

含氨尾气净化工艺研究进展

詹国雄^{1, 2, 3}, 张香平^{2, 3}, 李增喜^{2, 3}✉

- (1. 中国科学院大学 中丹学院, 北京 100049;
2. 中国科学院大学 化工学院, 北京 100049;
3. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

摘要:近年来, NH_3 尾气排放引起的环境问题日益受到人们的关注, 作为碱性有毒气体, 不仅会对环境造成危害, 还对人们的身体健康造成损害。同时, 国家排放标准日益严格, 对含 NH_3 尾气的深度净化处理提出更高要求。重点讨论了吸收法、生物过滤法、催化法、吸附法和膜分离法等处理方法, 对各工艺含 NH_3 尾气分离过程进行研究, 并分析了过程模拟方法在离子液体 NH_3 分离方面的应用。依据当前的研究现状, 展望了含 NH_3 尾气净化工艺研究的发展趋势。

关键词: 含 NH_3 尾气; 深度净化技术; 工艺研究; 过程模拟; 离子液体

中图分类号: T-1

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2021)03-0201-13

1 引言

随着环境问题越来越受到全社会的关注, 对环境污染的治理要求日益迫切。以近几年来关注度极高的 PM 2.5 为例, 2015 年 338 个大中型城市在重污染天气中, PM 2.5 占主要污染物的 66.8%, 而到 2016 年, 这一比例上升到 80.3%, 造成这一问题原因是工业、交通、能源行业中存在大量气体污染物的排放, 使得环境遭受到严重的污染^[1-3]。国家相关政策法规及各种污染物排放标准及相关法规相继出台, 对工业生产过程提出了绿色、近零排放等要求, 也对未来的工业生产和发展带来巨大挑战。

化学工业作为众多产业的基础工业, 在国民经济中扮演着重要的角色, 为经济社会的发展提

供重要的生产资料。在生产过程中, 会排放一些污染环境的尾气、废水、固体废弃物等。这些污染物在进入自然环境中, 会对动植物的生长造成毒害作用, 进而威胁到生态平衡和人类社会的可持续发展。目前人们对环境污染治理要求日益严格。我国自十八大以来, 推动生态环境保护的决心、力度、成效是前所未有的, 环境问题越来越受到全社会的关注。

近年来, NH_3 尾气排放引起的环境问题日益受到人们的重视。含 NH_3 尾气作为一种碱性尾气, 具有强烈的刺激性气味和腐蚀性, 会与大气中的其他成分诸如硫氧化物 SO_x 、氮氧化物 NO_x 等反应, 形成固体颗粒, 这是形成大气雾霾 PM 2.5 的主要原因之一。 NH_3 的排放不仅会造成严重的环

收稿日期: 2021-01-07; 修回日期: 2021-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22178338)

作者简介: 詹国雄 (1990-), 男, 博士研究生, 研究方向为过程流程模拟优化。E-mail: t862646071@126.com

张香平 (1969-), 女, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为过程模拟优化、清洁工艺技术开发。E-mail: xpzhang@ipe.ac.cn

✉李增喜 (1966-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为催化剂材料的合成、表征与应用、可再生资源的清洁利用。E-mail: lizengxi@ucas.edu.cn (通讯作者)

境问题,还会对人的生命健康造成严重损害。 NH_3 作为一种具有强烈刺激性气味的无色碱性气体,会刺激并腐蚀人的呼吸道黏膜,损害人的健康。同时,暴露在高浓度的 NH_3 环境下,还会引起人的心脏停搏和呼吸停止,严重威胁人的生命安全。研究表明,长期处于高浓度的 NH_3 ($>300 \times 10^{-6}$)环境中,会对人的健康乃至生命造成威胁,工业生产排放的 NH_3 总量占到人类活动排放总量的近40%^[4],净化工业含 NH_3 尾气刻不容缓。一般工业生产过程的含 NH_3 尾气来源主要有合成氨工业的弛放气、钼酸铵和三聚氰胺生产过程的尾气、焦炉煤气等。由于工业生产过程中排放的含 NH_3 尾气最多且集中,可通过净化装置很好的实现尾气的净化处理过程。2015年《国家标准无机化学工业污染物排放标准》(GB31573—2015)的颁布,其中规定了含 NH_3 尾气的工业排放最低值为 10 mg/m^3 ^[5,6]。同时,2018年征求意见稿提出,周界恶臭污染物浓度 NH_3 要低于 0.2 mg/m^3 ^[7]。日益严格的国家环保标准使得含 NH_3 尾气排放相关企业,诸如生产三聚氰胺、钼酸铵的相关企业被迫停产改造,以解决含 NH_3 尾气不达标的问题。同时, NH_3 是重要的化工原料,被广泛应用于制冷剂、合成纤维、化肥、国防等众多领域。因此,对含 NH_3 尾气净化回收可以实现尾气的环保排放要求和 NH_3 资源化利用的目的。

此外,选择何种工艺、何种操作方案对含 NH_3 尾气进行净化回收处理以实现低成本高效的目的,仍是亟需解决的问题。含 NH_3 尾气净化处理过程一般包括吸收/吸附、解吸再生、气体储存、有用组分回收等单元。净化系统内各单元之间存在相互耦合,关系复杂,操作参数关联性大,各个单元的操作最优并非可实现整个处理系统的最优,需要借助流程模拟手段,从系统工程角度进行全局考量,以获得最优的净化操作方案。同时,综合考虑过程技术经济性、环境影响和能效等诸多量化和非量化因素的流程模拟和系统集成优化,可实现对过程系统的多个目标函数进行

权衡,进而在根本上实现从局部最优到全局最优的跨越。

目前国内外含 NH_3 尾气净化工艺的开发研究已有很多报道,本文将主要对不同含 NH_3 尾气净化工艺的研究现状进行概述,并分析不同工艺的特点、应用优缺点等,以期对未来新型含 NH_3 尾气净化工艺开发提供借鉴,实现高效含 NH_3 尾气净化目的。另外,对含 NH_3 气体吸收过程的工艺模拟研究进行了系统介绍,这可指导含 NH_3 气体吸收工艺过程的开发、设计和优化,进而提高工艺的经济效益和能效。

2 工艺研究现状

含 NH_3 尾气的处理方法主要有吸收法、生物过滤法、催化法、吸附法和膜分离等净化工艺。

2.1 吸收法

吸收法是采用有较高 NH_3 吸收容量的溶剂作为吸收剂,来实现含 NH_3 尾气吸收净化的目的。目前主要有常规溶剂法、离子液体法、低共熔溶剂法等。本文将对不同吸收法的研究进展、难点等展开讨论。

2.1.1 常规溶剂吸收法

目前,在常规溶剂吸收法中,主要以酸洗和水洗脱 NH_3 法为代表工艺^[8,9]。酸洗法以如硫酸、磷酸溶液等酸性溶剂与待处理尾气中的 NH_3 进行酸碱反应,将气体 NH_3 反应转化为 NH_4^+ ,从而达到尾气净化的目的。但由于溶剂呈现酸性会腐蚀传输管线、处理设备等,造成工艺的整体防腐标准的提高,引起设备投资成本的增加。吸收完成的液体需经高温蒸发脱水、干燥造粒等复杂操作才能获得经济价值较低的铵盐产品。因此,该净化工艺不仅存在流程复杂、处理能耗高,无法有效回收 NH_3 资源,还存在所得产品的附加值低等问题。水洗法是利用成本低廉、对 NH_3 具有极大溶解度的水作为吸收溶剂来实现尾气净化目的。但这一过程存在用水量相对较大,产生 $\text{NH}_3\text{-N}$ 废

