DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202504039

复合氧化还原体系协同脱除船舶柴油机 SO_2 和 NO 的研究

席鸿远，游泰宇，李戴方哲，黄照珊，周　松
（哈尔滨工程大学动力与能源工程学院，哈尔滨 150001）

摘要：构建了以海水为溶剂的过硫酸钠（$Na_2S_2O_8$）/尿素复合氧化还原脱除体系，采用鼓泡反应器，在不同氯离子（Cl^-）摩尔浓度（0 ~ 0.6 mol/L）、碳酸氢根离子（HCO_3^-）摩尔浓度（0 ~ 0.05 mol/L）、反应温度（30 ~ 70 ℃）、$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度（0.01 ~ 0.20 mol/L）及尿素摩尔浓度（0.1 ~ 2.0 mol/L）条件下开展了船舶柴油机脱除 SO_2 和 NO 的试验. 结果表明：Cl^- 和 HCO_3^- 的存在能够有效强化 NO 的吸收；反应温度、$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度和尿素摩尔浓度的增大均能有效促进 NO 的脱除；海水及尿素的使用都能降低 SO_2 的竞争作用、提升 NO 脱除效率；NO 初始体积分数增加会抑制 NO 的吸收. 尿素的加入能有效抑制溶液中硝酸盐的生成，尿素摩尔浓度为 2.0 mol/L 时可以使反应后的硝酸盐质量浓度从 25.687 mg/L 降至 15.158 mg/L. $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系既有 NO 脱除的高效性，还能有效解决洗涤废水中硝酸盐含量偏高的问题.

关键词：船舶柴油机；过硫酸钠；尿素；复合氧化还原脱除体系
中图分类号：TK421.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909（2025）04-0340-09

Study on the removal of SO_2 and NO from marine diesel engine exhaust by composite redox system

Xi Hongyuan，You Taiyu，Li Daifangzhe，Huang Zhaoshan，Zhou Song
（College of Power and Energy Engineering，Harbin Engineering University，Harbin 150001，China）

Abstract：A sodium persulfate（$Na_2S_2O_8$）/urea composite redox removal system using seawater as the solvent was constructed，and a bubbling reactor was constructed. A bubble reactor was used to carry out experimental research on the removal of SO_2 and NO from marine diesel engine exhaust under different Cl^- mole concentrations（0—0.6 mol/L），HCO_3^- mole concentrations（0—0.05 mol/L），reaction temperatures（30—70 ℃），$Na_2S_2O_8$ mole concentrations（0.01—0.20 mol/L），and urea mole concentrations（0.1—2.0 mol/L）. The results show that the presence of Cl^- and HCO_3^- can effectively strengthen the absorption of NO，the increase of the reaction temperature，$Na_2S_2O_8$ mole concentration，and urea mole concentration can effectively promote the removal of NO，the use of seawater and urea can reduce the competitive role of SO_2 and improve the NO removal efficiency，the increase of the initial volume fraction of NO can inhibit the absorption of NO. The addition of urea can effectively inhibit the generation of nitrate in the solution，and the urea mole concentration of 2.0 mol/L can increase the nitrate mass concentration from 25.687 mg/L to 15.158 mg/L. The $Na_2S_2O_8$/urea/seawater composite redox removal system not only has a good NO removal ability，but also effectively solves the problem of high nitrate content in washing wastewater.

Keywords：marine diesel engine；sodium persulfate；urea；composite redox removal system

目前，船舶行业针对硫氧化物（SO_x）和氮氧化物（NO_x）排放的法规逐步严苛，国际海事组织（IMO）通过的《防止船舶造成大气污染规则》，即 MARPOL 73/78 公约附则Ⅵ于 2005 年 5 月正式生效，并于

收稿日期：2025-01-13；**修回日期**：2025-04-25.
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52371367）；黑龙江省重点研发计划资助项目（2024ZXDXC03）；哈尔滨工程大学快响专项资助项目（KYWZ120240301）.
作者简介：席鸿远，博士，xhy_9999@163.com.
通信作者：周　松，博士，教授，songzhouheu@163.com.

2008 年进行了修订，公约附则对船舶柴油机的尾气排放提出了严格的要求. 公约附则规定在全球范围内航行的船舶，自 2020 年 1 月 1 日起，其使用的任何燃油硫含量均不得超过 0.5%（质量分数）. NO_x 排放限值分为 Tier Ⅰ、Tier Ⅱ 和 Tier Ⅲ 共 3 个排放标准，公约规定 2016 年之后生产或主体进行过重大改造的船舶柴油机在 NO_x 排放控制区内必须满足 Tier Ⅲ 标准. 因此，船舶柴油机需加装尾气后处理装置来满足法规要求[1]. 而现行的后处理技术只能采用单一污染物对应的脱除装置联合方式[2]，该方式不仅存在原有脱除装置自身的缺点，而且联合模式会产生装置之间的匹配问题，同时还增加了船舶有效空间消耗，增大了操作系统复杂性. 船舶柴油机尾气脱硫脱硝一体化技术是目前船舶行业尾气后处理的新方向，其中湿式一体化脱除技术被认为是船舶领域在工业规模上最具有前途的技术之一[3].

目前关于船舶柴油机尾气 SO_x 和 NO_x 湿法一体化脱除技术的研究基本上都处于试验阶段[4-9]，研究中 SO_x 都能达到较好的脱除效果，而 NO_x 由于 90% 以上是难溶于水的 NO，NO 在湿法脱除中与洗涤液之间的传质较为困难，影响了 NO_x 的脱除效率，因而提高 NO_x 的脱除效率是一体化脱除技术面临的主要问题[10].

根据现有研究报道[4-9]可知，NO_x 湿法脱除可采用的方法有络合吸收、还原吸收和氧化吸收等方法. 络合吸收法单独脱除 NO 的效率不佳，需采用催化等手段增加吸收效率，同时，吸收剂长时间使用后再生困难、再生效率低，在船舶方面应用困难. 还原吸收法目前主要采用尿素作为还原剂，将 NO_x 还原为 N_2，但还原吸收法对 NO_x 的氧化度需求很高，NO_x 的脱除效率较低，很难满足排放法规要求. 氧化吸收法将难溶于水的 NO 氧化成价态更高的 NO_x 进行吸收，脱除效率高，是船舶应用较为可行的技术. 但是，氧化法脱硝过程中，NO 被氧化后所形成的高价态 NO_x 溶于水会生成亚硝酸盐，亚硝酸盐进一步被空气或氧化剂氧化后最终生成硝酸盐. IMO 对船舶废气洗涤废水中的硝酸盐含量做出了明确规定，硝酸盐含量不得超过废气中 NO_x 含量的 12% 或 60 mg/L[11]，因而减少硝酸盐排放是氧化法脱除的重要问题之一.

