

文章编号: 0253-2409(2013)02-0252-05

MgO 脱除 HCN 的动力学研究

王新民¹, 陈二强², 谭厚章¹, 王学斌¹, 司纪朋¹, 张利孟¹

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院 热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049;

2. 河南电力试验研究院, 河南 郑州 450052)

摘要: 研究了 MgO 在不同温度下对 HCN 的脱除作用,并用 XRD 对反应后固相产物进行分析。研究了温度、MgO 质量分数、HCN 初始体积分数和停留时间等因素对 HCN 脱除效率的影响,并求出 MgO 与 HCN 反应的动力学参数。结果表明,673 K 时, MgO 已经开始与 HCN 发生反应,当温度高于 873 K 时, HCN 中气态“N”已转化到固相产物 MgCN₂ 中; HCN 脱除效率随温度、MgO 质量分数和停留时间的增加呈线性增加,但随 HCN 初始体积分数增加呈负幂函数的规律下降; MgO 与 HCN 的反应级数 α 为 0.72, 表观活化能 E 为 32.2 kJ/mol。

关键词: HCN 脱除; MgO; 脱除效率

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A

Dynamic investigations on the removal of hydrogen cyanide using magnesium oxide

WANG Xin-min¹, CHEN Er-qiang², TAN Hou-zhang¹, WANG Xue-bin¹, SI Ji-peng¹, ZHANG Li-meng¹

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Henan Electric Power Research Institute, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The removal of hydrogen cyanide (HCN) using magnesium oxide (MgO) at various temperatures was investigated in the presented paper. The solid products were analysed by X-Ray Diffraction. The effects of temperature, mass fraction of MgO, initial volume fraction of HCN and residence time were discussed. The kinetic parameters of the reaction between HCN and MgO were obtained. Results show that MgO remarkably reacts with HCN through transforming the nitrogen in HCN into the solid product MgCN₂ from 873 K. The removal efficiency of HCN increases with the increase of temperature, mass fraction of MgO and residual time in linear relation; but decreases with the initial volume fraction of HCN in negative power function relationship. The reaction order and apparent activation energy of the reaction between HCN and MgO are 0.72 and 32.2 kJ/mol respectively.

Key words: removal of hydrogen cyanide; magnesium oxide; removal efficiency

HCN 主要存在于煤的炼焦、液化及气化等相关化工工艺过程中。煤在炼焦过程中生成的 HCN 会一起进入煤气中, HCN 具有很强的腐蚀性和毒性, 在煤气的后续生产过程中对生产设备、管道产生极强的腐蚀, 引起合成气化学反应催化剂中毒失活, 严重影响最终产品的收率和质量^[1]; HCN 同时也是燃煤过程中 NO_x 生成最主要的前驱物。在聚丙烯腈碳纤维等新型碳纤维材料的生产工艺中腈类分子中的 N 也主要以 HCN 的形式析出。近年来, 研究者越来越关注整体煤气化联合发电 (IGCC) 技术的发展, 若气化煤气中的 HCN 在进入燃气轮机前不能有效去除的话, 则很容易在燃烧的高温环境下转化为氮氧化物, 增加燃气轮机的污染物排放。在大量的合成烃类工业过程中, 合成气中的痕量元素很

容易造成烃类合成工艺过程中毒, 其中, 一个很重要的毒性物质就是 HCN^[2]。

目前, 世界各国脱除废气中的 HCN 主要有三种方法, 吸收法、吸附法和燃烧法。燃烧法又分为直接燃烧法与催化燃烧法^[3-5]。吸收法应用最为广泛, 但要增加换热设备的投资, 又导致气体物理显热损失。吸附法中, 活性炭具有很高的吸附能力, 但其吸附容量有限, 需要频繁更换。

因此, 研究 HCN 的脱除机理, 开发高效的 HCN 脱除工艺, 对控制煤加工、燃烧过程污染物排放和促进化工行业的绿色可持续发展意义重大。

王聪玲等^[6]进行了高温下 CaO 脱除 HCN 的实验, 研究了 CaO 脱除 HCN 的机理, 并研究了温度、体积空速、HCN 初始浓度对脱除 HCN 的影响。宁

收稿日期: 2012-07-31; 修回日期: 2012-09-23。

基金项目: 国家自然科学基金(50976086)。

联系作者: 王新民(1986), 男, 陕西宝鸡人, 硕士, 研究方向为洁净燃烧与污染防治; E-mail: wangxm.86@stu.xjtu.edu.cn。