水量大,且蒸 NH_3 处理能耗高、 NH_3 回收率低、尾气达标困难等问题(工艺过程如图 1 所示)。以上这些问题严重制约了常规酸/水洗工艺在工业上的应用,同时也亟需对现有常规溶剂 NH_3 吸收工艺进行改造,以满足日益严格的环保要求。

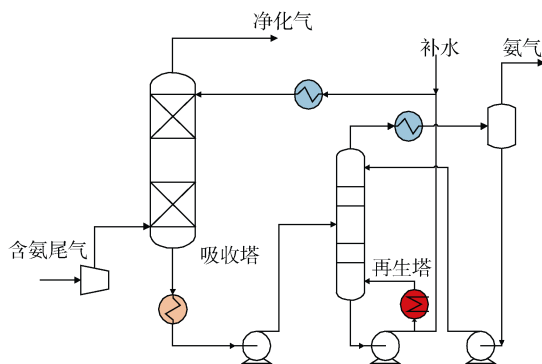


图 1 含 NH_3 尾气水洗工艺流程示意图

2.1.2 离子液体吸收法

离子液体(Ionic Liquid, IL)作为一种新型吸收溶剂,是室温下一般为液体的阴阳离子化合物,具有诸多性能优点,如极低的蒸汽压、不易燃、热稳定性好且结构可调,在催化^[10]、气体分离^[11-13]、萃取^[14, 15]等领域获得了广泛应用。近年来,众多学者将离子液体应用于 NH_3 的吸收分离上,对离子液体的 NH_3 分离性能进行了系统研究。可用于 NH_3 吸收的离子液体主要可分为常规和功能离子液体。其中,功能化离子液体又以磺酸基功能化离子液体、羟基功能化离子液体、金属离子液体和质子型离子液体等为主要代表。

对于常规离子液体,Yokozeki 等人^[16]实验测定了七种常规咪唑类离子液体中 NH_3 的溶解度。研究表明, NH_3 在常规咪唑类离子液体的溶解度有限,且不同种类离子液体之间的溶解度差异性较低。Li 等人^[17]研究了咪唑类离子液体上烷基侧链与 NH_3 吸收量之间的关系。研究过程中使用相同的阴离子 $[\text{BF}_4]^-$ 以控制研究变量。研究发现,随着增加烷基侧链长度,可有效提高离子液体对 NH_3 的吸收量。但常规离子液体一般通过物理溶解方式,实现 NH_3 的吸收,使得其存在 NH_3

吸收量低的问题。

为进一步提高 NH_3 吸收量,研究人员开发了多种功能化离子液体。Palomar 等人^[18]采用分子模拟手段,研究了 NH_3 在羟基功能和常规离子液体中的溶解度差异。模拟结果表明,羟基基团可以提高 NH_3 在离子液体中的溶解度。Chen 等人^[19]实验测定了 NH_3 在金属离子液体 $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Zn}_2\text{Cl}_5]$ 中的溶解度,发现金属离子 $[\text{Zn}_2\text{Cl}_5]^-$ 的存在可增加 NH_3 在离子液体中的溶解度。Wang 等人^[20]系统研究了不同金属离子液体(铜、锡、铁、锌和铁等)对 NH_3 的吸收效果的影响。研究发现,在常温常压条件下,含有铜的离子液体的 NH_3 溶解度远超常规离子液体的溶解度,可到 $0.106 \text{ g NH}_3/\text{g IL}$ 。Zeng 等人^[21]在 Wang 的基础上研究了 NH_3 在 $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ 中的溶解度,发现该离子液体具有优异的 NH_3 吸收性能,溶解度可达 $6.09 \text{ mol NH}_3/\text{mol IL}$,约为常规离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{SCN}]$ 的 30 倍以上。尚大伟等人^[22]合成了新型质子离子液体 $[\text{Bim}][\text{NTf}_2]$,测量了常温常压条件下, NH_3 在该离子液体中的溶解度,可达 $2.703 \text{ mol NH}_3/\text{mol IL}$,约为常规离子液体 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 的 9.7 倍,并进行规模为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 小试实验。以上的研究结果表明,该离子液体具有优良的吸收-解吸效果。

鉴于质子型离子液体的优良 NH_3 吸收性能,相关研究工作也逐步增加。Li 等人^[23]以吡啶、哌啶等六元氮杂环化合物为阳离子,设计合成了具有氢键供体能力的新型质子离子液体(PILs)。在吸收温度为 313.1 K 和吸收压力为 0.10 MPa 下,3 种吡啶基单质子 H 的 PILs 比具有双相互作用位点的哌啶基 PILs 具有更高的 NH_3 吸收容量,其中最大的吸收量可达 $3.078 \text{ mol NH}_3/\text{mol IL}$ 。但在吸收-解吸循环实验过程中,吡啶基 PILs 的 NH_3 吸收容量会出现明显下降,造成这一问题的原因是吡啶基 PILs 的质子氢在碱性环境中会出现剥离,与 NH_3 作用形成 NH_4^+ 和可挥发的中性吡啶衍生物,从而削弱了该离子液体的循环使用性能。Deng

等人^[24]从分子结构出发,研究了六种质子乙醇胺基离子液体的物性和 NH_3 吸收性能变化情况,实验研究发现 $[\text{EtAN}][\text{SCN}]$ 具有最小的黏度,为 $78.18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。在吸收压力分别为 100.0 和 4.5 kPa 下, NH_3 的摩尔吸收容量分别达到 0.296 和 $0.0802 \text{ g NH}_3/\text{g PILs}$,造成该离子液体具有较高 NH_3 吸收容量的原因在于分子内的质子氢、羟基和硫氰酸酯与 NH_3 之间的多重氢键作用。同时,还对 CO_2 吸收进行了研究,发现该离子液体对 NH_3/CO_2 的理想选择性高达 365 。Yuan 等人^[25]设计合成了多种双功能质子型离子液体 ($[\text{C}_n\text{OHim}]\text{X}$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = [\text{NTf}_2]^-, [\text{BF}_4]^-, [\text{SCN}]^-$)),其具有弱酸性和羟基以强化离子液体的 NH_3 吸收性能。通过实验研究发现在吸收温度为 40°C 和吸收压力为常压条件下, $[\text{EtOHim}][\text{NTf}_2]$ 具有最高的 NH_3 摩尔溶解度,其值为 $3.11 \text{ mol NH}_3/\text{mol IL}$,而最高的 NH_3 质量溶解度为 $[\text{EtOHim}][\text{SCN}]$,其值为 $0.221 \text{ g NH}_3/\text{g IL}$ 。同时这些离子液体对 NH_3/CO_2 和 NH_3/N_2 的选择性最高分别可达 65 和 104 。基于离子液体结构可调、性质稳定等特点,开发出的离子液体具有 NH_3 吸收容量大、气体选择性高等优势,未来将是 NH_3 吸收溶剂研究开发的热点之一。

2.1.3 低共熔溶剂法

低共熔溶剂 (Deep Eutectic Solvents, DESs) 作为一种新型绿色的溶剂受到广泛关注。不同于传统离子液体,DESs 具有原料廉价易得,种类多,合成过程简单,无毒等优点,在气体分离、有机分子催化以及纳米材料合成等领域得到广泛应用。