研究表明[12-15]，在湿式氧化脱除技术中引入还原剂，建立氧化还原脱除体系，既可以提高 NO 的脱除效率，同时还原剂也可以将 NO_x 还原为 N_2，从而减少硝酸盐的排放. 因此，基于氧化还原脱除体系的船舶柴油机尾气脱硫脱硝一体化技术逐步得到行业研究人员的关注. 由于船舶自身条件和航行环境的限制，氧化还原脱除体系的建立需考虑环保性、有效性以及安全性等因素，需要构建船舶适配的氧化还原脱硫脱硝一体化吸收体系. 目前，次氯酸钠（NaClO）、二氯酸钠（$NaClO_2$）、高锰酸钾（$KMnO_4$）和过硫酸钠（$Na_2S_2O_8$）等氧化剂具有优异的氧化性能，其中 $Na_2S_2O_8$ 具有绿色环保、价格低廉、易溶于水且在船舶上携带方便等优点，同时，$Na_2S_2O_8$ 溶于水后产生的 $S_2O_8^{2-}$ 在加热等条件下能够活化从而水解，产生氧化还原电位比 $S_2O_8^{2-}$ 更高的 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot -}$，进一步提高溶液的氧化能力，且 $Na_2S_2O_8$ 反应后生成的最终产物为 SO_4^{2-}，不会对环境产生二次污染，是船舶适配的氧化还原脱除体系中氧化剂的最佳选择[16]. 在还原剂选择方面，尿素具有获取方便、价格低和还原性强等优点，在船舶方面已有一定应用，且尿素自身呈弱碱性，对酸性 SO_2 及 NO_2 等气体有很好的吸收效果. 此外，尿素自身也可与 NO_x 进行还原反应，将 NO_x 还原为 N_2，同时还可以对硝酸盐进行还原，作为氧化还原脱除体系中的还原剂是很好的选择[17].

船舶运行的海水中含有大量离子成分，海水中的 Cl^-、HCO_3^- 等离子可以促进溶液中自由基的生成，提高溶液的氧化能力，提升 $Na_2S_2O_8$ 的脱硝效率，且碱性海水作为缓冲体系对酸性 NO_2 和 SO_2 的脱除都具有较好的效果[18-19].

基于此，笔者采用 $Na_2S_2O_8$ 作为氧化剂、尿素作为还原剂，并以海水作为溶剂建立了 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系，用于协同脱除船舶柴油机尾气 SO_2 和 NO. 研究海水的引入对 $Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系脱硫脱硝效率产生的影响，以及反应物组分比例、反应温度等因素对海水引入之后的复合氧化还原脱除体系协同脱硫脱硝效率的影响. 重点关注 NO 的脱除效率影响因素，并与氧化脱除体系（$Na_2S_2O_8$/海水）进行对比，同时还研究尿素的引入对湿法脱硝过程中硝酸盐残留的影响.

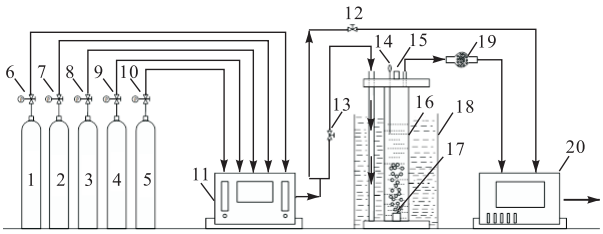
1　试验设备和方案

1.1　试验设备和试验方案

笔者采用自行搭建的脱硫脱硝试验台架进行试验，台架包括废气模拟、反应及烟气分析 3 个系统. 图 1 为试验装置的具体流程示意，表 1 为试验用仪器设备.

采用人工海水作为反应的溶剂，海水成分复杂，其中各离子成分对吸收体系的影响不同. 同时，各种不同反应条件对反应也有很大的影响，笔者旨在研究

海水主要成分 Cl^- 和 HCO_3^-、反应温度、$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度、NO 初始体积分数以及所构建的 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中尿素对脱除效率和硫酸盐残留的影响.



1—N_2 钢瓶；2—NO 钢瓶；3—SO_2 钢瓶；4—O_2 钢瓶；5—CO_2 钢瓶；6、7、8、9、10—减压阀；11—配气仪；12、13—截止阀；14—温度计；15—投料口；16—鼓泡反应器；17—气体分布器；18—恒温水浴装置；19—气体干燥管；20—气体分析仪.

图 1　试验装置流程示意

Fig.1　Schematic of the experimental setup

表 1　试验仪器

Tab.1　Experimental instruments

仪器名称	生产厂家
减压阀	泰科爱尔(北京)科技有限公司
恒温水浴装置	北京永亮医疗器械有限公司
钛合金气体分布器	昆山蓓加鑫五金有限公司
亚克力反应装置	江苏中鸣塑料制品有限公司
MF-6A 型多组分动态配气仪	中科环仪(北京)计量技术有限公司
PG350 便携式烟气分析仪	日本 HORIBA 公司
90-2A 加热磁力搅拌器	天津市赛得利斯试验分析仪器制造厂
pHS-2F 电子 pH 计	中国上海精诚科技创新有限公司
Integrion 高压离子色谱仪	美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司

人工海水配制采用无水氯化钙($CaCl_2$)、六水氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、氯化钾(KCl)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、氯化钠(NaCl)和硫酸钠(Na_2SO_4)等 6 种主要试剂，主要步骤如下.

步骤 1 原液 1 采用 3 889.00 g 的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 405.60 g 的 $CaCl_2$ 进行配制，溶解于去离子水中后稀释至 7.0 L.

步骤 2 原液 2 采用 486.20 g 的 KCl 和 140.70 g 的 $NaHCO_3$ 进行配制，溶解于去离子水中后稀释至 7.0 L.

