

# 加压条件下稀硝酸吸收氮氧化物的实验研究

景香顺<sup>1</sup>, 李玉平<sup>1</sup>, 冒翠娥<sup>1</sup>, 郑楠<sup>1</sup>, 迟正平<sup>2</sup>, 孟庆海<sup>2</sup>,  
姜鑫<sup>2</sup>, 田景彩<sup>2</sup>, 张玉桂<sup>2</sup>, 苏元元<sup>2</sup>

(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责任公司, 北京 100070)

**摘 要:**为治理工业过程中产生的高浓度氮氧化物( $\text{NO}_x$ )废气并从中回收硝酸,对加压条件下用稀硝酸吸收法处理高浓度  $\text{NO}_x$  模拟废气进行了研究。分别在 0.4、0.6 和 0.8 MPa 下,用质量分数为 35%~50% 的硝酸作吸收剂进行实验,研究了操作条件对吸收效率的影响。结果表明,吸收效率随着  $\text{NO}_x$  的进口浓度和系统压强的增大而升高;随着硝酸浓度的增大吸收效率下降,但可以达到硝酸回收率 50% 的目的;液气比增大吸收效率升高,但是液气比大于  $6 \text{ L/m}^3$  后,吸收效率的增幅趋于平缓;温度升高不利于  $\text{NO}_x$  的吸收。

**关键词:**物理化学;氮氧化物;加压吸收;硝酸

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)06-0034-04

## Experimental Study on Pressurized Absorption of Nitrogen Oxides by Dilute Nitric Acid

JING Xiang-shun<sup>1</sup>, LI Yu-ping<sup>1</sup>, MAO Cui-e<sup>1</sup>, ZHENG Nan<sup>1</sup>, CHI Zheng-ping<sup>2</sup>, MENG Qing-hai<sup>2</sup>,  
JIANG Xin<sup>2</sup>, TIAN Jing-cai<sup>2</sup>, ZHANG Yu-gui<sup>2</sup>, SU Yuan-yuan<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology,

Beijing 100081, China; 2. CNGC Enviro-tech Development Co., Ltd, Beijing 100070, China)

**Abstract:** In order to control the emission of high concentration nitrogen oxides from industrial process and recover nitric acid as a by-product,  $\text{NO}_x$  absorption with nitric acid was studied under the pressurized conditions.  $\text{NO}_x$  was absorbed by 35%–50% nitric acid at the pressure of 0.4, 0.6 and 0.8 MPa respectively. Some key factors related to  $\text{NO}_x$  removal were mainly investigated. The results show that the removal efficiency of  $\text{NO}_x$  gets higher when gas concentration and the pressure increase. The efficiency decreases with the increase of the concentration of nitric acid, but it is possible to recover 50% nitric acid as by-product. Raising the liquid-gas ratio can improve removal efficiency, but it is not very evident when the liquid-gas ratio is higher than  $6 \text{ L/m}^3$ . The increase of temperature has minus effect on the removal efficiency of  $\text{NO}_x$ .

**Key words:** physical chemistry; nitrogen oxides; pressurized absorption; nitric acid

## 引 言

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )已经成为中国当前主要的大气污染物之一,如果不及时加以控制,势必会对人体健康和生态环境造成巨大的威胁,因此,开展对  $\text{NO}_x$  废气的治理已经迫在眉睫。废气脱硝是当前治理  $\text{NO}_x$  最重要的方法,废气脱硝技术有干法和湿法两大类<sup>[1]</sup>。湿法脱硝技术具有工艺设备简单、操作

温度低、耗能少、处理费用低等优点,适合火炸药和其他工业生产过程中产生的高浓度  $\text{NO}_x$  废气的处理。硝酸吸收法由于能够副产硝酸,具有一定的经济效益,已成为被广泛研究和应用的  $\text{NO}_x$  湿法处理技术。但是,常规硝酸吸收法的吸收效率较低,通过增大吸收压强可显著提高  $\text{NO}_x$  的吸收效率<sup>[2]</sup>。陈曦等人<sup>[3]</sup>研究了加压条件下水吸收  $\text{NO}_x$  的规律,得到的吸收液为浓度极低的硝酸,既不适合回收又不能直接排放,还会带来二次污染。本实验研究了加压条件下硝