目前众多学者开发了多种 DESs 以实现吸收脱除 NH_3 的目的。Zhong 等人^[26]采用氯化胆碱、苯酚、乙二醇等合成了 DESs 来吸收 NH_3 ,通过实验研究发现,在温度为 298.2 K 和压力为 101.3 kPa 条件下,该 DESs 对 NH_3 的吸收容量高达 9.619 mol/kg (0.162 g/g)。吸收饱和的 DESs 溶剂经升高温度降低压力的操作后,就可以实现

NH_3 的解吸,且经过 10 次循环实验后其吸收容量基本不变。Jiang 等人^[27]采用乙胺盐酸盐 (ethylamine hydrochloride, EaCl) 和丙三醇合成了 DESs,发现该溶剂在 EaCl 和丙三醇比例为 $1:2$ 的情况下,吸收温度 298.2 K 和压力 106.7 kPa 时, NH_3 吸收容量可达 9.631 mol/kg 。溶剂经过吸收-解吸循环实验后, NH_3 吸收容量基本保持不变。Zhang 等人^[28]则采用 EaCl 和尿素合成了 DESs 来吸收 NH_3 ,研究发现该溶剂在 EaCl 和尿素比例为 $1:1$ 到 $1:2$ 的条件下,吸收温度和压力分别约为 313.2 K 和 100.0 kPa 时,该溶剂对 NH_3 的吸收量可达 $4.179\sim 4.573 \text{ mol/kg}$ 。Duan 等人^[29]以氯化胆碱和甘油、乙二醇、N-甲基脲、三氟乙酰胺为原料制备了四种 DESs,研究不同溶剂对 NH_3 的吸收性能的影响规律,发现吸收温度为 $303.15\sim 333.15 \text{ K}$,压力范围为 $0\sim 580 \text{ kPa}$ 内, NH_3 在溶剂中的溶解度可达 16.27 mol/kg ,亨利定律模型准确表征 NH_3 在溶剂中的溶解度与吸收温度和压力之间的关系。此外,Deng 等人^[30]通过合成以 NH_4SCN 作为氢键受体,丙三醇、乙二醇、尿素、乙酰胺和己内酰胺等作为氢键供体的 DESs,研究不同氢键供体对 NH_3 吸收容量的影响规律。通过实验发现在吸收温度为 303 K 和压力为 0.10 MPa 下,以 NH_4SCN -丙三醇比例为 $2:3$ 的低共熔溶剂对 NH_3 的吸收容量可达 0.223 g/g ,远高于其他溶剂。同时经过 25 次循环实验,其吸收容量基本保持不变。Li 等人^[31]以 NH_4SCN 和咪唑为原料制备 DESs,研究吸收温度、压力、流速和水含量、摩尔比对 DESs 物性、吸收容量的影响规律。研究发现 $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{咪唑}$ (Im) 组成的 DESs 可以快速捕获 NH_3 ,具有良好的吸收-解吸循环性能,且随着气体流量增加,会缩短了吸收饱和时间。该溶剂对 NH_3 的吸收性能会随温度、 $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Im}$ 摩尔比的升高而降低。在吸收压力为常压和吸收温度为 303.15 K 条件下, $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Im}$ ($1:2$) 的溶剂对 NH_3 的饱和吸收量可达 $9.65 \text{ mol NH}_3/\text{kg}$,这主要是 NH_4^+ 与 NH_3 之间的氢键作用造成了

$\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Im}$ 的 DESs 具有较高 NH_3 吸收容量。和离子液体吸收溶剂相同,DESs 在 NH_3 吸收方面同样具有高吸收量的优势,将是未来含 NH_3 尾气净化工艺的潜在吸收介质。

2.2 生物过滤法

生物过滤法是利用微生物对 NH_3 的化学分解作用,将含 NH_3 尾气通过多层生物滤膜或填料,实现对 NH_3 吸收和降解脱除目的。但该过程涉及微生物,需对操作温度、湿度等进行严格控制,这会提高生物过滤法的应用实施难度^[32]。目前相关研究进展较少,杨松波等^[33]人以堆肥、玉米芯作为填料,考察生物过滤法对含 NH_3 尾气净化效果。实验研究发现,两段串联的生物过滤法对 NH_3 的脱除效果要好于一段。从脱除率可以看出,一段的 NH_3 平均脱除率仅为 93%,而二段脱除率可达到 97%。王建爱等人^[34]在操作温度和进气 NH_3 浓度分布为 20~35 °C 和 50~200 mg/m^3 的条件下,研究了生物过滤反应器对 NH_3 的净化效果。发现该生物过滤反应器对 NH_3 的脱除率可达 95%~100%。而在操作温度和进气浓度分别为 7~15 °C 和低于 100 mg/m^3 的条件下,该工艺的 NH_3 脱除率约在 91%~97% 之间。这是由于低温会降低微生物分解活性,影响 NH_3 的净化效果。

2.3 催化法

含 NH_3 尾气催化工艺主要分为催化剂催化氧化法和电催化氧化法两种,这两类催化方法都是将 NH_3 转化为其他物质如 (N_2 、 H_2O 、 NO_2 等)后在经后续处理实现尾气净化目的,但该工艺有效回收废气中的 NH_3 。

2.3.1 催化氧化法

催化氧化法^[35, 36]是在高温或者强氧化剂作用下,利用催化剂催化作用将尾气中的 NH_3 分解为 N_2 、 H_2O 等,实现尾气净化的同时不引起其他二次污染。Mustafa^[35]和 Gong^[36]等人分别采用 Ag 和 Au 催化剂上原子氧,进行 NH_3 的催化氧化研究。通过研究发现,两者催化剂均可以将 NH_3 彻

底转化为 N_2 。但该净化过程存在操作温度较高 ($> 900\text{ K}$),工艺能耗高,且处理的 NH_3 浓度有限等问题(催化反应方程式如下^[37],催化原理图如图 2 所示)。

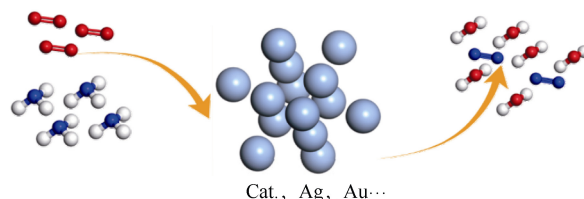
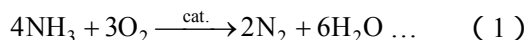


图 2 含 NH_3 尾气催化氧化过程示意图

除了对 Ag/Au 贵金属的催化性能进行研究外,还对其他金属催化剂进行了研究。李粉吉等人^[38]设计制备了 WO_3 含量不同的 $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂,发现随着 WO_3 含量的增加,该催化剂对 NH_3 的催化活性出现先增后减的变化。但对于 N_2 的选择性上,随着 WO_3 含量增加,逐渐增加,当含量大于 10% 以后,选择性基本不变。在兼顾了 NH_3 催化活性和 N_2 的选择性后,选择了 WO_3 含量为 10% 作为最佳的改性含量。同时通过对催化剂结构的分析,发现 WO_3 的引入可以有效改变催化剂的微观结构,进而使催化剂比表面增加。同时 WO_3 可以改变 ZrO_2 的晶型结构,增加了催化剂本身的稳定性。王慧敏等人^[39]采用溶胶-凝胶法分别制备了 $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{RuO}_2-\text{WO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等三类催化剂,系统研究了催化剂中的元素配比、反应温度等对 NH_3 的催化氧化活性的影响规律,发现对于 $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, Cu/Fe 的最佳摩尔比为 5:5,在催化温度 250 °C 以下,实现 NH_3 的完全转化,同时对于 N_2 的选择性高于 91%;对于 WO_3 改性的 $\text{RuO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂,在 WO_3 添加量为 5% 和转化温度为 250 °C 下,可实现 NH_3 的完全转化且具有良好的高温 N_2 选择性能(400 °C 时 N_2 选择性仍可在 94% 以上)。