步骤 3 人工海水采用 245.34 g 的 NaCl 和 40.94 g 的 Na_2SO_4，溶于水后加入 0.2 L 原液 1 和 0.1 L 原液 2 并充分搅拌，搅拌后加入去离子水稀释至 10.0 L，最后用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液将人工海水的 pH 调整为 8.2，完成配制.

试验流程分为准备阶段、扫气配气阶段和反应阶段. 准备阶段中进行仪器和药品的准备工作. 首先，用去离子水洗涤鼓泡反应器，随后配制 1.2 L 反应溶液，最后将配制完成的反应溶液倒入鼓泡反应器，并将鼓泡反应器放置进恒温水浴装置.

扫气配气阶段中首先进行扫气，采用纯 N_2 吹扫反应系统的主路和旁路，排净管路中的杂质气体，同时检查系统管路是否存在问题. 使用配气仪模拟尾气各成分浓度，烟气流速设为 0.8 L/min，打开旁路并开始配气，通过烟气分析仪检测配气情况，如果配气实际浓度不符合要求，需要重新调整，直至配气浓度正确且基本稳定.

反应阶段中进行反应运行参数和数据记录. 鼓泡反应器温度达到设定值时，关闭旁路并打开主路，用烟气分析仪对出口气体成分及浓度进行检测. 反应结束后保存数据并记录，停止配气.

1.2　脱除效率计算

采用烟气分析仪对 SO_2、NO 体积分数进行测量，由旁路测量反应前气体体积分数，由主路测量反应后气体体积分数，SO_2、NO 的脱除效率可表示为

$$\eta = \frac{V_{in}Q_{in} - V_{out}Q_{out}}{V_{in}Q_{in}} \times 100\% \tag{1}$$

式中：η 为气体污染物的脱除效率；V_{in} 为气体污染物的进口体积分数，10^{-6}；V_{out} 为气体污染物的出口体积分数，10^{-6}；Q_{in} 为模拟气体进口体积流量；Q_{out} 为模拟气体出口体积流量.

由于气体污染物(SO_2、NO)体积分数较低，低于模拟气体体积流量的 0.1%，故可以对脱除效率公式进行简化，即

$$\eta = \frac{V_{in} - V_{out}}{V_{in}} \times 100\% \tag{2}$$

2　试验结果和讨论

2.1　海水离子的影响

图 2 为 Cl^- 摩尔浓度变化对 NO 脱除效率的影响. 反应溶剂采用去离子水，笔者在之前的研究[7]中发现，当反应温度为 60 ℃、$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.10 mol/L 时，NO 的吸收过程可以得到明显的强化. 同时，在保证脱除效率的前提下，为了便于研究不同反应参数对脱除效率的影响，研究中常用反应温度设为 60 ℃. 由于试验目的是探究海水中的 Cl^-、HCO_3^- 离子成分在氧化脱除体系($Na_2S_2O_8$)或氧化还原脱除体系($Na_2S_2O_8$/尿素)中对 NO 脱除的影响，为了防止酸碱度对试验结果产生干扰，试验中设 pH 为 7，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.10 mol/L，Cl^- 摩尔浓度分别设为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.6 mol/L，NO 初始体积分数设为 0.10%，$Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系中尿素摩尔浓度为 0.1 mol/L.

由图 2 可以看出，对于 $Na_2S_2O_8$ 氧化脱除体系，随着 Cl^- 摩尔浓度增大，NO 的脱除效率增加. 当 Cl^- 摩尔浓度从 0 mol/L 增加到 0.6 mol/L 时，NO 的脱除效率由 78.70% 增加到 96.30%，说明 Cl^- 摩尔浓度对 NO 脱除效率影响较大. $Na_2S_2O_8$ 经加热后由反应 R(1) 和 R(2) 生成具有强氧化性的 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot}$ 活性自由基，这些自由基可由反应 R(3) 和 R(4) 将 NO 氧化为 NO_2^-[20-21]，从而实现对 NO 的脱除.

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\Delta} 2SO_4^{\cdot -} \quad R(1)$$

$$SO_4^{\cdot -} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + OH^{\cdot} \quad R(2)$$

$$SO_4^{\cdot -} + NO + H_2O \rightarrow HSO_4^- + NO_2^- + H^+ \quad R(3)$$

$$OH^{\cdot} + NO \rightarrow NO_2^- + H^+ \quad R(4)$$

Cl^- 能与 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot}$ 活性基团通过反应 R(5) 和 R(8) 生成 $Cl^{\cdot}$ 和 $ClOH^{\cdot -}$[22-23]，二者都可以增强溶液的氧化能力，且 $ClOH^{\cdot -}$ 与 H^+ 也会通过反应 R(7) 产生更多的 $Cl^{\cdot}$. $Cl^{\cdot}$ 可以通过反应 R(8) 吸收 NO_2^-，强化反应 R(4) 的进行[24-25]，因而 NO 的脱除效率随 Cl^- 摩尔浓度的增加而增大. 当 Cl^- 摩尔浓度从 0.5 mol/L 增加到 0.6 mol/L 时，NO 脱除效率提高幅度较大. 这是因为 Cl^- 摩尔浓度增加不仅进一步强化了溶液的氧化性能，同时随着盐类摩尔浓度的增加，还强化了吸收过程的气/液接触，从而在两方面因素共同作用下实现了 NO 脱除效率的大幅度提升.

$$Cl^- + SO_4^{\cdot -} \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^{\cdot} \quad R(5)$$

$$Cl^- + OH^{\cdot} \rightarrow ClOH^{\cdot -} \quad R(6)$$

$$ClOH^{\cdot -} + H^+ \rightarrow Cl^{\cdot} + H_2O \quad R(7)$$

$$Cl^{\cdot} + NO_2^- \rightarrow Cl^- + NO_2 \quad R(8)$$

对于 $Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系，在 Cl^- 摩尔浓度较低 (0 ~ 0.3 mol/L) 时，NO 的脱除效率随着 Cl^- 的增加而提高. 随着 Cl^- 摩尔浓度的继续增加，NO 的脱除效率基本不变，这是因为 Cl^- 在摩尔浓度较高时[26-27]，会与溶液中的 NH_4^+ 发生反应 R(9) 和 R(10)，反应既减少了溶液中 Cl^- 摩尔浓度，也减少了尿素水解后产生的 NH_4^+ 摩尔浓度，尽管 Cl^- 可以提高溶液对 NO 的吸收作用，但在 Cl^- 摩尔浓度较高时会对溶液中还原性物质进行消耗，从而降低该体系中氧化性物质浓度的增大，抑制了 NO 的脱除能力. 因此，当 Cl^- 摩尔浓度大于 0.3 mol/L 时，增强作用和抑制作用达到了一种相对平衡的状态，该体系的 NO 脱除效率呈基本不变的趋势.