收稿日期:2011-06-10; 修回日期:2011-09-21

作者简介:景香顺(1986—),男,硕士研究生,从事大气污染控制研究。

酸吸收 NO<sub>x</sub> 的规律, 得到的吸收液为一定浓度的硝酸, 可以回收利用, 具有一定的实用价值。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验装置和实验步骤参见文献<sup>[3]</sup>。与文献介绍不同的是在其原有装置的基础上, 利用在吸收柱外表面上缠绕的电加热带、温度传感器和数显式温度调节仪来实现温度的定量控制。同时吸收液由水变为一定浓度的稀硝酸。

### 1.2 NO<sub>x</sub> 浓度的检测

本研究使用的 NO<sub>x</sub> 模拟废气浓度较高 (2 000

~20 000 mg/m<sup>3</sup>), 采用中和滴定法测定。一定量的 NO<sub>x</sub> 在封闭容器 (采用注射器) 中被过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 NaOH 的混合溶液吸收, NO<sub>x</sub> 全部被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化为 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> 再与 NaOH 反应生成 NaNO<sub>3</sub>, 用盐酸标准溶液滴定剩余的 NaOH, 根据盐酸消耗量求得 NO<sub>x</sub> 的浓度。

## 2 结果与讨论

用质量分数分别为 35.4%、41%、45.3% 和 51.2% 的硝酸作吸收剂, 在压强分别为 0.4、0.6 和 0.8 MPa 下, NO<sub>x</sub> 进口浓度 (C) 在 2 000 ~ 20 000 mg/m<sup>3</sup> 进行吸收试验, 结果见图 1。

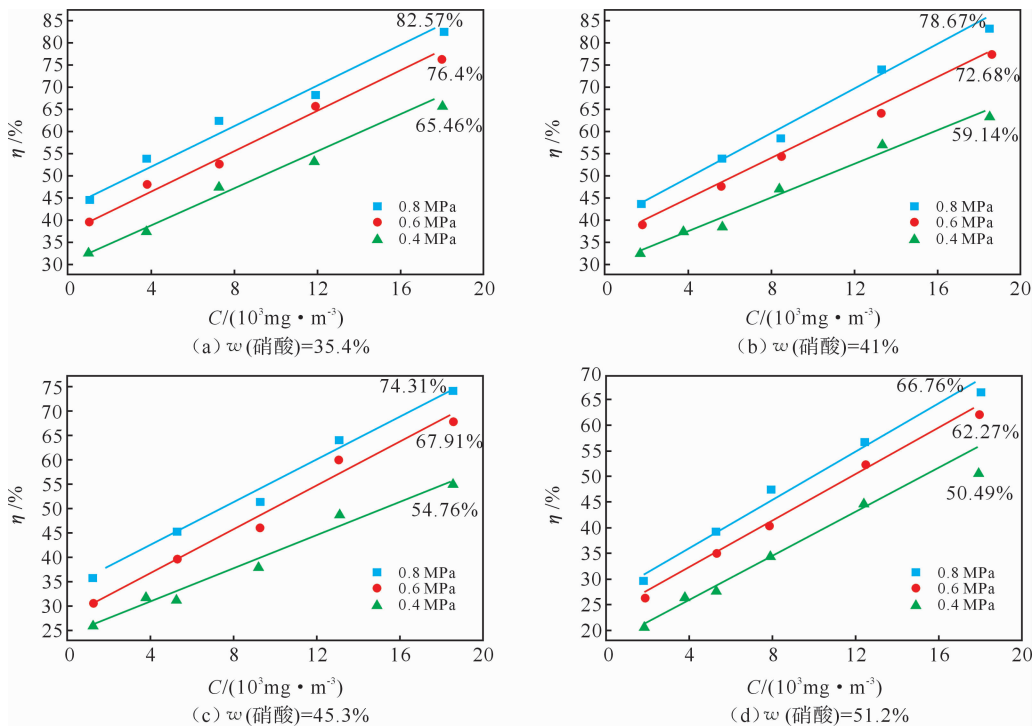


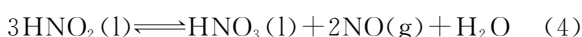
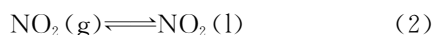
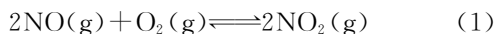
图 1 进口浓度对吸收效率的影响

