

加压条件下氮氧化物的水吸收研究

陈 曦¹, 李玉平¹, 韩 婕¹, 郭兴明¹, 迟正平², 孟庆海²,
姜 鑫², 田景彩², 张玉桂², 苏元元²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

2. 北京中兵北方环境科技发展有限公司, 北京 100038)

摘 要: 为寻求高效控制氮氧化物的方法, 在实验室用模拟氮氧化物废气对其进行加压吸收。结果表明, 在低压时(0~0.4 MPa), 水对氮氧化物吸收效率随着氮氧化物进口浓度的增大而减小, 而在高压时(0.4~0.8 MPa), 吸收效率随着氮氧化物进口浓度的增大而增大。同一进口浓度下的吸收效率随系统压力的增大而增大, 0.8 MPa 下的吸收效率是常压吸收效率的 6 倍多, 但高于 0.6 MPa 后吸收效率增大趋势变小。因此, 加压吸收是控制氮氧化物的一种很好的方法, 0.4~0.6 MPa 吸收氮氧化物比较适宜。回收的硝酸的价值可以弥补气体压缩的运行成本。

关键词: 应用化学; 废气处理; 加压吸收; 氮氧化物; 吸收效率

中图分类号: TJ55; O611

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)04-0084-04

Study of Pressurized Absorption of Nitrogen Oxides in Water

CHEN Xi¹, LI Yu-ping¹, HAN Jie¹, GUO Xing-ming¹, CHI Zheng-ping², MENG Qing-hai²,
JIANG Xin², TIAN Jing-cai², ZHANG Yu-gui², SU Yuan-yuan²

(1. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. CNGC Environ-tech Development Co., Ltd, Beijing 100053, China)

Abstract: To find a high efficient method to control the nitrogen oxides pollution, pressurized absorption was studied with simulation waste gas. The results show that at lower pressures (0-0.4)MPa, the nitrogen oxides absorption efficiency in water decreases with increasing the inlet concentration of nitrogen oxides, but at higher pressure (0.4-0.8 MPa) it increases with increasing the inlet concentration. The absorption efficiency increases with increasing the operation pressure, the efficiency at 0.8 MPa is six times more than that of at atmospheric pressure, but the increase become less with the pressure higher than 0.6 MPa. So the pressurized absorption is a very good method to control the nitrogen oxides emission, the optimum pressure is 0.4-0.6 MPa. The operating cost of pressurizing gas can be compensated by the nitric acid recovery.

Key words: applied chemistry; waste gas treatment; pressurized absorption; nitrogen oxides; absorption efficiency

引 言

氮氧化物(NO_x)是一类主要的大气污染物, 在阳光的催化作用下, 易与碳氢化合物发生复杂的光化反应, 产生光化学烟雾导致严重的大气污染^[1, 2]。

目前, 已有多种方法用于控制氮氧化物污染, 其中废气脱硝是最重要的一种, 包括干法和湿法两大类。干法包括催化还原法、吸附法和电子束照射法等, 而催化还原法又可分为选择性催化还原(SCR)^[1]和选择性非催化还原(SNCR)两种; 湿法则包括直接吸收法、络合吸收法、氧化吸收法和液相还

原法等^[3]。近年来还出现了脉冲电晕等离子体法、微波炭还原法、微生物净化法等^[4]。迄今去除废气中氮氧化物的研究主要集中在选择性催化还原法上^[5], 但是这些方法只适用于含低浓度氮氧化物的废气, 对于含高浓度氮氧化物的火炸药厂硝烟和其他工业废气通常采用常压水吸收法。Bernhard Hupen^[6]对喷淋塔和填料塔中用纯水或硝酸吸收氮氧化物进行了反应动力学方面的研究, 建立了精确的反应速率模型, 为提高硝酸的吸收效率提供了理论依据。但在常压条件下, 吸收效率很低, 处理后的氮氧化物浓度不能达到排放标准。而加压条件下对氮氧化物的吸收, 已经应用于硝酸的生产^[7], 但还没有用于其他行

收稿日期: 2009-04-16; 修回日期: 2009-07-08

作者简介: 陈曦(1984-), 男, 硕士研究生, 从事大气污染控制技术研究工作。

业的废气治理。本实验研究了高浓度条件下氮氧化物的加压吸收规律,为该技术的实际应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验装置