此外,张木等人^[40]采用四氯化钛作为钛源来制备氮掺杂的纳米二氧化钛材料 ($\text{N}-\text{TiO}_2$),在

负载量为 4 g、处理温度为 25 °C 和 2 个紫外光源的条件下, NH_3 初始浓度为 70 mg/m^3 时, 一小时 NH_3 的脱除率为 70% 左右, 三小时 NH_3 的脱除率为 95% 左右。孙洪春等人^[41]合成了 Cu-Ce 催化剂, 发现该催化剂对 NH_3 有良好的氧化催化作用, 在 240 °C 时可完全转化 NH_3 , 在整个温度测试范围内, 其 N_2 选择性均高于 93%。乔彤等人^[42]采用平衡离子为 H^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 的 ZSM-5 分子筛, 通过负载改性来制备 $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化剂, 来研究不同平衡离子对 NH_3 催化反应活性的影响, 研究平衡离子对 NH_3 选择催化还原活性的影响变化规律。实验结果表明, $\text{NH}_4^+/\text{ZSM-5}$ 为载体时, 催化剂表现出优异的低温 NH_3 催化活性, 而 H-ZSM-5 为载体的催化剂则在高温范围对 NO_x 具有较高的转化率。催化剂的性质表征表明, 平衡离子对活性组分 MnO_x 的分散位置和催化活性产生影响。以平衡离子为 NH_4^+ 的催化剂, 活性组分分散于材料表面, 颗粒尺寸较大且以 Mn^{3+} 存在, 会加快 NH_3 的催化氧化过程。而以平衡离子为 H^+ 的催化剂, 活性组分分散于材料内部孔道, 活性组分以 NH_4^+ 存在。通过该研究, 活性组分分散于表面有助于 NH_3 催化氧化的进行。目前, 通过催化剂氧化手段可以实现较为彻底的含 NH_3 尾气转化, 但存在处理过程能耗较高, 且无法有效回收 NH_3 资源等问题。

2.3.2 电催化降解法

电催化 NH_3 降解法是在两个不均匀的电极间施加脉冲电压, 产生高能电子和离子激发态分子, 与尾气中的 NH_3 发生反应, 实现 NH_3 的降解目的。胡志军等人^[43]将低温等离子体技术和水洗工艺相结合应用于含 NH_3 尾气净化过程 (工艺如图 3 所示), 将含 NH_3 尾气通入等离子体反应单元, 将部分 NH_3 转化为 NH_4NO_3 、 NH_4NO_2 等。完成低温等离子体转化后, 尾气经水洗塔后, 实现达标排放。在低温等离子体单元的输入功率大于 70W 时, 即可实现含 NH_3 尾气的净零排放。陈杰等人^[44]吹扫结合低温等离子体技术对垃圾渗滤液进行脱臭处理, 考察过程吹扫气量、电压、气体湿度等操

作参数对脱除效果的影响。结果表明, 吹扫结合低温等离子体技术可以有效脱除渗滤液的恶臭。以恶臭成分为 NH_3 为例, NH_3 的脱除率分别随着等离子体电压和吹扫气量的增加而出现提高和降低。当吹扫气量、操作电压、吹扫时间分别为 1000 ml/min 、37 kV 和 10 min 时, 可以获得吹扫气中 NH_3 含量为 520 mg/m^3 , 经低温等离子体技术后, NH_3 的脱除率可达 92.5%。同时, 发现气体中含有一定湿度时, 可以有效促进 NH_3 的分解。电催化工艺具有较高的 NH_3 处理效率且处理设备简单, 但和催化氧化工艺相似, 无法实现废气中 NH_3 的回收。

2.4 吸附法

吸附法是利用大比表面的多孔材料, 通过吸附剂与 NH_3 的物理或弱的化学作用将其吸附下来, 从而达到含 NH_3 尾气净化的目的, 吸附原理如图 4 所示。

目前, 有众多学者对 NH_3 吸附过程进行研究。余敏等人^[45]通过负载方法将咪唑类离子液体负载到活性炭进行改性以实现良好的 NH_3 脱除性能。研究发现, 改性后的活性炭可以将 NH_3 浓度从 14000×10^{-6} 脱除到 2000×10^{-6} 左右。多次吸附-脱附循环实验表明, 该改性材料具有良好的循环性能。Ruckart 等人^[46]同样采用负载的方法来改性 SBA-15 分子筛。实验研究发现, 在 NH_3 极低分压下 ($P_{\text{NH}_3} < 0.01 \text{ kPa}$), 改性的吸附材料对 NH_3 的吸附容量可达 1.5 mol/kg , 远高于未改性的 SBA-15 分子筛 (0.07 mol/kg)。Saha 等人^[47]将金属有机骨架材料 MOF-5 和 MOF-177 作为吸附剂, 研究该吸附材料对 NH_3 的吸附性能。吸附量实验研究表明, 在 $P_{\text{NH}_3} < 20 \text{ kPa}$ 时, MOF-177 要大于 MOF-5, 但当 $P_{\text{NH}_3} > 1 \text{ atm}$ 后, 两者吸附量接近。Helminen 等人^[48]以三种 Al_2O_3 (VPO2、1593、1597) 作为 NH_3 吸附剂, 实验测定了不同分压和不同材料下的 NH_3 吸附量。结果表明, 在常温常压条件下, 氧化铝材

料的 NH_3 吸附量约为 $2\sim 3 \text{ mol/kg}$ 。朱旻俊等人^[49]采用柚子皮作为原料,氯化锌作为活化剂来制备吸附材料,并经过氯化镍负载,制得氯化镍负载的柚子碳材料具有良好的 NH_3 吸附性能。在负载量为 20%和吸附穿透情况下,可实现突破点容量和平衡容量分别达到 50.05mg/g 和 64.82mg/g 。金青青等人^[50]采用不同金属盐溶液对球形活性炭进行改性来研究最佳的金属盐和

浸渍比。研究发现,浸渍有氯化钴的活性炭对 NH_3 的吸附效果最佳,同时发现,在浸渍比为 50 %的条件下,浸渍有氯化钴的活性炭对 NH_3 的吸附量最高,为 54.05 mg/mL ,是浸渍前吸附材料的 37 倍。目前,吸附工艺具有能耗低,对含 NH_3 尾气净化彻底,但存在分离设备大、处理 NH_3 浓度有限、脱附困难等问题,这可能会在很大程度上制约该工艺过程的推广应用。