Fig. 1 Effect of inlet gas concentration on NO<sub>x</sub> absorption efficiency

### 2.1 进口 NO<sub>x</sub> 浓度对吸收效率的影响

由图 1 可知, 吸收柱进口处气体中 NO<sub>x</sub> 的浓度对吸收效率 (η) 的影响很大, 在同一硝酸浓度和同一压强条件下, 吸收效率随着进口 NO<sub>x</sub> 浓度的增大而提高。

硝酸吸收 NO<sub>x</sub> 的过程比较复杂, 主要发生以下反应:



综合反应(2)、(3)和(4)可得总方程式:



用膜理论分析本填料塔中 NO<sub>x</sub> 的吸收过程: NO<sub>x</sub> 的气相进口浓度越高, 填料塔内 NO<sub>x</sub> 的平均气相浓度就越高, 使得吸收过程的传质推动力增大, 传质速率也增大, 因而吸收效率提高。

由式(1)~(5)可知, 在 NO<sub>x</sub> 的吸收过程中主要是 NO<sub>2</sub> 被吸收, 而其中的 NO 很难被吸收, 且在 NO<sub>2</sub> 的吸收过程中还会放出 NO。要想提高 NO<sub>x</sub> 的吸收效率, 必须将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 提高 NO 的氧化反应, 即反应(1)的反应速率。文献[4]表明, NO 浓度较低时 NO 的氧化是整个吸收过程的速度控制步骤。此反应为不可逆的三级反应<sup>[5]</sup>, 因此, 其

化学反应速率主要决定于反应物的浓度,反应物浓度越大,化学反应速率越快(这个现象可用碰撞理论<sup>[6]</sup>来解释)。因此,提高  $\text{NO}_x$  的进口浓度可以提高  $\text{NO}$  的平均气相浓度,进而提高反应(1)的速率,加快  $\text{NO}_x$  的吸收

## 2.2 压强对吸收效率的影响

压强对  $\text{NO}_x$  吸收效率的影响非常明显。从图 1 可以看出,在硝酸质量分数和  $\text{NO}_x$  进口浓度相同的条件下,吸收效率随着压强的升高而提高。这是因为在相同条件下,随着压强的升高, $\text{NO}_x$  的浓度升高,同时提高了气液传质速率和  $\text{NO}$  的氧化速率,进而提高吸收效率。同时,压强的升高可延长吸收和反应时间。随着系统压强的升高,气体摩尔体积减小,当以常压计量的气体体积流量一定时, $\text{NO}_x$  废气在吸收塔内的停留时间增加。在一定的反应速率和吸收速率条件下,停留时间增加, $\text{NO}_x$  的吸收量也增加,吸收效率提高。

综上所述,压强的升高可提高  $\text{NO}_x$  的吸收效率,但同时也会导致系统的动力消耗增加,运行费用升高。综合考虑动力消耗和尾气排放指标,吸收压强定为 0.6 MPa。

## 2.3 硝酸浓度对吸收效率的影响

本实验研究了硝酸质量分数(35%~50%)对吸收效率的影响,结果见图 2。从图 2 可以看出,当硝酸的质量分数为 35%~50%时,吸收效率随着硝酸浓度的增大而逐渐下降。

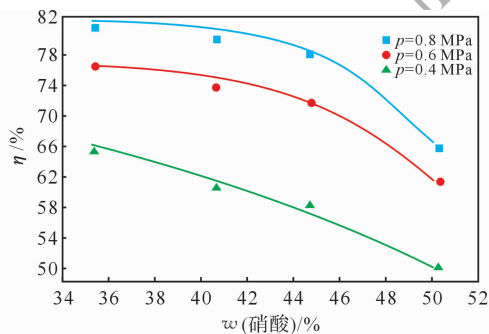


图 2 硝酸质量分数对吸收效率的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of nitric acid on  $\text{NO}_x$  removal

