

气液双相强化的湿式氧化锰 循环烟气脱硝研究

韩香莲^{1,2}, 陈学玺^{1*}

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 潍坊职业学院化学工程学院, 山东 潍坊 261041)

摘要:采用 NO_2 气体和 MnO_2 固体进行气液两相强化吸收脱硝实验。 NO_2 混入模拟烟道气中, 提高氧化度, 强化 NO 溶入吸收液中; MnO_2 混入稀硝酸中, 将吸收产物及时氧化成硝酸锰。在填料塔内进行脱硝实验, 主要考察 MnO_2 浓度、 NO_x 氧化度、反应温度、吸收液初始 pH、液气比、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对脱硝效率的影响。结果表明, 优化各工艺参数, NO_x 的脱除效率可达 82.68%; 吸收液主要成分为 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 不断累积后对脱硝率没有影响, 浓缩热分解可得到 NO_2 和 MnO_2 。

关键词: 二氧化锰; 氧化度; 氧化吸收; 填料塔; 循环脱硝

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0165-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.039

Study on cyclic denitrification of flue gas by gas-liquid biphasic enhanced wet manganese oxide method

HAN Xiang-lian^{1,2}, CHEN Xue-xi^{1*}

(1. School of Chemical Technology, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;

2. Department of Chemical Engineering, Weifang Vocational College, Weifang 261041, China)

Abstract: The gas-liquid two-phase enhanced denitrification experiments are carried out in a packed tower by using gaseous NO_2 and solid MnO_2 . NO_2 is mixed into the simulated flue gas to enhance the degree of oxidation and strengthen the dissolution of NO gas into absorption solution. MnO_2 is mixed into the dilute nitric acid to oxidize on time the absorbed products into manganese nitrate. The effects of MnO_2 concentration, oxidation degree of NO_x , reaction temperature, initial pH value of the absorption solution, ratio of liquid to gas and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ concentration on the denitrification efficiency are investigated. The results show that under the optimized process parameters, the removal efficiency of NO_x can reach 82.68% and the main component of the absorption solution is $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. The accumulation of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ has no effect on the denitrification efficiency. The NO_2 and MnO_2 can be obtained through the concentration and thermal decomposition of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, and both can be reused in denitrification of flue gas.

Key words: manganese dioxide; oxidation degree; oxidative absorption; packed tower; cyclic denitrification

燃煤烟气中一氧化氮 NO 占总氮氧化物 (NO_x) 的 90% 以上, NO 不溶于水极难被脱除, 目前国内众多的研究集中于在气相添加臭氧、二氧化氯等氧化剂, 将 NO 氧化或转化为其他易溶于水形式, 提高 NO_x 溶解度和脱除效率^[1-4]; 或在液相添加高锰酸钾、亚氯酸钠、次氯酸钠、双氧水、高价金属盐以及金属配合物等, 促使液相产物转化为硝酸盐等其他物质, 以达到较高的脱硝效率^[5-13]。无论是在气相还是液相, 都存在添加氧化剂成本高, 或引入其他杂质、副产物难以利用, 易形成二次污染等问题。湘潭大学的刘芳等^[14] 向含 NO 为主的烟气中添加 NO_2 调整氧化度来提高脱硝效率, 并提出采用氨就地催化氧化制得 NO_2 , 此方法能降低氧化剂成本, 有利于回收副产物, 但氨催化氧化制备 NO_2 会引起一系列

麻烦。软锰矿的主要成分为 MnO_2 , 在酸性溶液中具有较强的氧化性。四川大学研究软锰矿脱除烟气中 SO_2 的同时, 生产出价值可观的硫酸锰等产品, 实现了从烟气中回收硫资源和提高软锰矿综合利用的目的^[15-18]。廖兵等^[19] 提出了用软锰矿与烟气中 SO_2 、 NO_x 进行氧化还原反应, 副产硫酸锰和硝酸锰。为提高脱硝效率, 需要加入臭氧, 将 NO 氧化成 NO_2 。臭氧产生成本高, 再加上软锰矿资源有限, 无论是原料供应还是副产物出路, 难以大面积推广。

本研究提出采用热分解脱硝产物硝酸锰得到的 NO_2 气体和 MnO_2 固体^[20], 部分 NO_2 混入烟道气中, 有利于烟道气中 NO 的吸收; 其余 NO_2 用水吸收后成为稀硝酸并与 MnO_2 混和作为循环吸收液。吸收液中的 MnO_2 能及时将吸收产物亚硝酸氧化生成

收稿日期: 2017-06-28

基金项目: 山东省重点开发项目(2015GSF117010)

作者简介: 韩香莲(1982-), 女, 博士生, 研究方向为清洁化学工艺, angelhanxiang@163.com; 陈学玺(1953-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为清洁化学工艺, 通讯联系人, qdchenxuexi@163.com。