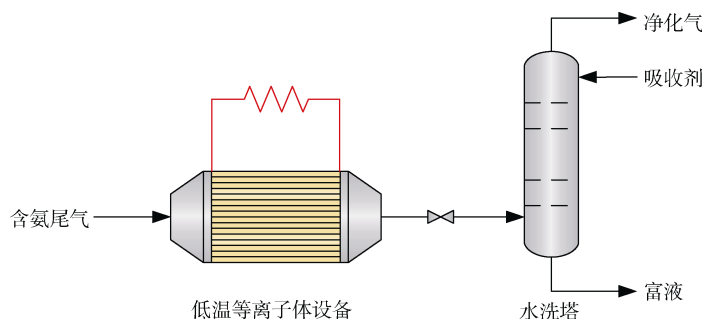


图3 含 NH_3 尾气的低温等离子体-水洗工艺

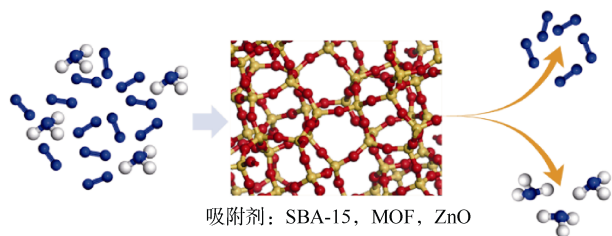


图4 含 NH_3 尾气吸附过程示意图

2.5 膜分离法

膜分离法是采用亲 NH_3 疏水性膜等材料,在两侧压力差的条件下,实现 NH_3 的渗透从而实现含 NH_3 尾气中 NH_3 的富集和净化的目的。

目前有众多研究者基于 NH_3 渗透分离材料开展膜分离过程的研究。Yang 等人^[51]采用离子液体 $[\text{Eim}][\text{NTf}_2]$ 和膜材料 Nexar 混合制备具有良好 NH_3 分离性能的材料来实现了含 NH_3 尾气高效分离目的。实验研究表明,在温度为室温和压力为常压条件下,相比于之前文献报道的材料,该膜材料的 NH_3 渗透率和 NH_3/N_2 选择性分别可达 2711 Barrer [$1 \text{ Barrer}=7.501\times 10^{-18} \text{ m}^3\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$] 和 1407。此外, Yang 等人^[52]还结合离子液体和

中间嵌段-磺化嵌段共聚物的特性,开发了多位点相互作用的 NH_3 分离杂化膜。过程中将对 NH_3 有相互作用位点的功能化离子 $[\text{2-Mim}][\text{NTf}_2]$ 和 $[\text{Im}][\text{NTf}_2]$ 引入 Nexar 基体中,以大大提高材料对 NH_3 的亲合力。同时,得益于嵌段共聚物的自组装,杂化膜呈现出片层结构,且离子液体在杂化膜中分布均匀,可形成相互连接的通道进而增强了对 NH_3 扩散传输性能。研究结果表明,离子液体质量分数 25 %的 Nexar/ $[\text{Im}][\text{NTf}_2]$ 膜对 NH_3 的渗透率最高,可达 3565 Barrer,且 NH_3/N_2 和 NH_3/H_2 的理想选择性最高分别可达 1865 和 364,说明其对 NH_3 的分离性能良好。此外, Tricoli 等人^[53]采用全氟磺酸聚合物 Nafion 制备膜材料,实验研究平板膜和中空纤维膜对 NH_3 的渗透性能。研究表明,在实验温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和压力 40 kPa 下,膜对 NH_3 的渗透通量和渗透性可达 $5\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 600 Barrer。随着压力和温度的增加,膜对 NH_3 渗透通量均出现增加。Bhown 等人^[54]采用聚(硫氰酸乙烯基铵)材料制备膜,发现该膜材料对 NH_3/N_2 和 NH_3/H_2 的分离选择性良好,该材料对

NH_3 的良好选择性的原因在于 NH_3 可以与膜材料反应生成聚乙烯胺和硫氰酸铵, 进而增加了 NH_3 的溶解度, 提高了该材料对 NH_3 的选择性。Hsieh 等人^[55]研究了乙基纤维素和硝化纤维素材料的分离膜对 NH_3 的渗透性能及传递特性, 发现 NH_3 在乙基纤维素膜中的扩散速率要大于硝化纤维素膜的。造成这一现象的原因是由于乙基纤维素膜的聚合物链堆积相对松弛, 有利于 NH_3 在材料中的扩散渗透。在操作温度为 25°C 时, 乙基和硝化纤维素膜对 NH_3 的渗透性分别为 705 和 58 Barrer。

Davletbaeva 等人^[56]制备出聚氨酯膜, 并测试了 NH_3 、 CH_4 和 CO_2 在膜材料中的分离性能, 在操作压力为 1 bar 下, 膜材料对 NH_3 、 CH_4 和 CO_2 的渗透性分别可达到 110373 Barrer、122011 Barrer 和 90043 Barrer, 但该材料对 NH_3/CO_2 和 NH_3/CH_4 的分离选择系数仅为 0.9 和 1.2。为进一步增加膜的分离选择性能, Davletbaeva 等人^[57]调整原料的配比进而改变膜内结构, 使膜对气体渗透性明显下降, 但气体分离选择性得到提升。对 NH_3/CO_2 和 NH_3/CH_4 分离选择性分别可达 3.3 和 4.2, 该膜材料对 NH_3 、 CH_4 和 CO_2 的渗透性分别为 12.5 Barrer、3.8 Barrer 和 3 Barrer。

研究人员不仅在 NH_3 膜材料方面开展研究, 也对工艺过程进行了研究。沈娟等人^[58]采用气态膜分离技术对 MOCVD 工艺产生的含 NH_3 废气进行分离回收(工艺过程如图 5 所示)。含 NH_3 尾气通过膜分离单元, 获得富集气, 在吸收罐中与上一级吸收获得的氨水低温接触, 吸收富集气中的 NH_3 , 制得 NH_3 含量较高的氨水, 经过五级膜分离/吸收过程, 获得 NH_3 浓度符合要求的产品。目前, 该工艺还处于研发阶段, 工业应用相对较少。

3 离子液体氨分离过程模拟的研究现状

新兴技术从实验室走到工业化应用的过程中, 会存在着诸多的不确定性和风险。通过对整个净化工艺进行流程模拟与系统集成, 获得工艺

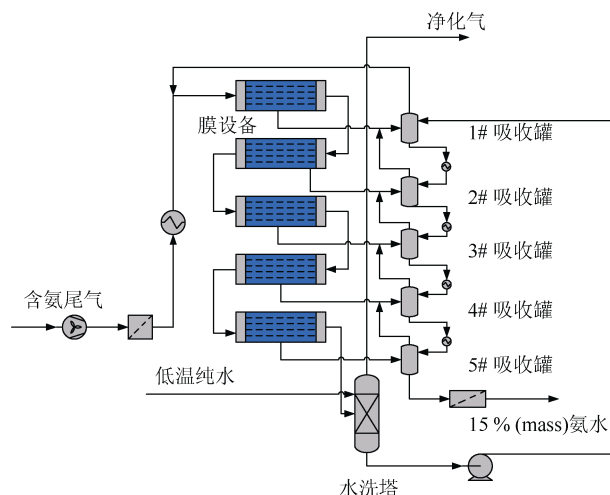


图 5 膜分离与水洗组合工艺流程图

的净化分离性能, 并评估技术发展潜力, 这将有助于减少开发成本, 降低乃至规避可能存在的技术风险。同时, 模拟手段也有利于实现现存工艺的提质增效。对现有过程进行模拟评价, 发现工艺瓶颈并针对性地提出可能的解决优化策略。此外, 流程模拟还可通过构建过程优化和评价的多元过程模型, 以经济性、环境影响和工艺能耗等作为目标, 利用优化算法求解进而可获得最佳优化目标的工艺操作方案。因此, 流程模拟与系统集成及评价可为工艺的开发及完善和工业化应用提供必要的设计基础。