平等^[7]用 NaOH 和磺化酞菁钴 (CoPcS) 浸渍对活性炭进行改性处理,研究了改性处理活性炭对 HCN 的吸附作用,并研究了活性炭改性制备的最佳条件。Mykda 等^[8]研究了尿素浸渍处理和高温处理活性炭后对 HCN 的吸附,并对改性后活性炭表面进行了分析。但是对金属氧化物脱除 HCN 的动力学研究报道较少。

本实验在石英管反应器中,研究了 MgO 对 HCN 的脱除作用,并分析了温度、MgO 浓度、HCN 初始浓度、停留时间等因素对 MgO 脱除 HCN 效率的影响,并求取 MgO 与 HCN 反应的动力学参数 (反应级数 α 和表观活化能 E)。

1 实验部分

图 1 为实验系统示意图,高纯氩气 (纯度 99.999%) 分为两路,分别经过流量计 A、B,一路氩气进入锥形瓶,携带吡啶,进入加热炉 A 中在 1 273 K 下恒温热解,获得后续实验所需 HCN;另一

路氩气与热解所得 HCN 混合,起到稀释作用,可以通过调节两路气体流量获得所需体积分数的 HCN。

实验用 MgO 为分析纯,粒径 0.09 ~ 0.224 mm。将一定质量 MgO 和 SiO₂ 加入到石英管反应器中,一定温度下,在加热炉 B 中与 HCN 进行反应。实验前进行空载 SiO₂ 实验发现, SiO₂ 对 HCN 没有脱除作用,故可以用来稀释 MgO。

稀释后一定浓度的 HCN 进入加热炉 B 中,与 MgO 进行反应,加热炉 B 的温度由温控仪 B 控制,反应后气体进入 U 型干燥管经干燥后进入烟气分析仪测量各气体浓度。U 型干燥管中放有无水 CaCl₂ 和脱脂棉,实验发现,无水 CaCl₂ 和脱脂棉对 HCN 没有脱除作用,可以用于干燥。取反应后固相产物进行 XRD 分析。

用芬兰进口的 GASMET FT-IR Dx4000 便携式烟气分析仪在线测量 HCN、CO 等气体浓度,测量精确度为 $\pm 1 \times 10^{-6}$ 。

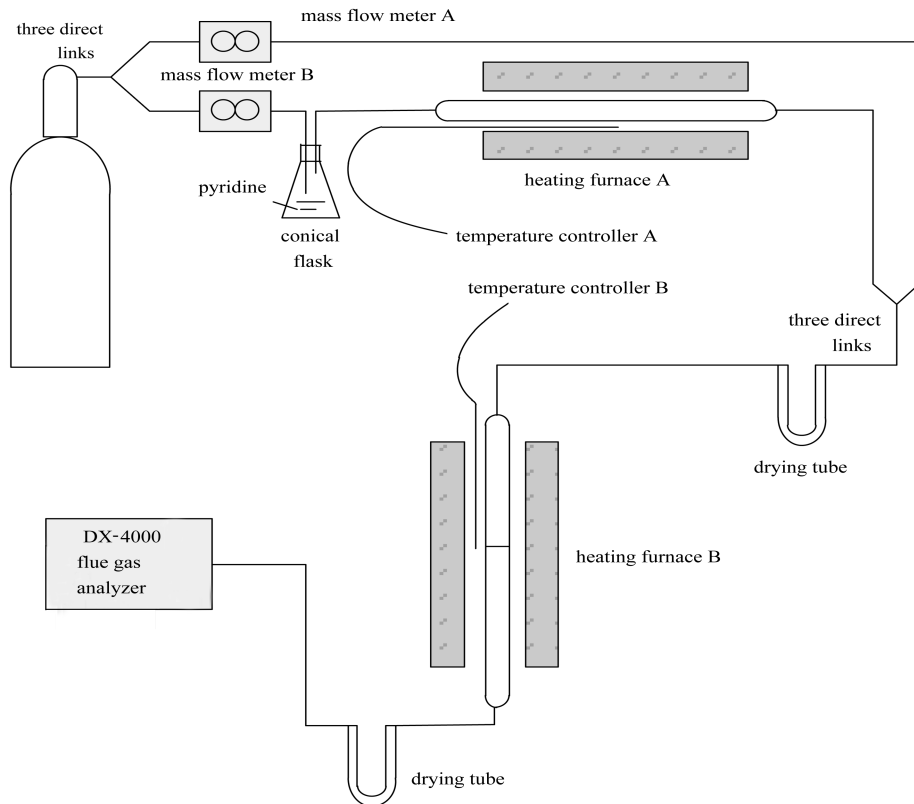


图 1 实验系统示意图

Figure 1 Experiment system figure

2 结果与讨论

2.1 不同温度下的脱除机理

MgO 0.4 g, HCN 初始体积分数为 $(800 \pm 10) \times 10^{-6}$, 气体流量 1 000 mL/min。分别在 473、673、873、