$$NH_4^+ + 6Cl^{\cdot} \rightarrow N_2 + 6Cl^- + 8H^+ \quad R(9)$$

$$(NH_2)_2CO + 8Cl^{\cdot} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + N_2 + 8Cl^- + 8H^+ \quad R(10)$$

图 3 为不同 HCO_3^- 摩尔浓度对 NO 脱除效率的影响. 反应溶剂采用去离子水，溶液温度为 60 ℃，pH 为 7，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.10 mol/L，NO 初始体积分数为 0.10%，$Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系中尿素摩尔浓度为 0.1 mol/L.

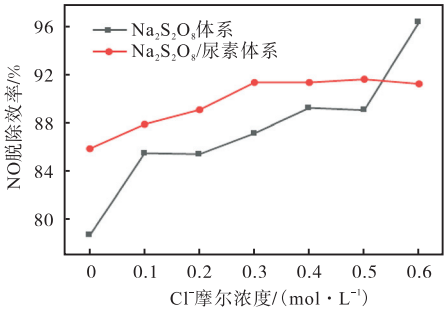


图 2　Cl^- 摩尔浓度对两种体系 NO 脱除效率的影响

Fig.2　Effect of Cl^- mole concentration on NO removal efficiency in two systems

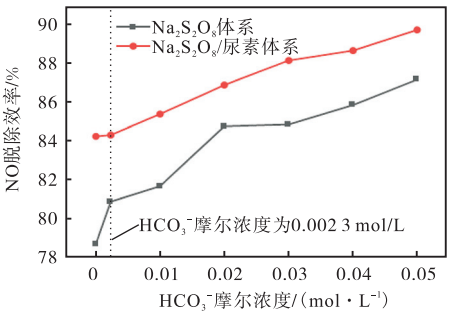


图 3　HCO_3^- 摩尔浓度对两种体系 NO 脱除效率的影响

Fig.3　Effect of HCO_3^- mole concentration on NO removal efficiency in two systems

由图 3 可知，对于 $Na_2S_2O_8$ 氧化脱除体系，随着 HCO_3^- 摩尔浓度的增加，NO 脱除效率逐渐升高. 这是因为 HCO_3^- 可以由反应 R(11) 和 R(12) 与强氧化性的 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot}$ 生成 $HCO_3^{\cdot}$[22-23]，而 $HCO_3^{\cdot}$ 同样可以通过反应 R(13) 将溶液中不稳定的 NO_2^- 转化为 NO_2，从而进行脱除[28]，HCO_3^- 增加了 NO 的反应路径，使得更多的氧化性物质可以参与到 NO 的脱除中. 当 HCO_3^- 摩尔浓度从 0 mol/L 增加到 0.002 3 mol/L 时 (近似于海水中的 HCO_3^- 摩尔浓度)，NO 的脱除效率由 78.70% 增加到 80.90%，说明在 $Na_2S_2O_8$ 氧化脱除体系中引入海水对整个体系的脱除效率也有较好的促进作用.

$$SO_4^{\cdot -} + HCO_3^- \rightarrow HCO_3^{\cdot} + SO_4^{2-} \quad R(11)$$

$$OH^{\cdot} + HCO_3^- \rightarrow HCO_3^{\cdot} + OH^- \quad R(12)$$

$$NO_2^- + HCO_3^{\cdot} \rightarrow CO_2 + NO_2 + OH^- \quad R(13)$$

对于 $Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系，随着 HCO_3^- 摩尔浓度的增加，NO 的脱除效率也逐渐增

加，反应 R(11) ~ R(13) 在该体系中同样进行. 当 HCO_3^- 摩尔浓度从 0 mol/L 增加到 0.002 3 mol/L 时，NO 的脱除效率仅从 84.22% 增加到 84.30%，即海水中 HCO_3^- 对 $Na_2S_2O_8$ 氧化脱除体系 NO 脱除效率的促进效果比 $Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系 NO 的促进效果更好. 这是因为尿素本身对 NO 的吸收就有促进作用，对比尿素摩尔浓度为 0 mol/L 和 0.1 mol/L 的情况下，NO 脱除效率从 78.70% 提高到 84.22%，此时摩尔浓度较低的 HCO_3^- 不足以对 NO 的脱除产生很大的促进作用.

2.2 反应条件的影响

图 4 为反应温度对 NO 脱除效率的影响. 反应溶剂采用人工海水，溶液温度分别设为 30、40、50、60 和 70 ℃. 由于试验采用人工海水作为溶剂，为了模拟海水的酸碱度，并且由于实际应用中 $Na_2S_2O_8$ 和尿素对溶液产生的酸碱度影响很小，因而试验中 pH 设为 8.2，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度设为 0.10 mol/L，NO 初始体积分数为 0.10%，$Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中尿素摩尔浓度为 0.1 mol/L.

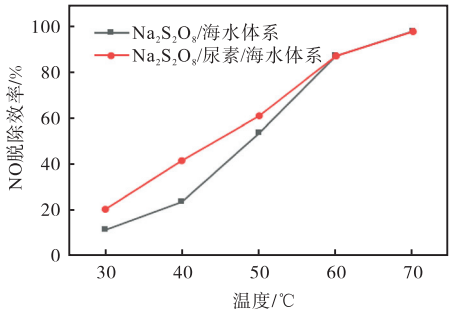


图 4 反应温度对两种体系 NO 脱除效率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on NO removal efficiency in two systems

可以看出，对于 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系，随着反应温度的增加，NO 脱除效率增加，且效果明显. 反应温度小于 50 ℃时，NO 的脱除效率在 53.22% 以内. 这是因为 NO 的脱除主要依靠 $Na_2S_2O_8$ 溶于水后生成的活性自由基(反应 R(1) ~ R(3))，而生成活性自由基的步骤需要受热，当反应温度低于 60 ℃时，活性自由基生成速率很低，反应温度越高，溶液中 $Na_2S_2O_8$ 产生的 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot}$ 活性基团越多，溶液具有的氧化能力也越强. 活性自由基的生成过程是 NO 氧化脱除的核心环节，只有达到足够活性自由基生成所需的温度，整个体系才能高效运行.