以离子液体脱 NH_3 工艺为例, 净化过程中包含诸多单元过程, 涉及吸收塔/解吸塔、真空泵、换热器等。不同单元之间的操作不仅会影响尾气的净化效果, 也会影响处理成本、工艺能耗等。净化过程是多单元耦合系统, 单一子单元在处理效率和性能方面的提高并不是使得全系统在处理效率和性能得到提高。同时, 系统内各处理单元操作参数和评价指标存在着相互耦合、制约和权衡的关系。因此, 需要以系统工程视角, 全面考察整个系统内各单元之间的耦合关系, 在获得一定净化效果的前提下, 采用相关优化算法(如遗传、蚁群等)对工艺进行优化, 以获得处理成本、能耗、环境等指标最佳的净化方案。离子液体在工业化应用上有着广阔前景, 众多研究者致力于

推广离子液体吸收工艺的应用。而模拟计算可以减少实验投资,及时发现过程可能存在的瓶颈并提出可行方案,同时可评估过程的应用前景和潜力。

部分研究人员采用离子液体作为吸收介质,以 NH_3 作为制冷剂,构建起制冷循环过程。Ruiz 等人^[59] 基于 COSMO 方法,筛选出对 NH_3 有吸收效果的 7 种离子液体 ([Choline][NTf₂], [Emim][Ac], [Emim][EtSO₄], [Emim][SCN], [Emim][NTf₂], [Hmim][Cl] 和 [HOemim][BF₄]), 并采用 Aspen Plus 构建起基于离子液体的制冷循环过程(流程如图 6 所示),考察了不同离子液体的制冷循环性能。结果表明,制冷循环良好的溶剂是对 NH_3 有高吸收容量的离子液体。Sujatha 等人^[60] 采用 [Emim][EtSO₄], [Hmim][Cl], [Emim][SCN], [Emim][NTf₂], [Emim][AC] 五种离子液体作为吸收剂,以 NH_3 作为工质的单级蒸汽吸收式热交换器。采用 Aspen Plus 软件和 PCeSAFT 状态方程计算了工艺过程中的纯组分及其混合物的性质。利用 COP、第二定律效率、循环比和总温升(GTL)等评价参数来分析比较不同工质组合的热交换器性能。采用焓效分析对不同工艺单元的能量损失进行了量化。研究结果表明,以离子液体[emim][AC]和[emim][SCN]为吸收剂,以 NH_3 为制冷剂的热交换器可获得 50% 的第二定律效率和 GTL 约为 30~35 K。以上模拟研究表明,离子液体作为 NH_3 制冷循环的吸收剂极具发展潜力。

同时,针对于工业含 NH_3 尾气处理过程,也

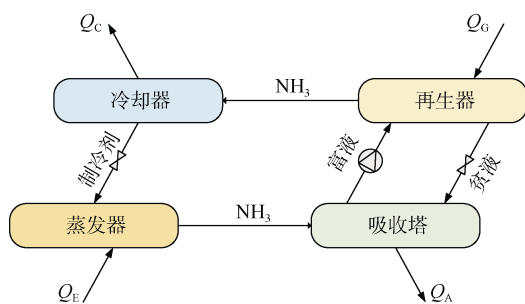


图 6 离子液体吸收-制冷过程示意图^[59]

有研究人员进行了相关净化过程的建模研究,以评估离子液体法在工业应用中的发展潜力。陈晏杰等人^[61] 基于 NH_3 -[Bmim][BF₄] 的实验溶解度数据来回归 NRTL 模型参数并获得了良好的 NRTL 拟合参数。在获得了准确物性参数的基础上,利用 Aspen Plus 软件构建了基于离子液体的合成氨弛放气净化工艺(工艺过程如图 7 示)。研究过程中,采用灵敏度分析方法获得过程适宜的操作参数。模拟结果表明,在 NH_3 回收率和纯度分别达到 93.3 % 和 95.2 % 的条件下,相比于常规工艺,离子液体工艺的能耗可降低约 14 %。

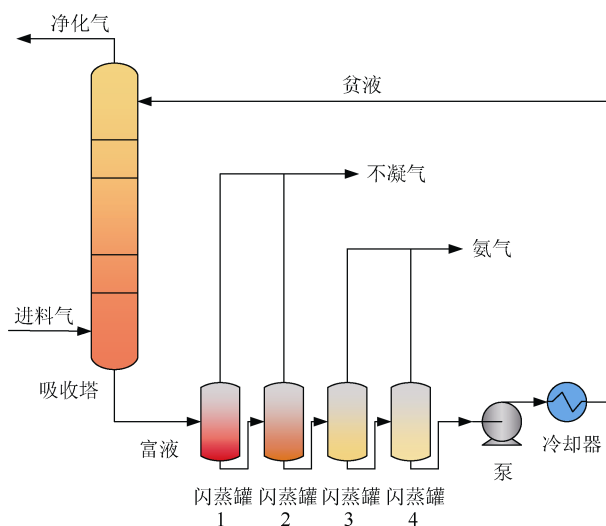


图 7 合成氨弛放气 NH_3 回收工艺流程图^[61]

Zhan 等人^[62] 采用质子型离子液体对工业生产过程中的含 NH_3 尾气进行分离回收,通过 Aspen Plus 过程模拟软件对分离回收工艺进行模拟计算,流程图如图 8 所示。研究过程中以功能离子液体[C₄im][NTf₂]作为吸收剂,模拟含 NH_3 尾气净化分离过程,对操作参数进行灵敏度分析,获得过程较优的操作方案。并建立了以经济成本(TPC)、有用功率(η_{eff})和过程 CO_2 总排量(TPCOE)为评价指标的多目标优化框架并进行优化求解,获得了工艺优化方案。在此基础上,进行净化工艺的换热网络改造、过程主要评价参数分析,并与水洗工艺进行对比。研究结果表明:多目标优化分析获得了功能离子液体的最佳函数

值分别为 0.0211 USD/m³ (TPC)、265.67 kg CO₂/h (TPCOE) 和 48.05 % (η_{eff}); 进行换热网络改造可以使热公用工程消耗量降低 64%, 冷公用工程消耗量降低 46%, TPC 和 TPCOE 可分别降低 9% 和 41%, 换热面积仅需增加至原面积的 1.2 倍左右; 与传统水洗工艺相比, 功能离子液体工艺的 TPCOE 和 TPC 分别降低至 33 % 和 58 %, 其具有显著的技术优势。

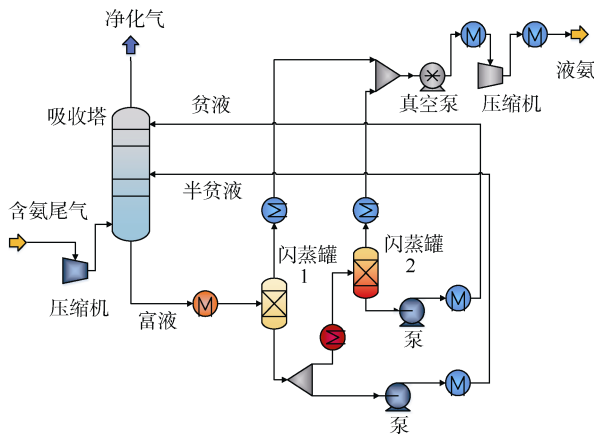


图 8 含 NH₃ 气体离子液体法回收工艺流程图^[62]

三聚氰胺作为一种典型的化工中间体, 广泛应用于塑料、涂料等行业。然而, 它的合成过程中会产生大量的 NH₃ 和 CO₂ 气体混合物。亟需对该尾气进行分离回收, 降低过程 NH₃ 排放和提高 NH₃ 资源的利用效率。传统三聚氰胺尾气分离处理技术是水洗法, 但该方法能耗高, 废水含氮量大等问题。Liu 等人^[63] 构建了离子液体作为分离