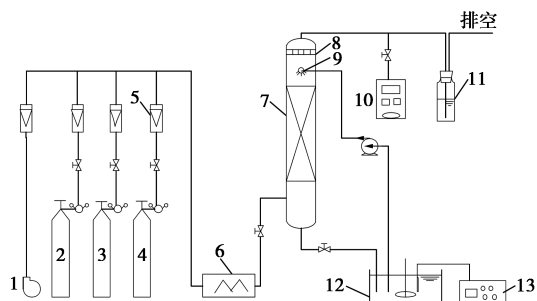
硝酸锰,这有助于提高 NO_x 的吸收效率。硝酸锰可以累积,浓缩之后循环产生 NO_2 和 MnO_2 。本文中在 MnO_2 的酸性水溶液中进行填料塔脱硝实验,通过改变 MnO_2 浓度、 NO_x 氧化度、反应温度、吸收液初始 pH、液气比等进行实验,考察各参数对脱硝效率的影响以及吸收产物组成。从提高自然资源利用率和可持续发展的角度出发,提出以氧化锰为循环工作介质的高效脱硝方法。

1 实验部分

1.1 实验原料与装置

实验中使用的试剂都为分析纯, N_2 体积分数均为 99.99%, NO 、 NO_2 为标准气体。液相吸收剂采用自制二氧化锰的酸性水溶液,其中二氧化锰通过硝酸锰热分解制得,测得二氧化锰质量分数高于 80%;通过全自动比表面积及物理微孔吸附仪测得其比表面积为 $52.9117 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径为 33.44542 nm 。

整个实验流程分为配气、反应和检测 3 个阶段,如图 1 所示。模拟烟气由空气、 N_2 、 NO 和 NO_2 混合而成,分别通过各自气体流量计调节流量,经过混合加热单元后从填料塔底部进入,在塔内与吸收液逆流接触。吸收反应系统主要由填料塔组成,填料塔为一内径 50 mm、有效气液接触高度 1 500 mm 的圆柱形有机玻璃塔,吸收液置于恒温水浴内。



1—空气泵;2— N_2 钢瓶;3— NO 钢瓶;4— NO_2 钢瓶;5—气体流量计;6—气体混合加热单元;7—填料塔;8—除沫器;9—喷嘴;10—烟气分析仪;11—尾气吸收瓶;12—恒温浆液槽;13—pH 计

图 1 实验装置与流程

1.2 分析方法

(1) 脱除效率

待系统稳定运行后,每隔 5 min 用 Kane KM950 便携式烟气分析仪对塔进出口气体成分进行检测,脱硝效率定义如下:

$$E_f(\%) = [(C_{in} - C_{out})/C_{in}] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $E_f(\%)$ 为脱硝效率; C_{in} 、 C_{out} 分别为 NO 、 NO_2 的进出口浓度, mg/m^3 。

(2) 氧化度

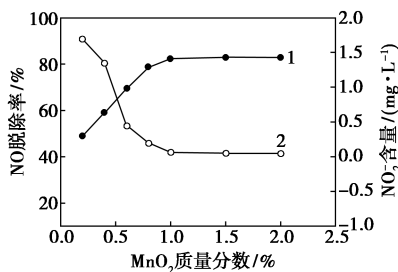
烟气中 NO_2 摩尔分数占 NO 、 NO_2 摩尔分数总和的比例,即为氮氧化物的氧化度 α ,具体表达式如下:

$$\alpha = [[\text{NO}_2]/([\text{NO}] + [\text{NO}_2])] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 含量对脱硝效果的影响

在常压、气体流量 $10 \text{ L}/\text{min}$ 、吸收液温度 35°C 、 O_2 体积分数 6%、 NO 的进口浓度 $300 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、进口烟气氧化度 $\alpha = 40\%$ 、液气比 $10 \text{ L}/\text{m}^3$ 、吸收液初始 $\text{pH} = 1$ 的条件下,考察不同 MnO_2 含量对脱硝效率的影响,稳定吸收 30 min 后,取吸收上清液测吸收液中 NO_3^- 、 NO_2^- 的含量,实验结果如图 2 所示。



1— NO 脱除率;2— NO_2^- 含量

图 2 MnO_2 质量分数对 NO_x 脱除效率的影响

由图 2 可知,在稀硝酸体系中, MnO_2 质量分数从 0 增加到 1.0%, NO 脱除效率呈上升趋势,而 NO_2^- 的含量逐渐降低。这主要是由于 MnO_2 与 HNO_2 发生氧化反应,促进 NO 的吸收^[19]。当 MnO_2 质量分数大于 1.0% 之后,脱除效率趋于平缓,这是由于 MnO_2 的存在虽然促进了液相主体的化学反应平衡,但仍然不能直接决定气液相界面上的传质速率,受气液相界面传质速率影响,脱硝效率不能继续提高。

本实验选取 MnO_2 质量分数为 1.0%,取上清液测得 NO_2^- 的含量为 $0.065 \text{ mg}/\text{L}$, NO_3^- 的含量为 $24.6 \text{ mg}/\text{L}$,吸收液中总的 NO_2^- 的含量相对于 NO_3^- 比较低,体系以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为主要成分。