加压吸收装置见图1,由空压机、储气压力罐、储液压力罐、吸收柱、安全阀、流量计以及管路等部分组成。空压机为ww-0.7/14型全无油空压机,为高压气源,最高供气压强为1.3MPa。储气压力罐用来储存由氮氧化物和空气配制的模拟氮氧化物废气。储水罐储存用于吸收的水,回流罐用于吸收从吸收柱流出的水(当储水罐内的水全部流到回流罐后,通过阀门切换,可将储水罐与回流罐的作用互换)。吸收柱高1m,用不锈钢管制成,内装不锈钢 θ 环填料以增大吸收液与氮氧化物气体接触面积。

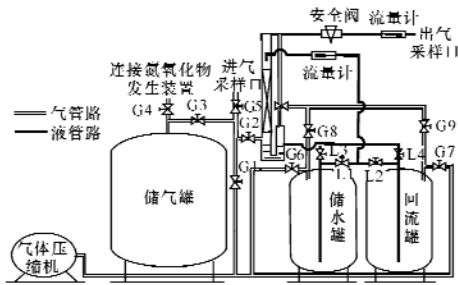


图1 实验流程图

Fig. 1 Experimental scheme

1.2 配气

配气时,首先关闭气体阀门G1、G2、G3、G5、G6和G7,开启G4,并在G4出口处接真空泵将储气罐抽真空。然后关闭G4,拆除真空泵、将G4出口管与气体发生器连接。亚硝酸钠与硝酸在气体发生器内反应生成氮氧化物,当有气体生成时开启G4,在罐内负压作用下将氮氧化物吸入储气罐。达到要求的氮氧化物量后,关闭G4,开启G1和G3,用空气压缩机向罐内压入空气至1.2MPa,关闭阀门G1和G3,18h后使用(让罐内空气与氮氧化物混合均匀)。

1.3 流量调节

实验前,储水罐中要先注入罐体积约80%的水,并调节气体和液体流量到实验要求值。为了节约模拟气源,调节流量时使用压缩空气。关闭所有气体和液体阀门,全部开启G1,开启空压机;压强达到要求值后缓慢开启气体流量调节阀G2,系统压强逐渐升高,达到实验设定的压强值后,安全阀自动开启,气

体从吸收柱底部进入、顶部流出,经安全阀流出加压吸收实验系统。通过气体流量调节阀G2将气体流量调节到实验设定值(气体流量由安全阀后的气体流量计读取)。保持该气体流量,开启回液阀门L4、气压平衡阀G9,让回流罐液面上方的气体与吸收柱顶端的气体相同以保持回流罐内的压强平衡;开启气体阀门G6,给储液罐内的液体施加一定压强,并在此压强作用下将吸收液压到吸收柱的顶端;缓慢开启液体流量调节阀L1,使液体管路上的涡轮流量计显示出实验设定的液体流量。系统中通入液体后,气体流量可能会发生一些变化,应通过G2将气体流量恢复到原来的设定值。

1.4 采样

保持液体流量,关闭气体阀门G1、开启阀门G3,让模拟气体进入实验系统。每隔一定时间从进气采样口和出气采样口分别采集气样,分析气样中氮氧化物的浓度。每个实验条件下至少要采集5个样品,由于受气液流量等参数波动的影响,出口浓度也会有一些波动。

2 结果与讨论

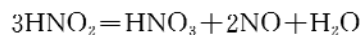
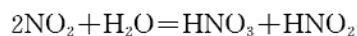
2.1 氮氧化物进口浓度和压强对吸收量的影响

用吸收柱的氮氧化物进口浓度与出口浓度之差表示被吸收的氮氧化物的量,在同样气体流量下(气体在吸收柱内的停留时间相同),吸收量的大小反映了吸收速率的大小。图2为不同压强下吸收量随进口浓度的变化关系。可以看出,在同一压强下,吸收量随着进口浓度的增高而增大。根据吸收的双膜理论,吸收速率为:

$$N = KA(p_i - p^*) \quad (1)$$

式中: p_i 为吸收质在气相中的分压,而 p^* 为与液相吸收质相平衡的气相分压。根据上式,气体的进口浓度越高,吸收柱内氮氧化物的平均气相浓度就越高,吸收传质推动力 $(p_i - p^*)$ 越大,因而吸收速率越大,相应的吸收量也就越大。

对于氮氧化物的吸收,浓度还有另一方面的影响。氮氧化物中的NO几乎不溶于水,NO₂溶于水后发生如下反应:



总反应为: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

可见,气体中NO₂含量是影响吸收的关键因素。研究表明,NO的气相氧化速率正比于NO浓度的二次方,在低浓度时,NO的氧化速率非常缓慢,

而且随着 NO 浓度的减小,氧化速率会迅速降低,当 NO 的浓度低于 0.1% 时,氧化速度实际上已接近于 0^[8]。因此,NO 的氧化速度是影响吸收法脱除氮氧化物的关键因素。氮氧化物的进口浓度越高,气体中的 NO 浓度也越高,NO 转化为 NO₂ 的速率越快,气相中可被实际吸收的 NO₂ 的浓度越高,因此,吸收速率也就越高,吸收量越大。

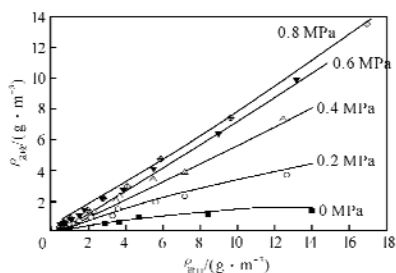


图 2 不同压强下进口浓度与吸收量的关系

Fig. 2 The relation of inlet concentration vs. absorptivity at different pressures

由图 2 可见,较高压强下(0.4、0.6 和 0.8 MPa),由于加压增浓作用,吸收量随进口浓度的增加更为明显。在氮氧化物进口浓度值相同的情况下,吸收量随压强的升高而增大。分析原因认为:(1) 较高的吸收压强可以提高 NO 的气相浓度,从而提高其气相氧化速率,进而提高氮氧化物的吸收速率;(2) 可以增加气体中氧气在液相的溶解度,提高液相的溶解氧浓度,加速亚硝酸根的液相氧化,进而大大提高氮氧化物的吸收速率。(3) 通过提高氮氧化物的气相浓度(增大 p_i),同时增大气体中的氮氧化物在液相的溶解度(降低 p^*)提高气体传质推动力,进而提高氮氧化物的吸收速率;(4) 可以减小气体的体积,在相同气体流量(统一以常压气体下的体积流量计)下气体在吸收柱内的停留时间延长,因而吸收量增大。可见压强对吸收量的影响是非常明显的,在进口浓度 10^4 mg/m^3 , 0.8 MPa 下的吸收量约为常压下吸收量的 6.5 倍。

2.2 进口浓度和压强对吸收效率的影响

吸收效率(η)为吸收量与进入吸收系统的氮氧化物总量之比。图 3 是不同压强下吸收效率与进口浓度之间的关系。可以看出:在进口浓度相同的情况下,吸收效率随压强的升高而增大,这一现象与上述压强对吸收量的影响一致。当进口浓度为 10^4 mg/m^3 时,常压下吸收效率仅为 10% 左右,0.2、0.4、0.6、0.8 MPa 压强下吸收效率分别为 28%、56%、72% 和 78%。在低压下,吸收效率随压强的增加几乎成线性

增加,从常压到 0.4 MPa 每升高 0.2 MPa 效率增加约 23%;但从 0.6 到 0.8 MPa,吸收效率随压强增加的趋势变小(仅增加了 6%)。

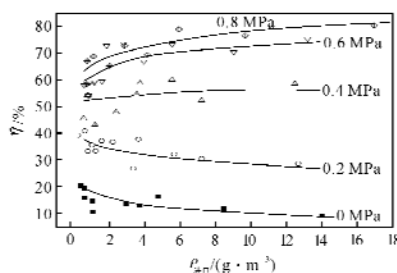


图 3 不同压强下进口浓度与吸收效率的关系

Fig. 3 The relation of inlet concentration vs. absorption efficiency at different pressures

从图 3 中还可看出,压强不同,吸收效率随进口浓度的变化呈现出不同的规律。在较低压强下(常压和 0.2 MPa),吸收效率随进口浓度的升高而下降;但在较高压强下(0.6 MPa 和 0.8 MPa),吸收效率随进口浓度的增大而升高;在 0.4 MPa 下,吸收效率随进口浓度的变化不大。

在气体流量恒定的情况下,进入吸收系统的氮氧化物总量正比于其进口浓度。根据图 2,虽然在各压强下吸收量均随进口浓度的增加而增加,但在不同压强下曲线的斜率是不同的。0.2 MPa 以下斜率小于 1,转化成吸收效率后将随进口浓度的增加而下降。随着压强的升高,进口量不变(进口浓度是按常压体积表示的),但由于高压增浓作用,气体在吸收柱内的实际浓度是正比于压强而增大的,因此吸收速率和总吸收量均大幅度增加。从图 2 可看出,压强高于 0.4 MPa 后曲线斜率大于 1,因此最后吸收效率随进口浓度的升高而升高。