介质的三聚氰胺尾气分离过程模型, 采用 UNIFAC-IL 模型, 并根据可用的实验数据将其扩展到 NH₃-IL 体系。以 IL 中 NH₃ 的溶解度、NH₃/CO₂ 选择性和工业应用的可行性作为筛选指标, 构建溶剂筛选模型来获得适用于 NH₃/CO₂ 分离体系的离子液体。经 GAMS 求解后, 发现羟基功能化咪唑基的 IL 是最优吸收剂。在获得最佳离子液体的基础上, 建立离子液体工艺和常规水洗工艺对 NH₃/CO₂ 进行模拟和评价 (工艺流程如图 9 所示)。研究结果表明, 相比与传统水洗工艺, 离子液体工艺在总体等效能量、分离成本和 CO₂ 净排放方面分别降低了 45%、35% 和 19%, 新工艺具有显著的优势。

综上, 在离子液体 NH₃ 分离过程中, 主要集中于过程设计和操作参数的灵敏度分析研究上。但目前已开始对含 NH₃ 尾气净化工艺进行全流程模拟优化研究, 这将有助于加快相关技术的工业化应用。

4 前景与展望

净化含 NH₃ 尾气不仅可以实现尾气达标排放, 还可实现尾气中 NH₃ 资源化的目的。以离子液体为代表的吸收剂, 已经应用于工业含 NH₃ 尾气分离过程中^[64], 并获得了良好的分离效果。考虑到含 NH₃ 尾气排放标准的日益严格和国内企业的需求, 为进一步促进相关技术工业化应用, 提出如下建议:

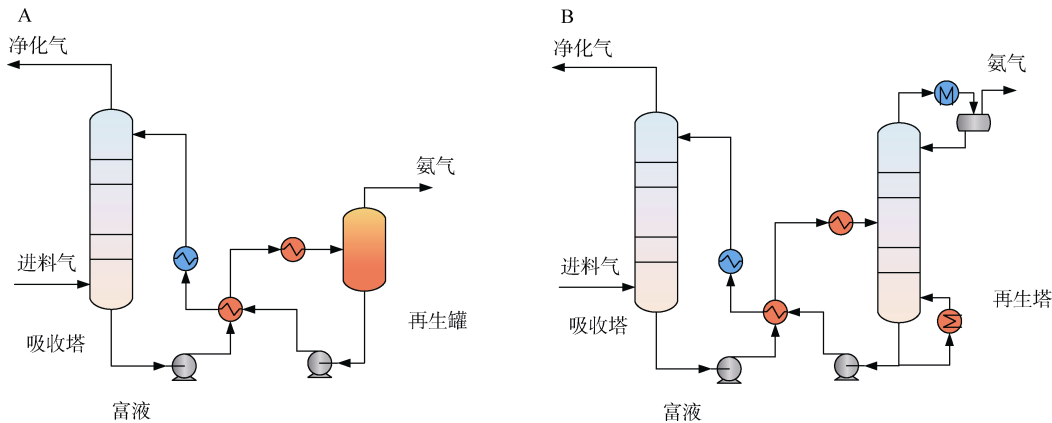


图 9 三聚氰胺尾气分离净化工艺 (A: 离子液体工艺; B: 水洗工艺) ^[63]

(1) 结合分子模拟方法,加快含 NH_3 气体的吸收剂/催化剂/吸附剂等的研发进度,获得对 NH_3 分离效果良好的介质,推进低能耗高效净化工艺开发;

(2) 构建相关科研院所、企业和设计院等之间的产学研用一体化平台,汇聚各方优势加快解决企业面临的迫切环保升级问题,实现新工艺的工业化应用落地;

(3) 结合过程模拟和优化方法,全面分析评价净化工艺系统,实现系统内能量、物质等的综合利用,获得能耗低、经济性佳、 CO_2 排放低的工艺操作方案,形成低成本、绿色、节能的新型含 NH_3 尾气净化技术。

参考文献

- [1] 帖明. 地方政府治霾行为逻辑:一个组织制度的视角[D]. 南京:南京农业大学, 2017.
- [2] 杨哲. 基于高频 AQI 数据的关中城市群空气污染规律分析及治理政策效果评估[D]. 西安:陕西师范大学, 2018.
- [3] 吴妍. 京津冀协同发展视角下 $\text{PM}_{2.5}$ 治理及其对经济影响的研究[D]. 北京:对外经济贸易大学, 2017.
- [4] Zhang X M, Wu Y Y, Liu X J, et al. Ammonia emissions may be substantially underestimated in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12089-12096.
- [5] 何勤伟, 姚萍. 浅析《石油化学工业污染物排放标准》对 PTA 工厂环保工作的新要求[J]. *聚酯工业*, 2016, 29(6): 1-5.
- [6] 王佩琳, 王宗爽, 问立宁, 等. 《无机化学工业污染物排放标准》(GB31573—2015)解读[J]. *环境影响评价*, 2016, 38(5): 30-34.
- [7] 生态环境部办公厅. 关于征求国家环境保护标准《恶臭污染物排放标准(征求意见稿)》意见的函[EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk06/201812/t20181207_680842.html.
- [8] 王芬, 周敏. 焦炉煤气中氨的回收[J]. *洁净煤技术*, 2009, 15(4): 108-111.
- [9] 张洪锋. 高压法三聚氰胺装置氨回收工艺探析[J]. *煤炭与化工*, 2017, 40(5): 154-156.
- [10] 王利娜, 李玉超, 管秀荣, 等. 离子液体在电化学中应用的研究进展[J]. *电镀与环保*, 2017, 37(5): 66-68.
- [11] Shang D W, Liu X Y, Bai L, et al. Ionic liquids in gas separation processing[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, 5: 74-81.
- [12] 曾少娟. 离子液体的设计合成及其在气体分离中的应用基础研究[D]. 北京:中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015.
- [13] Zhang X P, Zhang X C, Dong H F, et al. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6668.
- [14] Khachatryan K S, Smirnova S V, Torocheshnikova I I, et al. Solvent extraction and extraction-voltammetric determination of phenols using room temperature ionic liquid[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(2): 464-470.
- [15] 张香平, 白银鸽, 闫瑞一, 等. 离子液体萃取分离有机物研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1587-1605.
- [16] Yokozeki A, Shiflett M B. Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(5): 1605-1610.
- [17] Li G H, Zhou Q, Zhang X P, et al. Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 297(1): 34-39.
- [18] Palomar J, Gonzalez-Miquel M, Bedia J, et al. Task-specific ionic liquids for efficient ammonia absorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 82: 43-52.
- [19] Chen W, Liang S Q, Guo Y X, et al. Investigation on vapor-liquid equilibria for binary systems of metal ion-containing ionic liquid[bmim] $\text{Zn}_2\text{Cl}_5/\text{NH}_3$ by experiment and modified UNIFAC model[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 360: 1-6.
- [20] Wang J L, Zeng S J, Huo F, et al. Metal chloride anion-based ionic liquids for efficient separation of NH_3 [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 206: 661-669.
- [21] Zeng S J, Liu L, Shang D W, et al. Efficient and reversible absorption of ammonia by cobalt ionic liquids through Lewis acid-base and cooperative hydrogen bond interactions[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(9): 2075-2083.
- [22] 尚大伟. 质子型离子液体功能调控及 NH_3 分离研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
- [23] Li P F, Shang D W, Tu W H, et al. NH_3 absorption performance and reversible absorption mechanisms of protic ionic liquids with six-membered N-heterocyclic cations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117087.
- [24] Deng D S, Deng X X, Li K, et al. Protic ionic liquid