硝酸作为  $\text{NO}_2$  吸收反应的生成物,其质量分数增大不利于  $\text{NO}_2$  的吸收;但作为释放  $\text{NO}$  的亚硝酸分解反应的生成物,硝酸质量分数的增大则会抑制亚硝酸的分解,从而有利于  $\text{NO}$  的吸收。因此,吸收液中硝酸的质量分数对  $\text{NO}_x$  吸收效率有正反两方面的影响。当硝酸质量分数为 35%~50%时, $\text{NO}_2$  的吸收对吸收效率起主要作用。

在实际工业应用中,可以通过多塔串联、由后

向前逐级提高硝酸浓度的方法,在保证  $\text{NO}_x$  去除效率的前提下硝酸回收浓度达 50%。

## 2.4 液气比对吸收效率的影响

在  $\text{NO}_x$  进口浓度约为  $10\,000\text{ mg/m}^3$ 、压强为 0.6 MPa、硝酸质量分数为 47.3%的条件下研究了液气比对吸收效率的影响,结果见图 3。液体流量稳定在 18 L/h 时,依次将气体流量定为 6、4、3、2  $\text{m}^3/\text{h}$ ,即液气比分别为 3、4.5、6、9  $\text{L/m}^3$ ;气体流量稳定在 3  $\text{m}^3/\text{h}$  时,依次将液体流量定为 9、12、18、21、27 L/h,即液气比分别为 3、4.6、7、9  $\text{L/m}^3$ 。从图 3 可以看出,不论以何种方式改变液气比, $\text{NO}_x$  的吸收效率均随液气比的增大而逐渐提高。在液气比小于 6  $\text{L/m}^3$  时,吸收效率的增幅较大,但是液气比大于 6  $\text{L/m}^3$  后,吸收效率的增幅则趋于平缓。

液气比增加,即液体流量相对增大,液相湍流程度随之增大,使得气、液界面附近的液膜厚度减小,提高了  $\text{NO}_x$  吸收的液相传质分系数,从而提高  $\text{NO}_x$  的传质速率;同时,液体流量增大,吸收同样量的吸收质引起的液相浓度增幅减小<sup>[7]</sup>,使吸收过程中液相主体浓度降低,传质推动力加大,吸收速率增大。

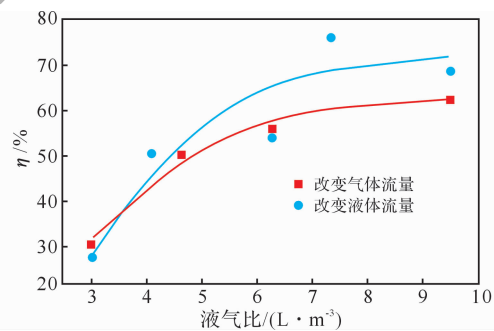


图 3 液气比对吸收效率的影响

Fig. 3 Effect of liquid-gas ratio on  $\text{NO}_x$  removal

当液气比增加时,液体流量相对增大,液体喷淋密度也增加,可使填料获得良好的湿润,提高其表面利用率,从而提高  $\text{NO}_x$  的吸收效率。但是,当液气比增大到一定程度以后,填料表面已被液体充分浸湿,再增大液气比对于吸收面积的影响不再明显,因而吸收效率的增幅开始变得缓慢。

从经济上考虑,采用较小的液气比,液体输送的动力消耗降低,吸收系统的操作费用下降;但液气比减小,塔内的传质推动力也随之减小,给定填料层内的吸收效率降低,要达到要求的  $\text{NO}_x$  去除效率就需要较高的填料层,使吸收系统的设备费用增加。因此,液气比定为 6  $\text{L/m}^3$ 。

## 2.5 温度对吸收效果的影响

在  $\text{NO}_x$  进口浓度为  $10\,000\text{ mg/m}^3$ 、系统压强

0.6 MPa、硝酸质量分数为47.3%、气液流量分别为3 m<sup>3</sup>/h和18 L/h的条件下,依次将温度设定在20、25、30、35、40、45、50℃进行NO<sub>x</sub>吸收试验,结果见图4。由图4可知,吸收效率随温度的升高而下降。