综上所述,压强大于 0.4 MPa,吸收效率随进口浓度的升高而升高,高于 0.6 MPa 后吸收效率随压强的升高趋势变小。因此,压强为 0.4~0.6 MPa 时,吸收氮氧化物比较适宜。

3 结 论

(1) 加压吸收是控制氮氧化物污染的一种有效方法。

(2) 低压(0~0.4 MPa)时,吸收效率随着进口浓度增大而减小,而在高压时(0.4~0.8 MPa)吸收效率随着进口浓度增大而增大。

(3) 同一进口浓度下的吸收效率随系统压强的增大而增大,但压强高于0.6 MPa后增大趋势变小,在0.4~0.6 MPa吸收氮氧化物比较适宜。

参考文献:

- [1] 周涛,刘少光,吴进明,等. 火电厂氮氧化物排放控制技术[J]. 环境工程,2008,26(6):82-85.
ZHOU Tao, LIU Shao-guang, WU Jin-ming, et al. Technologies of NO_x emission control for coal-fired power plants[J]. Environmental Engineering, 2008, 26(6):82-85.
- [2] 李晓东,杨卓如. 国外氮氧化物气体治理的研究进展[J]. 环境工程,1996,14(2):34-39.
LI Xiao-dong, YANG Zhuo-ru. Research progress of controlling and eliminating nitric oxide air pollution from abroad[J]. Environmental Engineering, 1996, 14(2):34-39.
- [3] 毕列锋,李旭东. 微生物净化含NO_x废气[J]. 环境工程,1998,16(3):37-39.

BI Lie-feng, LI Xu-dong. Purifying waste gas containing NO_x by biological method[J]. Environmental Engineering, 1998, 16(3):37-39.

- [4] 赵建华,丁经纬,毛继亮. 选择性催化还原法烟气脱氮技术现状[J]. 中国电力,2004,37(12):74-76.
ZHAO Jian-hua, DING Jing-wei, MAO Ji-liang. Present situation of selective catalytic reduction flue gas deNO_x technology[J]. Electric Power, 2004, 37(12):74-76.
- [5] Hupen B, Kenig E Y. Rigorous modeling of NO_x absorption in tray and packed columns[J]. Chemical Engineering Science, 2005(10):6462-6471.
- [6] 曾祥根. 硝酸行业清洁生产技术研究探讨[J]. 化工设计通讯,2002,9(5):52-56.
ZENG Xiang-gen. Study on clean production technology in nitric acid industry[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2002, 9(5):52-56.
- [7] 童志权,陈焕钦. 工业废气污染控制与利用[M]. 北京:化学工业出版社,1994:379.

(上接第83页)

3 结 论

(1) 多层环状发射药燃烧模型简单,假设合理,能够较为准确地反映其燃烧情形,理论计算结果与实际结果误差较小,该模型适应于 $W \gg 1$,且 X 较小的多层环状发射药。

(2) 缓燃层厚度与药片初始总厚度比 X 、内外层的燃速比 K 以及药片的宽厚比 W 对多层发射药的燃烧有很大的影响,并呈现一定的变化规律,这些影响因素及变化规律对多层发射药的弹道性能的模拟及改善有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 王泽山. 发射药技术的展望[J]. 华北工学院学报,2001(21):36-40.
WANG Ze-shan. Development and prospect of propellant techniques[J]. Journal of North University of China, 2001(21):36-40.
- [2] 王琼林. 高分子钝感剂在发射药中的扩散性能研究

[J]. 火炸药学报,2000,23(1):13-16.

- WANG Qing-lin. Research development for diffusion of deterrent in gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2000, 23(1):13-16.
- [3] 萧忠良,吴晓青,马忠亮,等. 一种变燃速固体发射药:CN, 01101011629[P]. 2001.
- [4] Manning T. High energy high performance gun propellant[C]//2003 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Orlando:US Army Tacom-ARDEC, 2003.
- [5] Ritter II, Baschung B. Increase of gun performance using colayered propellants based on NENA formulations[C]// Proc of 38th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe:ICT, 2007.
- [6] Strauss B, Manning T. Multi-layer high energy propellants;US, 5690868[P]. 1997.
- [7] 王琼林. 多层高能硝酸发射药研究[J]. 火炸药学报,2008,31(2):64-67.
WANG Qing-lin. Research on multilayer disc nitramine gun propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(2):64-67.