对于 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系，NO 脱除效率变化与氧化脱除体系相同，脱除效率随着反应温度的增加而大幅度增大，反应温度为 50 ℃时 NO 脱除效率为 60.68%. 由图 4 还可以看到，复合氧化还原脱除体系的 NO 脱除效率在低温时比氧化脱除体系更高，这是因为尿素在低温状态也能通过反应 R(14) 脱除一部分 NO，提高体系对 NO 的吸收能力.

$$6NO+2(NH_2)_2CO \rightarrow 5N_2+5CO_2+13H_2O \quad R(14)$$

图 5 为 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度对 NO 脱除效率的影响. 反应溶剂采用人工海水，溶液温度为 60 ℃，pH 为 8.2，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度分别设为 0.01、0.05、0.10、0.15 和 0.20 mol/L，NO 初始体积分数为 0.10%，$Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中尿素摩尔浓度为 0.1 mol/L.

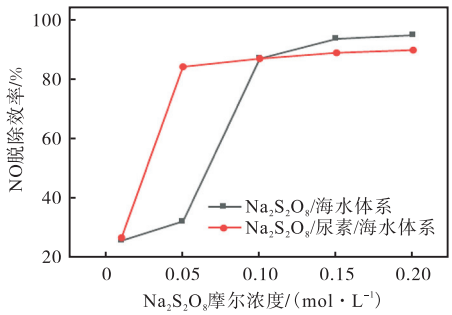


图 5 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度对两种体系 NO 脱除效率的影响

Fig.5 Effect of $Na_2S_2O_8$ mole concentration on NO removal efficiency in two systems

可以看出，对于 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系，NO 的脱除效率随 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度的增加而大幅增大. 当 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度从 0.01 mol/L 增至 0.10 mol/L 时，NO 脱除效率从 25.55% 增加至 86.65%. 由于 NO 氧化脱除的核心是活性自由基的生成量，氧化剂摩尔浓度的增加可以在温度不变的情况下增加溶液中的活性自由基数量，即整体生成更多的 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot}$，增强溶液中的氧化能力. 因此，NO 脱除效率随 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度的增加而大幅增大. 当 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度超过 0.10 mol/L 时，NO 脱除效率随着 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度的增加而增大，但增加幅度减缓，这是因为反应温度限制了 $Na_2S_2O_8$ 的激活程度，温度一定时体系中 $Na_2S_2O_8$ 产生的氧化性自由基数量有限，继续增加摩尔浓度对反应速率的提升很小，从而限制了 $Na_2S_2O_8$ 对氧化过程的促进作用，导致 NO 脱除效率的增加幅度下降.

$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度对 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系的影响与 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系相似，在摩尔浓度较低的条件下，NO 脱除效率随 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度的增加而大幅增大，较高摩尔浓度下的增加幅度则减缓. 当 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度从

0.01 mol/L 增加至 0.05 mol/L 时，NO 脱除效率从 26.61% 增至 83.88%. 对比氧化脱除体系，当 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.05 mol/L 时，尿素的加入使 NO 脱除效率从氧化脱除体系的 32.20% 提高到复合氧化还原脱除体系的 83.88%. 这是因为溶液中存在尿素时，尿素本身可通过反应 R(14)对 NO 进行吸收，亚硝酸盐及其通过反应 R(15)生成的硝酸盐也会迅速与尿素进行反应 R(16)和 R(17)，使得在 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度较低时也能达到较高的 NO 脱除效率.

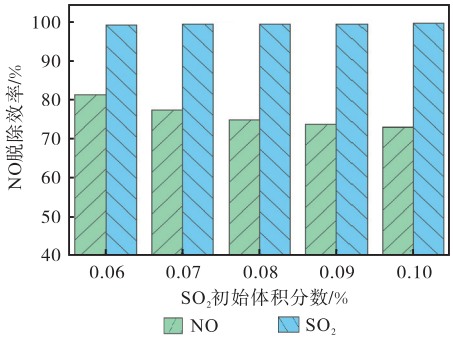
$$3HNO_2 \rightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O \quad R(15)$$

$$6HNO_2 + 5NH_2COONH_4 \rightarrow 8N_2 + 5CO_2 + 18H_2O \quad R(16)$$

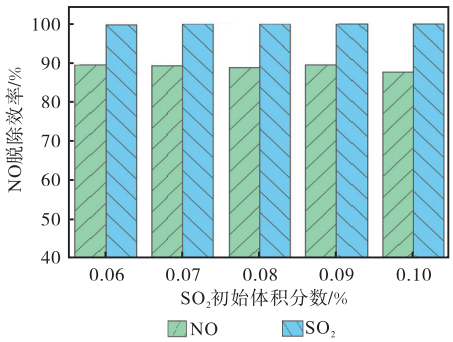
$$6HNO_3 + 5(NH_2)_2CO \rightarrow 8N_2 + 5CO_2 + 13H_2O \quad R(17)$$

图 6 为 SO_2 初始体积分数对 NO 脱除效率的影响. 反应溶剂采用人工海水，溶液温度为 60 ℃，pH 为 8.2，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.10 mol/L，NO 初始体积分数为 0.10%，SO_2 初始体积分数分别设为 0.06%、0.07%、0.08%、0.09% 和 0.10%，$Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中尿素摩尔浓度为 0.1 mol/L.