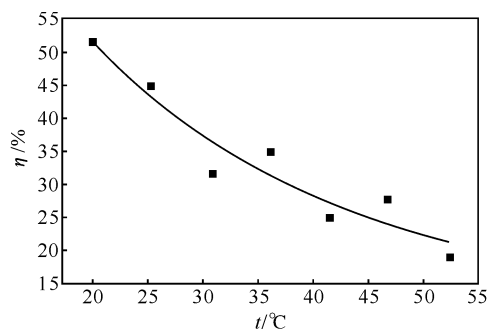


图4 温度对吸收效率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on NO<sub>x</sub> removal

NO<sub>x</sub>的吸收包含两个主要过程: NO<sub>x</sub>的物理溶解过程、NO的气相氧化和HNO<sub>2</sub>的液相氧化等化学反应过程。温度对这两个过程均有不同程度的影响。物理溶解过程会释放出溶解热,使系统温度升高;气体在液相中的溶解度随着温度的升高而减小,因此温度升高不利于NO<sub>x</sub>吸收;从化学反应速率理论分析<sup>[8]</sup>,NO氧化的速率常数随温度的变化具有与一般反应不同的特点,其活化能为负值。此反应在273~600 K的阿伦尼乌斯方程如式(6):

$$k(\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 1.2 \times 10^3 e^{530/T} \quad (6)$$

即温度升高,速率下降。此外,从化学反应平衡角度分析,NO的氧化反应是放热反应,反应后的气体温度比反应前高<sup>[9]</sup>,提高温度有利于放热反应平衡向逆反应方向进行,即不利于NO转化为易溶于水的NO<sub>2</sub>,导致吸收效率下降。

综上所述,无论是物理溶解还是化学反应,系统温度均会随着吸收的进行而提高,引起吸收效率下降。因此在实际应用中,必要时采取对吸收系统进行降温。

### 3 结论

(1)用质量分数35.4%、41%、45.3%和51.2%的硝酸作吸收剂,在表压强分别为0.4、0.6和0.8 MPa条件下,NO<sub>x</sub>浓度在2000~20000 mg/m<sup>3</sup>范围内,吸收效率随着进气浓度的增大而提高。

(2)升高压强、增大液气比有利于提高NO<sub>x</sub>的吸收效率;系统温度升高,吸收效率下降。综合考虑设备费用及运行费用,建议将压强控制在0.6 MPa,液气比定为6 L/m<sup>3</sup>,必要时需要采取降温措施。

#### 参考文献:

- [1] 李晓东,扬卓如. 国外氮氧化物气体治理的研究进展[J]. 环境工程,1996,14(2):34-38.  
LI Xiao-dong, YANG Zhuo-ru. Research progress of controlling and eliminating nitric oxide air pollution from abroad[J]. Environmental Engineering, 1996, 14(2):34-38.
- [2] 祝天熙. 硝酸尾气治理方法探讨[J]. 山西化工,1997,3:8-10.  
ZHU Tian-xi. Explore the controlling methods of nitric acid tail gas[J]. Shanxi Chemical Industry, 1997, 3:8-10.
- [3] 陈曦,李玉平,韩婕,等. 加压条件下氮氧化物的水吸收研究[J]. 火炸药学报,2009,32(4):84-87.  
CHEN Xi, LI Yu-ping, HAN Jie, et al. Study of pressurized absorption of nitrogen oxides in water[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(4):84-87.
- [4] Hüpen B, Kenig E Y. Rigorous modelling of NO<sub>x</sub> absorption in tray and packed columns[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(22):6462-6471.
- [6] Paiva J L de, Kachan G C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column [J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(7):941-948.
- [7] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006:225-228.
- [8] 孙志勇,李增生,崔乔云. 用硝酸吸收法脱除氮氧化物的实验研究[J]. 科学技术与工程,2009,9(19):5928-5931.  
SUN Zhi-yong, LI Zeng-sheng, CUI Qiao-yun. Study on removing of nitrogen oxides by nitric acid absorption [J]. Science Technology and Engineering, 2009, 9(19):5928-5931.
- [9] Yu J Y, Zhang X M, Han L G, et al. NO<sub>x</sub> Absorption in full scale plant columns with structured packings [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2005, 13(5):713-716.