1 073、1 273 K 下,用 MgO (不加 SiO₂) 脱除 HCN,取固相产物进行 XRD 分析,见图 2。

由图 2 可知,温度为 473、673 K 时,反应后固相产物中以 MgO 为主,并未检测到有显著的 MgCN₂;

当温度高于 873 K 时,固相产物中出现 MgCN_2 。

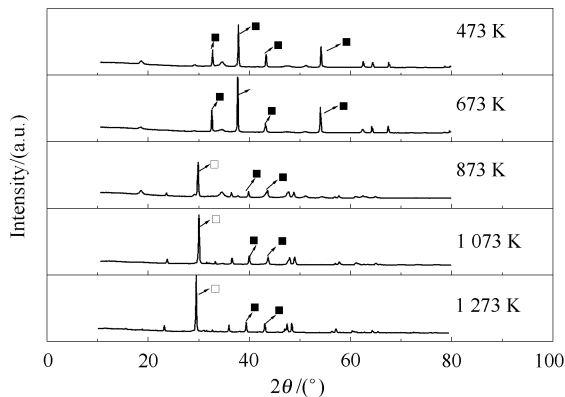


图2 不同温度下 MgO 脱除 HCN 后固相产物 XRD 谱图
Figure 2 Solid products analysed with XRD at various temperatures of HCN removal by MgO
■: MgO; □: MgCN_2

在 1 073 K 下,HCN 初始体积分数 800×10^{-6} , MgO 质量分数 0.17, 气体流量 1 000 mL/min, 用烟气分析仪在线测量 HCN、CO 体积分数随时间变化趋势,见图 3。

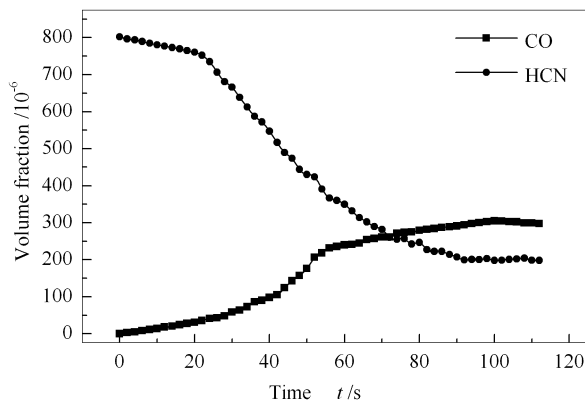
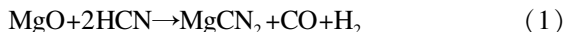


图3 HCN、CO 体积分数随时间的变化
Figure 3 Varying of volume fraction of HCN and CO initial volume fraction of HCN 800×10^{-6} , mass fraction of MgO 0.17, temperature 1 073 K

由图 3 可知,稳定时 HCN 体积分数减少量约 604×10^{-6} , CO 体积分数增加量约 297×10^{-6} , 其比值接近 2:1。

由图 2 和图 3 推测出,当温度高于 873 K 时, MgO 和 HCN 发生反应,使其中所含气态“N”转化到固相产物中,转化机理可能为:



2.2 温度对 HCN 脱除效率的影响

HCN 初始体积分数 800×10^{-6} , MgO 质量分数

$$w_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{m_{\text{MgO}} + m_{\text{SiO}_2}}, \text{ 本工况中 MgO } 0.4 \text{ g, SiO}_2 \text{ } 2 \text{ g,}$$

w_{MgO} 为 0.17, 反应温度分别为 673、773、873、973 和 1 073 K。

HCN 脱除效率 $\eta =$

$$\frac{\text{入口 HCN 浓度} - \text{出口 HCN 浓度}}{\text{入口 HCN 浓度}} \times 100\% \quad (2)$$