- ethanolamine thiocyanate with multiple sites for highly efficient NH_3 uptake and NH_3/CO_2 separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119298.
- [25] Yuan L, Zhang X P, Ren B Z, et al. Dual-functionalized protic ionic liquids for efficient absorption of NH_3 through synergistically physicochemical interaction[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020, 95(6): 1815-1824.
- [26] Zhong F Y, Peng H L, Tao D J, et al. Phenol-based ternary deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of NH_3 [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(3): 3258-3266.
- [27] Jiang W J, Zhong F Y, Liu Y, et al. Effective and reversible capture of NH_3 by ethylamine hydrochloride plus glycerol deep eutectic solvents[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(12): 10552-10560.
- [28] Zhang J Y, Kong L Y, Huang K. NH_3 solubilities and physical properties of ethylamine hydrochloride plus urea deep eutectic solvents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(9): 3821-3830.
- [29] Duan X Z, Gao B, Zhang C, et al. Solubility and thermodynamic properties of NH_3 in choline chloride-based deep eutectic solvents[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 133: 79-84.
- [30] Deng D S, Gao B, Zhang C, et al. Investigation of protic NH_4SCN -based deep eutectic solvents as highly efficient and reversible NH_3 absorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 936-943.
- [31] Li K, Fang H, Duan X Z, et al. Efficient uptake of NH_3 by dual active sites NH_4SCN -imidazole deep eutectic solvents with low viscosity[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 339: 116724.
- [32] 李顺义, 杨松波, 李红丽, 等. 玉米芯填料生物过滤法净化含氨废气研究[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 351-355.
- [33] 杨松波. 生物过滤法净化及回收含氨废气研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- [34] 王建爱. 生物过滤法处理恶臭气体的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [35] Karatok M, Vovk E I, Koc A V, et al. Selective catalytic ammonia oxidation to nitrogen by atomic oxygen species on Ag(111)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(41): 22985-22994.
- [36] Gong J L, Ojifinni R A, Kim T S, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen on atomic oxygen precovered Au(111)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(28): 9012-9013.
- [37] 李宝荣, 宁永森, 向三明, 等. 催化氧化法处理含氨工业废气的应用探索[J]. 化工环保, 2016, 36(4): 449-453.
- [38] 李粉吉, 张艳琨, 杨春晓, 等. WO_3 增强 $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2$ 表面酸性及其 NH_3 选择性催化氧化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(2): 228-237.
- [39] 王慧敏, 宁平, 张秋林, 等. 不同 RuO_2 含量对 $\text{RuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂氨选择性催化氧化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(2): 215-223.
- [40] 张木. 二氧化钛光催化降解 NH_3 、 H_2S 等恶臭气体的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2020.
- [41] 孙洪春. 铜铈催化剂构建及其氨催化氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [42] 乔彤, 刘长红, 柳志刚, 等. 载体平衡离子对 $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ 催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能影响[J]. 中国环境科学, 2021, 41(7): 3176-3183.
- [43] 胡志军, 王志良. 脉冲电晕放电低温等离子体分解 NH_3 的动力学及机理研究[J]. 化工环保, 2017, 37(4): 466-470.
- [44] 陈杰, 王倩楠, 叶志平, 等. 低温等离子体结合吹脱法去除垃圾渗滤液恶臭[J]. 化工学报, 2012, 63(11): 3660-3665.
- [45] 余敏. 咪唑类离子液体制备及氨吸收性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [46] Ruckart K N, Zhang Y C, Reichert W M, et al. Sorption of ammonia in mesoporous-silica ionic liquid composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(47): 12191-12204.
- [47] Saha D, Deng S G. Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 348(2): 615-620.
- [48] Helminen J, Helenius J, Paatero E, et al. Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbents at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46(2): 391-399.
- [49] 朱旻俊. 柚皮活性炭制备及其氨吸附性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
- [50] 金青青, 梁晓恽, 张佳楠, 等. 改性球形活性炭对氨气吸附性能的研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(4): 61-66.
- [51] Yang B B, Bai L, Zeng S J, et al. NH_3 separation membranes with self-assembled gas highways induced by protic ionic liquids[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127876.
- [52] Yang B B, Bai L, Li T T, et al. Super selective ammonia separation through multiple-site interaction with ionic

- liquid-based hybrid membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 628: 119264.
- [53] Tricoli V, Cussler E L. Ammonia selective hollow fibers[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 104(1/2): 19-26.
- [54] Bhowan A, Cussler E L. Mechanism for selective ammonia transport through poly(vinylammonium thiocyanate) membranes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(3): 742-749.
- [55] Hsieh P Y. Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1963, 7(5): 1743-1756.
- [56] Davletbaeva I M, Emelina O Y, Vorotyntsev I V, et al. Synthesis and properties of novel polyurethanes based on amino ethers of boric acid for gas separation membranes[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(81): 65674-65683.
- [57] Davletbaeva I M, Nurgaliyeva G R, Akhmetshina A I, et al. Porous polyurethanes based on hyperbranched amino ethers of boric acid[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(112): 111109-111119.
- [58] 沈娟. 气态膜分离技术对含氨废气的回收[J]. *环境与发展*, 2018, 30(7): 99-100.
- [59] Ruiz E, Ferro V R, de Riva J, et al. Evaluation of ionic liquids as absorbents for ammonia absorption refrigeration cycles using COSMO-based process simulations[J]. *Applied Energy*, 2014, 123: 281-291.
- [60] Sujatha I, Venkatarathnam G. Performance of a vapour absorption heat transformer operating with ionic liquids and ammonia[J]. *Energy*, 2017, 141: 924-936.
- [61] 陈晏杰, 姚月华, 张香平, 等. 基于离子液体的合成氨弛放气中氨回收工艺模拟计算[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(4): 644-651.
- [62] Zhan G X, Cao F, Bai L, et al. Process simulation and optimization of ammonia-containing gas separation and ammonia recovery with ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(1): 312-325.
- [63] Liu X Y, Chen Y Q, Zeng S J, et al. Separation of NH_3/CO_2 from melamine tail gas with ionic liquid: process evaluation and thermodynamic properties modelling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119007.
- [64] 离子液体与绿色工程研究部. 离子液体法三聚氰胺尾气分离回收氨新技术通过成果鉴定[EB/OL]. 2020.06.23. http://www.ipe.cas.cn/xwdt/_kyjz/202105/t20210519_6030609.html.

Research on Ammonia-Containing Tail Gas Purification Technologies

Zhan Guoxiong^{1, 2, 3}, Zhang Xiangping^{2, 3}, Li Zengxi^{2, 3}✉

(1. Sino-Danish College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: NH_3 exhaust emissions have caused serious environmental problems and caught the public attention. As a toxic alkaline gas, NH_3 not only harms the environment but also damages people's health. The national emission standards are becoming increasingly stricter, and higher requirements need to be met for the deep purification treatment of NH_3 -containing tail gasses. This study focuses on the development and performance of purification treatment technologies, such as absorption, biological filtration, catalytic degradation, adsorption, and membrane separation methods. A process of studying these technologies for NH_3 -containing tail gasses was introduced. In addition, a process simulation of NH_3 -containing tail gas purification technology was analyzed using ionic liquids. This study also provides some forecast prospects for the technical development trend of NH_3 -containing tail gas purification processes.

Key Words: NH_3 -containing tail gas; purification technology; process study; process simulation; ionic liquids