可以看出，对于 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系，NO 的脱除效率随着 SO_2 初始体积分数的增加而降低，但



（a）$Na_2S_2O_8$/海水体系



（b）$Na_2S_2O_8$/尿素/海水体系

图 6　SO_2 初始体积分数对两种体系 NO 脱除效率的影响

Fig.6　Effect of reaction initial volume fraction of SO_2 on NO removal efficiency in two systems

在 SO_2 初始体积分数较高时趋于稳定，不同初始体积分数下 SO_2 的脱除效率均接近 100.00%. 这是因为体系中溶液呈碱性，能对酸性的 SO_2 进行吸收，且 SO_2 易溶于水，SO_2 溶于水后通过反应 R(18)生成的 HSO_3^- 可以通过反应 R(20) ~ R(24)生成硫酸盐. SO_2 的吸收同样消耗了溶液中的 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $OH^{\cdot}$ 活性自由基，SO_2 初始体积分数的增加会使能够与 NO 反应的氧化性活性自由基减少，从而使 NO 的脱除效率受到限制，因而 NO 的脱除效率随着 SO_2 初始体积分数的增加而降低. 由于 SO_2 溶于水后生成的 SO_3^{2-} 具有还原性，可以通过反应 R(25)对 NO 进行还原，且 SO_3^{2-} 对 SO_2 的吸收具有缓冲作用，SO_2 初始体积分数的提高强化了反应 R(18)和 R(19)的进行，溶液中的 SO_3^{2-} 摩尔浓度也随之提高，从而提高了对 NO 的脱除效果，因而随着 SO_2 初始体积分数不断提高，NO 的脱除效率虽有所降低，但降低幅度逐渐减小.

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \quad R(18)$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \quad R(19)$$

$$SO_4^{\cdot -} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + SO_3^{\cdot -} \quad R(20)$$

$$SO_4^{\cdot -} + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{\cdot -} \quad R(21)$$

$$OH^{\cdot} + HSO_3^- \rightarrow H_2O + SO_3^{\cdot} \quad R(22)$$

$$OH^{\cdot} + SO_3^{2-} \rightarrow OH^- + SO_3^{\cdot -} \quad R(23)$$

$$OH^{\cdot} + SO_3^{\cdot -} \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} \quad R(24)$$

$$2SO_3^{2-} + 2NO \rightarrow 2SO_4^{2-} + NO \quad R(25)$$

对于 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系，随着 SO_2 初始体积分数增加，NO 的脱除效率基本保持不变，SO_2 的脱除效率接近 100.00%. 该体系中 SO_2 的脱除不仅可通过溶液中的氧化过程吸收，尿素和人工海水所形成的碱性环境也可对酸性的 SO_2 进行脱除[29-30]. 在该体系中，随着 SO_2 体积分数的增加，NO 的脱除效率变化幅度不大，这是因为海水和尿素提供的碱性环境强化了体系对 SO_2 的吸收能力，并且 SO_2 溶于水后生成的 SO_3^{2-} 可以通过反应 R(25)促进对 NO 的脱除，所以弱化了 SO_2 吸收对氧化性活性自由基的消耗，使得 NO 的脱除效率维持在基本不变的趋势，甚至在 SO_2 初始体积分数为 0.09% 时，体系中 SO_3^{2-} 对 NO 吸收的促进作用要高于 SO_2 消耗氧化性自由基对 NO 吸收产生的抑制作用，从而使得 NO 的脱除效率相较其他 SO_2 初始体积分数下要更高. 此外，由于尿素的添加促进了 NO 的脱除过程，导致复合氧化还原脱除体系的 NO 脱除效率始终高于氧化脱除体系.

图 7 为 NO 初始体积分数对 NO 脱除效率的影

响. 反应溶剂采用人工海水，溶液温度为 60 ℃，pH 为 8.2，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.10 mol/L，NO 初始体积分数分别设为 0.06%、0.07%、0.08%、0.09% 和 0.10%，$Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中尿素摩尔浓度为 0.1 mol/L.

可以看出，对于氧化脱除和复合氧化还原脱除两种体系，NO 初始体积分数从 0.06% 增加到 0.08% 时，NO 脱除效率小幅度增加，当 NO 体积分数从 0.08% 增加到 0.10% 时，NO 脱除效率下降. 这是因为在 NO 初始体积分数小于 0.08% 时，随着 NO 体积分数增加，NO 的分压提高，反应 R(3) 和 R(4) 向右移动，NO 的脱除效率也随之增加. 但随着 NO 初始体积分数的继续提高，NO 脱除所需的活性自由基也随之增加，由于溶液内的 $Na_2S_2O_8$ 以及尿素摩尔浓度有限，NO 初始体积分数的增加提高了 NO 与溶液的摩尔比，导致 NO 脱除效率下降. 同时，由于鼓泡反应器内气体流量的增大，气体的动力增加，导致产生的气泡停留在反应器内的时间缩短，NO 脱除效率随之下降[31]，因而两种体系中 NO 的脱除效率随 NO 初始体积分数的增加呈先增加、后降低的趋势.

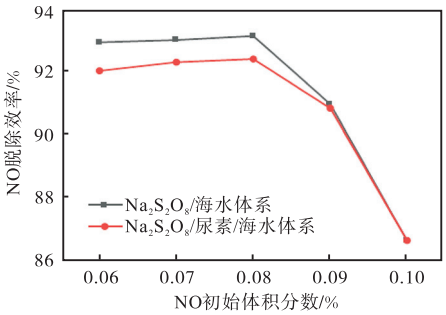


图 7 NO 初始体积分数对两种体系 NO 脱除效率的影响

Fig.7 Effect of reaction initial volume fraction of NO on NO removal efficiency in two systems

在 NO 初始体积分数较低时，相比 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系，在 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中，尿素的存在会降低 NO 的脱除效率. 这是因为尿素的引入使得该体系中产生了反应 R(26)，即溶液中 $Na_2S_2O_8$ 产生了新的反应路径[32]，在 NO 初始体积分数较低时，反应 R(3) 和 R(4) 的选择性较低，随着体积分数的继续增大，反应 R(3) 和反应 R(4) 才成为主要反应. 在该体系中，由于没有尿素的存在，$Na_2S_2O_8$ 只对 NO 进行氧化吸收. 同时，该体系中尿素的添加提高了溶液的黏度，降低了 NO 在溶液中的扩散率和溶解度[33]，从而抑制了体系对 NO 的吸收；而在 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系中，$Na_2S_2O_8$ 溶解度较高，对溶液黏度产生的影响很小. 两方面的原因导致在低浓度下 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系的 NO 脱除效率要低于 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系. 但随着 NO 初始体积分数的提高，气体中 NO 分压的提高促进了 NO 在溶液中的传质，$Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中尿素产生的黏度影响逐渐减弱，直至两种体系下脱除效率逐渐相近，在 NO 初始体积分数为 0.09% 和 0.10% 时，氧化脱除体系和复合氧化还原脱除体系中的 NO 脱除效率已经基本一致.

$$CO(NH_2)_2 + 6OH^- + 3S_2O_8^{2-} \rightarrow 5H_2O + N_2 + CO_2 + 6SO_4^{2-} \quad R(26)$$

笔者研究了尿素对 NO 脱除的影响，包括尿素摩尔浓度对 NO 脱除效率及硝酸盐残留的影响，如图 8 和图 9 所示. 研究在 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系中进行，人工海水作为溶剂，反应温度为 60 ℃，$Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度为 0.10 mol/L，溶液 pH 为 8.2，NO 初始体积分数为 0.10%，尿素摩尔浓度为 0.1、0.5、1.0、1.5 和 2.0 mol/L.

