书(第四卷),氮磷砷分族[M].北京:科学出版社,1998.
- [10] Razvigorova M, Budinova T, Petrov N, et al. Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites, and anthracite[J]. Water Research, 1998, 32(7): 2135 ~ 2139.
- [11] Voudrias E A, Dielmann III L M J, Snoeyink V L, Larson R A, McCreary J J, Chen A S C. Reactions of chlorite with activated carbon and with vanillic acid indan adsorbed on activated carbon[J]. Water Research, 1983, 17(9): 1107 ~ 1114.
- [12] Suidan M T, Snoeyink V L, Schmitz R A. Reduction of aqueous HOCl with activated carbon[J]. J. Environmental Engineering Division, 1977, 103(EE4): 677 ~ 691.
- [13] Pérez-Candela M, Martín-Martínez J M, Torregrosa Maciá R. Chromium(VI) removal with activated carbons[J]. Water Research, 1995, 29(9): 2174 ~ 2180.
- [14] Mary Jo Kirisits, Vernon L Snoeyink, Joop C. Kruithof. The reduction of bromate by granular activated carbon[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4250 ~ 4260.
- [15] Teng Hsisheng, Tu Ying-Tsung, et al. Reduction of NO with NH_3 over carbon catalysts — The effects of treating carbon with H_2SO_4 and HNO_3 [J]. Carbon, 2001, 39: 573 ~ 582.
- [16] Leon y Leon C A, Radovic L R. Chemistry and Physics of Carbon[M]. New York: Marcel Dekker, 1994. 213 ~ 310.
- [17] Montes-Morán M A, Ángel Menéndez J, Fuente E, Suárez D. Contribution of the basal planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H_3O^+ - π Interaction in cluster Models[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 5595 ~ 5601.