研究温度对 HCN 脱除效率的影响见图 4。

由图 4 可知,随着温度升高,HCN 脱除效率逐渐升高,温度对 HCN 脱除效率影响显著。

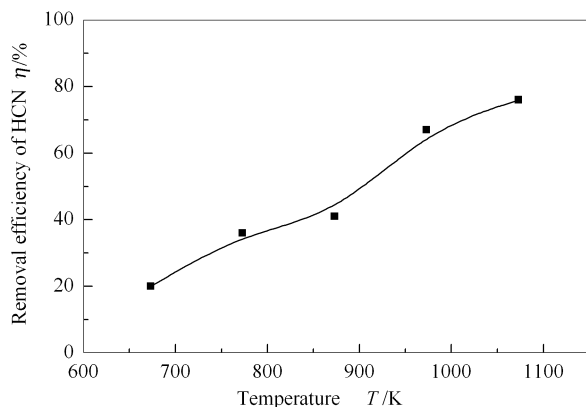


图4 温度对 HCN 脱除效率的影响

Figure 4 Effect of temperature on removal efficiency of HCN initial volume fraction of HCN 800×10^{-6} , mass fraction of MgO 0.17

2.3 MgO 质量分数对 HCN 脱除效率的影响

HCN 初始体积分数为 800×10^{-6} , 反应温度 873 K, 气体流量 1 000 mL/min, 改变 MgO 质量分数 (SiO_2 量恒为 2 g), 研究 MgO 质量分数对 HCN 脱除效率的影响,具体见图 5。

实验选取 HCN 脱除效率峰值作为特征值 η_p , 根据特征值 η_p 在不同反应温度和初始质量分数条件下的差异,求取动力学参数。

文献^[9,10]的研究结果表明,HCN 的浓度变化可由下式表示:

$$dc = - \frac{293A}{Q_0 \cdot T \cdot \varepsilon} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot c^\alpha \cdot w_{\text{MgO}}^\beta \cdot ds \quad (3)$$

式中, k_0 为反应速率常数, s^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为理想气体常数, $\text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; α 为 HCN 浓度项的反应级数, 1; β 为 MgO 浓度项的反应级数, 1; s 为 t 时刻所通过料层的厚度, m, 其中, 假设刚接触料层上部处 $s=0$, ε 为料层的孔隙率, 1; A 为反应器的流通横截面积, m^2 ; Q_0 为室温下的气体流量, m^3/s ; T 为反应温度, K。

由图 5 可知,HCN 脱除效率与 w_{MgO} 呈线性关系, 随着 MgO 浓度增加, HCN 脱除效率线性升高。可见, MgO 浓度项的反应级数 β 为 1。

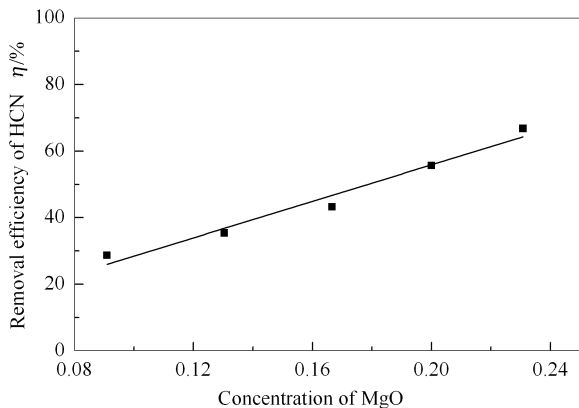


图 5 MgO 质量分数对 HCN 脱除效率的影响

Figure 5 Effect of mass fraction of MgO on removal efficiency of HCN

initial volume fraction of HCN 800×10^{-6} , temperature 873 K

2.4 HCN 初始体积分数对 HCN 脱除效率的影响

w_{MgO} 为 0.17, 反应温度 873 K, 改变 HCN 初始体积分数 (分别为 400×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 600×10^{-6} 、 700×10^{-6} 、 800×10^{-6}), 研究 HCN 初始体积分数对 HCN 脱除效率的影响, 具体见图 6。