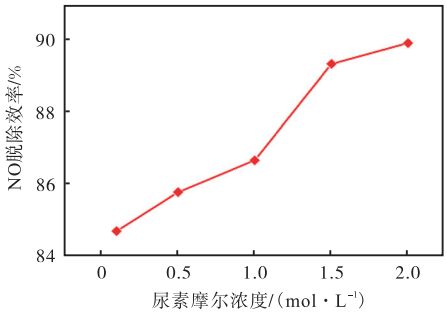


图 8 尿素摩尔浓度对 NO 脱除效率的影响

Fig.8 Effect of urea mole concentration on NO removal efficiency

由图 8 可知，随着尿素摩尔浓度的增加，NO 的脱除效率也随之增加. 尿素摩尔浓度从 0.1 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时，NO 脱除效率的提升幅度较小，从 84.70% 增加到 86.65%. 这是因为尿素摩尔浓度较少时会优先与 $Cl^{\cdot}$ 发生反应 R(9) 和 R(10)，影响反应 R(13) 对 NO 的吸收过程，同时影响反应 R(16) 和 R(17) 对硝酸盐及亚硝酸盐的还原. 当尿素摩尔浓度从 1.0 mol/L 增加到 1.5 mol/L 时，NO 的脱除效率从 86.65% 增加到 89.47%，这是因为当尿素摩尔浓度大于 1.0 mol/L 时，优先强化对 NO 的吸收，且由于尿素摩尔浓度较高，$Cl^{\cdot}$ 对尿素造成的影响减小. 当尿素摩尔浓度进一步增加到 2.0 mol/L 时，NO 的脱除效率仅为 89.88%，随尿素摩尔浓度的增加，NO 脱除效率提升幅度下降，这是因为尿素摩尔浓度增加会使溶液黏度提高，对 NO 的传质产生影响[31]，因而选择适

度的尿素浓度是影响 NO 脱除的一个重要因素.

由图 9 可知，当尿素摩尔浓度从 0 mol/L 提高到 0.5 mol/L 时，硝酸盐残留量虽然减少，但总含量较高，这是因为尿素浓度较低时，尿素主导的还原过程较弱，导致溶液硝酸盐浓度较高；在尿素摩尔浓度从 0.5 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时，随着尿素摩尔浓度增加，体系的硝酸盐残留浓度下降，这是因为尿素在足量或过量情况下，还原过程得到有效强化，不但可以与 NO 直接反应降低硝酸盐的生成，也可以通过反应 R(16)和 R(17)将氧化过程中产生的亚硝酸根和硝酸根进行还原，从而有效抑制了硝酸盐的生成. 在尿素摩尔浓度为 2.0 mol/L 时，对比尿素摩尔浓度为 0 mol/L 的试验条件，反应后的硝酸盐质量浓度从 25.687 mg/L 下降到 15.158 mg/L，硝酸盐含量大幅下降，下降幅度为 40.98%，同时 NO 脱除效率也提高，因而复合氧化还原脱除体系中还原剂的添加对整个体系有重要意义.

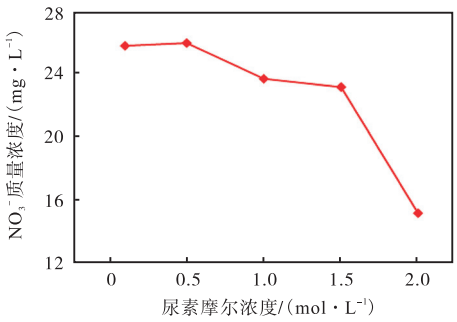


图 9　尿素摩尔浓度对硝酸盐残留的影响

Fig.9　Effect of urea mole concentrations on nitrate residue

3　结　论

(1) Cl^-和 HCO_3^-对 $Na_2S_2O_8$ 氧化脱除体系和 $Na_2S_2O_8$/尿素氧化还原脱除体系中 NO 的脱除都具有促进作用；Cl^-摩尔浓度较高时会使氧化还原脱除体系中的促进和抑制作用达到相对平衡，NO 脱除效率呈基本不变的趋势；氧化还原脱除体系中尿素自身对 NO 的吸收就有促进作用，摩尔浓度较低的 HCO_3^-对 NO 的脱除促进作用有限.

(2) 反应温度和 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度是 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系和 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系的主要影响因素；随着反应温度的增加，两种体系的 NO 脱除效率都大幅度增加；复合氧化还原脱除体系在温度较低时 NO 脱除效率比氧化脱除体系高；随着 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度的增加，两种体系中 NO 的脱除效率都会大幅增加；尿素的引入可以在 $Na_2S_2O_8$ 摩尔浓度较低时明显提高 NO 脱除效率.

(3) SO_2 对 NO 的脱除起竞争作用，在 $Na_2S_2O_8$/尿素/海水复合氧化还原脱除体系下，尿素可以减小 SO_2 对体系内 NO 脱除效率产生的影响；NO 初始体积分数从 0.06%上升到 0.10%时，两种体系的 NO 的脱除效率都呈先升高、后下降的趋势.

(4) 尿素的引入可以提高 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系的 NO 脱除效率，但在尿素摩尔浓度小于 1.0 mol/L 时，摩尔浓度提升对 NO 脱除效率的提升作用较小；尿素摩尔浓度为 1.0 ~ 1.5 mol/L 时，NO 的脱除效率随尿素摩尔浓度的增大而大幅度增大；尿素摩尔浓度过高会影响溶液中 NO 的传质效果，因而摩尔浓度超过 1.5 mol/L 时，随着尿素摩尔浓度的提高，NO 脱除效率的提升幅度再次下降；尿素摩尔浓度从 0 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时，溶液中的硝酸盐含量下降幅度为 40.98%，尿素的引入有效减少了 $Na_2S_2O_8$/海水氧化脱除体系中的硝酸盐排放.

参考文献：

[1] 吕立群，李钊，孙文强，等. 柴油机 SCR 系统快速老化方法研究[J]. 内燃机学报，2023，41(6)：532-538.

[2] 朱元清，冯永明，周松，等. 船用柴油机超低排放控制技术[M]. 北京：化学工业出版社，2019：138.

[3] Yang S，Pan X，Han Z，et al. Kinetics of nitric oxide absorption from simulated flue gas by a wet UV/chlorine advanced oxidation process[J]. Energy and Fuels，2017，31(7)：7263-7271.

[4] 朱鑫宇. Fe(Ⅱ)EDTA 复合吸收液湿法脱硝研究[D]. 南昌：东华理工大学化学与材料学院，2021.

[5] Zhang Z，Zhou S，Xi H，et al. A prospective method for absorbing NO_2 by the addition of $NaHSO_3$ to Na_2SO_3-based absorbents for ship NO_x wet absorption[J]. Energy and Fuels，2020，34(2)：2055-2063.

[6] Shi F，Li K，Li J，et al. Simultaneous wet absorption of SO_2 and NO_x with mixed Na_2SO_3 and $(NH_4)_2SO_3$：Effects of mass concentration ratio and pH[J]. Chemical Engineering Journal，2021，421：129945.

[7] Xi H，Zhou S，Zhang Z. Novel method using $Na_2S_2O_8$ as an oxidant to simultaneously absorb SO_2 and NO from marine diesel engine exhaust gases[J]. Energy and Fuels，2020，34：1984-1991.

[8] 杨国华，胡文佳，周江华，等. 船舶尾气臭氧氧化-海水吸收的脱硫脱硝新工艺研究[J]. 内燃机学报，2008，26(3)：278-282.

[9] 王攀，李凯，李振国，等. Cu 源对 Cu-SSZ-13 催化剂脱除 NO_x 性能的影响[J]. 内燃机学报，2022，

40(2)：119-126.

[10] Zhao Y，Yuan B，Hao R，et al. Low-temperature conversion of NO in flue gas by vaporized H_2O_2 and nanoscale zerovalent iron[J]. Energy and Fuels，2017，31：7282-7289.

[11] 中国船级社. 船舶废气清洗系统试验及检验指南2022[R]. 北京：中国船级社，2022.

[12] Zhang Z，Zhou S，Xi H，et al. Study on removing NO from simulated marine diesel engine exhaust gas using the novel composite system of ozone-Na_2SO_3/$(NH_2)_2CO$[J]. Chemical Engineering Journal，2022，430：132707.

[13] 张钊. 基于 O_3-Na_2SO_3/Urea 体系的船舶 NO_x 和 SO_2 一体化脱除方法及机理研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工程大学动力与能源工程学院，2022.

[14] Li G，Wang B，Xu W Q，et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x from flue gas by wet scrubbing using a urea solution[J]. Environmental Technology，2019，40(20)：2620-2632.

[15] 弓辉. $NaClO_2$/尿素复合吸收剂脱除 SO_2 和 NO 试验及机理研究[D]. 南昌：华东理工大学机械与动力工程学院，2017.

[16] 杨世迎，陈友媛，胥慧真，等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展，2008(9)：1433-1438.

[17] 叶呈炜. 尿素法同时脱硫脱硝中 NO_x 最佳氧化度的研究[D]. 武汉：武汉理工大学能源与动力工程学院，2018.

[18] Khan N E，Adewuyi Y G. Absorption and oxidation of nitric oxide(NO) by aqueous solutions of sodium persulfate in a bubble column reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2010，49(18)：8749-8760.

[19] Devi P，Das U，Dalai A K. In-situ chemical oxidation：Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. Science of the Total Environment，2016，571：643-657.

[20] Adewuyi Y G，Sakyi N Y. Simultaneous absorption and oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide by aqueous solutions of sodium persulfate activated by temperature[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research，2013，52(33)：11702-11711.

[21] Xi H，Zhou S，Zhou J. New experimental results of NO removal from simulated marine engine exhaust gases by $Na_2S_2O_8$/urea solutions[J]. Chemical Engineering Journal，2019，362：12-20.

[22] Wang J，Wang S. Reactive species in advanced oxidation processes：Formation，identification and reaction mechanism[J]. Chemical Engineering Journal，2020，401：126158.

[23] Wang J，Wang S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants[J]. Chemical Engineering Journal，2021，411：128392.

[24] Buxton G V，Bydder M，Salmon G A，et al. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution-part Ⅲ：The reactions of $Cl^{\cdot}$ center dot with solutes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2000，2(2)：237-245.

[25] Han M，Jafarikojour M，Mohseni M. The impact of chloride and chlorine radical on nitrite formation during vacuum UV photolysis of water[J]. Science of the Total Environment，2021，760：143325.

[26] Ji Y，Bai J，Li J，et al. Highly selective transformation of ammonia nitrogen to N_2 based on a novel solar-driven photoelectrocatalytic-chlorine radical reactions system[J]. Water Research，2017，125：512-519.

[27] 郭聪慧，李一兵，张娟娟，等. 氯化亚铁活化过一硫酸盐同步去除氮磷及磷的回收[J]. 环境工程学报，2020，14(9)：2416-2427.

[28] Neta P，Huie R E，Ross A. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data，1979，17：1027-1284.

[29] Fang P，Cen C，Tang Z，et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x by wet scrubbing using urea solution[J]. Chemical Engineering Journal，2011，168(1)：52-59.

[30] Xi H，Zhou S，Zhang Z. A novel method for the synchronous absorption of SO_2 and NO from marine diesel engines[J]. Fuel Processing Technology，2020，210：106560.

[31] 杨宁，刘振宇，郝敬洋，等. 鼓泡反应器内碱性溶液的 CO_2 化学吸收特性研究[J]. 工程热物理学报，2022，43(10)：2693-2698.

[32] 陈曦，叶丁丁，朱恂，等. 尿素/过硫酸钠纸基微流体燃料电池产电特性[J]. 工程热物理学报，2024，45(2)：525-534.

[33] Wei J，Luo Y，Yu P，et al. Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with $NaClO_2$/$(NH_2)_2CO$ solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry，2009，15(1)：16-22.