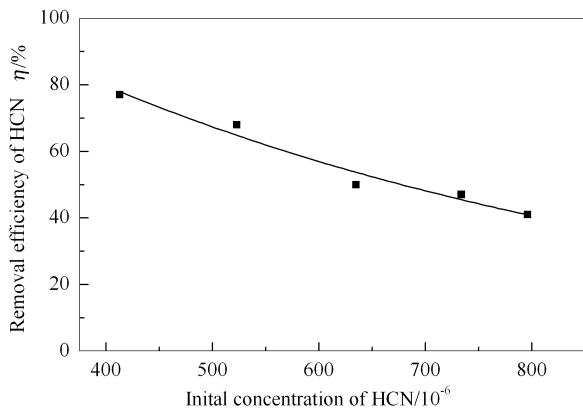


图 6 HCN 初始体积分数对 HCN 脱除效率的影响

Figure 6 Effect of initial volume fraction of HCN on removal efficiency of HCN

initial mass fraction of MgO 0.17, temperature 873 K

由图 6 可知, HCN 脱除效率随 HCN 初始体积分数增加呈负幂函数的规律下降。

将 $\beta = 1$ 带入公式(3), 进行推导^[9,10]得到:

$$(1 - \eta_p)^{1-\alpha} = \frac{293A \cdot k_0 \cdot w_{MgO} \cdot \delta \cdot \exp(-\frac{E}{RT})}{Q_0 \cdot T \cdot \varepsilon} (1 - \alpha) \cdot c^{\alpha-1} \quad (4)$$

将 α 从 0 ~ 1 取值, 当其使 $(1 - \eta_p)^{1-\alpha} = f[(1 - \alpha) \cdot c^{\alpha-1}]$ 的线性度最高时对应的 α 值即为反

应级数, 可以得出 HCN 浓度项的反应级数 α 为 0.72。

2.5 MgO 脱除 HCN 的表观活化能的

w_{MgO} 为 0.17, HCN 初始体积分数 800×10^{-6} , 气体流量 1 000 mL/min, 在不同温度下脱除 HCN。

由公式(4)可以推导得出^[10~14]:

$$\ln\{T \cdot [1 - (1 - \eta_p)^{1-\alpha}]\} = \ln \frac{293 k_0 A \cdot (1 - \alpha) \cdot w_{MgO} \cdot \delta}{Q_0 \cdot \varepsilon \cdot c^{1-\alpha}} - \frac{E}{R} \cdot (\frac{1}{T}) \quad (5)$$

由于反应过程中, 该公式右侧第一项的各参数均为常量, 故以 $\frac{1}{T}$ 为横坐标, $\ln\{T \cdot [1 - (1 - \eta_p)^{1-\alpha}]\}$ 为纵坐标作图, 对实验数据进行线性拟合, 拟合得到直线的斜率 k' 即为 $-\frac{E}{R}$, 从而可求得 MgO 与 HCN 反应的活化能 $E = -R \cdot k'$ 。

图 7 为线性拟合所得图像, 由图 7 可知, 直线斜率 k' 为 -3.87, 活化能 $E = 32.2$ kJ/mol。

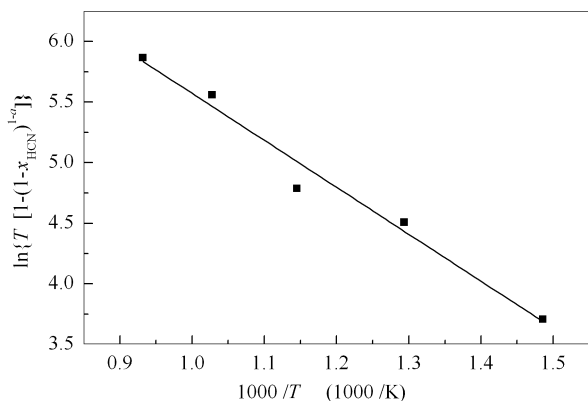


图 7 MgO 与 HCN 反应的 Arrhenius 曲线

Figure 7 Arrhenius curve of MgO reacting with HCN

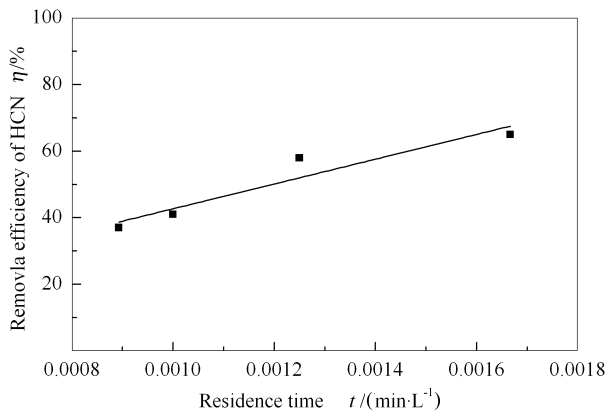


图 8 停留时间对 HCN 脱除的影响

Figure 8 Effect of residence time on removal of HCN initial volume fraction of HCN 800×10^{-6} , mass fraction of MgO 0.17, temperature 873 K

2.6 停留时间对 HCN 脱除效率的影响

通过改变两路气体流量,使 HCN 初始体积分数维持在 800×10^{-6} ,总气体流量分别为 600、800、1 000、1 140 mL/min, MgO 质量分数为 0.17,研究停留时间对 HCN 脱除效率的影响,具体见图 8。由图 8 可知,HCN 脱除效率随停留时间的延长而呈线性升高。

参考文献

- [1] 肖瑞华,白金锋. 煤化学产品工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,2003.
(XIAO Rui-hua, BAI Jin-feng. Technology of coal chemistry product[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.)
- [2] KOVEAL R J, RILEY K L, CORKERN K E. Process for removal of hydrogen cyanide from synthesis gas[P]. 1997, Simon Jay.
- [3] 张奉民,李开喜,吕春祥,吕永根,杨永岗,凌立成. 氰化氢脱除方法[J]. 新型炭材料,2003, 18(2): 151-157.
(ZHANG Feng-min, LI Kai-xi, LV Chun-xiang, LV Yong-gen, YANG Yong-gang, LIN Li-cheng. Removal methods of hydrogen cyanide [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(2): 151-157.)
- [4] 黎成勇,李克,刘建福,秦亮生,银董红. Al_2O_3 和 TiO_2 吸附氢氰酸研究[J]. 烟草科技,2005, 221(12): 24-26.
(LI Cheng-yong, LI Ke, LIU Fu-jian, QIN Liang-sheng, YIN Dong-hong. Adsorption and removal of hydrogen cyanide from cigarette smoke with Al_2O_3 and TiO_2 [J]. Tobacco Science & Technology, 2005, 221(12): 24-26.)
- [5] SACHFER S, BONN B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion: Part 2 Heterogenous reactions involving limestone[J]. Fuel, 2002, 81(13): 1641-1646.
- [6] 王聪玲,谭厚章,王学斌,徐通模,惠世恩. CaO 高温脱除氰化氢试验研究[J]. 工程热物理学报,2009, 30(13): 1977-1979.
(WANG Cong-ling, TAN Hou-zhang, WANG Xue-bin, XU Tong-mo, HUI Shi-en. Experimental investigation of the removal of HCN by CaO at high temperature[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(13): 1977-1979.)
- [7] 宁平,蒋明,王学谦,杨弘,师雁,柏杨巍. 低浓度氰化氢在浸渍活性炭上的吸附净化研究[J]. 高校化学工程学报,2010, 24(6): 1038-1045.
(NING Ping, JIANG Ming, WANG Xue-qian, YANG Hong, SHI Yan, BO Yang-wei. Adsorption of low-concentration HCN on impregnated activated carbon[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University, 2012, 24(6): 1038-1045.)
- [8] MYKOLA S, MARTIN V M, TERESA J B. Effects of surface chemistry on the reactive adsorption of hydrogen cyanide on activated carbons [J]. Carbon, 2009, 47(10): 2456-2465.
- [9] TENG H S, SUUBER E M, CALO J M. Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: The nitric oxide - carbon gasification reaction [J]. Energy Fuels, 1992, 6(4): 398-406.
- [10] LI D, GAO S, SONG W, XU G. Experimental study of NO reduction over biomass char[J]. Fuel Process Technol, 2007, 88(7): 707-715.
- [11] LI D, GAO S, XU G. NO reduction over biomass chars in the combustion process[J]. Energy Fuels, 2010, 24(1): 446-450.
- [12] GARIJO E G, JENSEN A D, GLARBORG P. Kinetic study of NO reduction over biomass char under dynamic conditions[J]. Energy Fuels, 2003, 17(6): 1429-1436.
- [13] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. Fuel, 1994, 73(9): 1398-1415.
- [14] RODRIGUEZ M J, OOMS A C, PELS J R KAPTEIJN F, MOULIJN J A. NO and N_2O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions[J]. Combust Flame, 1994, 99(3/4): 499-507.

3 结论

673 K 时, MgO 已经开始与 HCN 发生反应,当温度高于 873 K 时, HCN 中气态“N”已转化到固相产物 $MgCN_2$ 中。

HCN 脱除效率随温度、MgO 质量分数和停留时间的增加呈线性增加,但随 HCN 初始体积分数增加呈负幂函数的规律下降; MgO 与 HCN 反应的反应级数 α 为 0.72,表观活化能 E 为 32.2 kJ/mol。