2.2 NO_x 氧化度对脱硝效果的影响

在常压、气体流量 $10 \text{ L}/\text{min}$ 、吸收液温度 35°C 、 O_2 体积分数 6%、 MnO_2 质量分数 1.0%、液气比 $10 \text{ L}/\text{m}^3$ 、吸收液初始 $\text{pH} = 1$ 的条件下, NO_x 的进口浓度为 $600 \text{ mg}/\text{m}^3$,通过改变 NO_x 的氧化度,测定烟气进出塔的 NO_x 的含量,分析其吸收效率,考察氧化度变化对脱硝效率的影响,实验结果如图 3 所示。

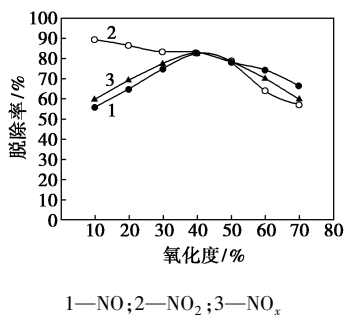


图3 氧化度对NO_x脱除效率的影响

由图3可以看出,当氧化度从10%提高到40%时,吸收液对NO的脱除效率明显上升,当氧化度约为45%,NO脱除效率开始下降;而吸收液对NO₂的脱除效率一直逐渐下降,但下降范围不大;吸收液对总的NO_x的脱除效率随着氧化度的升高先上升,在氧化度约为40%达到最大值,约为82.68%。此后开始下降。当氧化度较低时,易溶气体含量较少,NO的吸收主要依靠与氧气以及稀硝酸的氧化反应,由于这2个化学反应速度很慢,NO进入液相主体的数量不高,MnO₂的液相氧化效果不明显,导致NO_x的脱除效率不高;当NO_x氧化度达到40%左右时,NO₂含量增加,气相中产生易溶于水的N₂O₃,进入液相后与MnO₂发生氧化反应促进NO的吸收。但当NO_x氧化度较高时,除了N₂O₃,气相中NO₂含量增多,NO₂被吸收的同时还会释放出NO,故而降低NO的脱除效率。

2.3 反应温度对脱硝效果的影响

在常压、气体流量10 L/min、O₂体积分数6%、MnO₂质量分数1.0%、NO进口浓度300 mg/m³、进口烟气氧化度 $\alpha=40\%$ 、液气比10 L/m³、吸收液初始pH=1的条件下,考察不同温度对脱硝效率的影响,实验结果如图4所示。

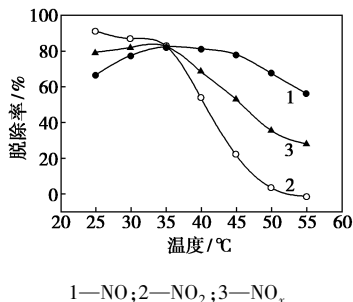


图4 反应温度对NO_x脱除效率的影响

由图4可知,在选定的温度范围内,体系内NO的出口含量随温度的升高先降低后增加,脱除效率在35°C达到最高。反应温度的升高可提高MnO₂的氧化速率,加速对亚硝酸的氧化反应,从而增大NO

脱除率。随着温度的继续升高,NO的脱除效率开始下降,这是因为升高温度亚硝酸分解速率也相应增大,释放出NO₂与NO;虽然存在MnO₂的氧化作用,但氧化还原反应速度总是要慢一些,故而降低了NO的脱除效率。但是NO₂的脱除效率随着温度的升高而降低,在酸性体系中升温,NO₂、N₂O₄吸收效率下降^[21]。体系中总的NO_x的脱除效率随着温度的提高呈先增加后下降的趋势,35°C达到最高,随着温度的继续升高,效率迅速下降。

2.4 初始pH对脱硝效果的影响

氧化锰MnO₂质量分数1.0%,在常压、气体流量10 L/min、吸收液温度35°C、O₂体积分数6%、NO进口浓度300 mg/m³、液气比10 L/m³、进口烟气氧化度 $\alpha=40\%$ 的条件下,加入稀硝酸调节pH,考察不同pH对脱硝效率的影响,实验结果如图5所示。

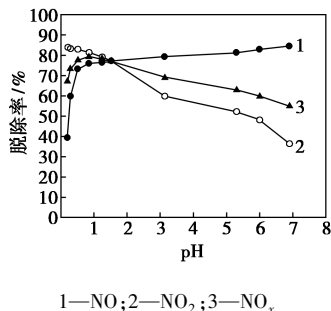


图5 pH对NO_x脱除效率的影响

由图5可以看出,烟气中NO的脱除效率随着pH的增大而减小,pH小于1时不是很明显,脱除效率在80%以上,当pH在2左右开始迅速下降,而当pH接近7的时候脱除效率降至36.5%,说明此体系对NO的吸收适合在酸性条件下进行。在酸性条件下MnO₂的氧化性会加强,可加快与亚硝酸的氧化反应;稀硝酸在氮氧化物的吸收过程中,会产生“自催化作用”,在表观上可以看作一氧化氮的氧化剂,使一氧化氮在水溶液中被硝酸氧化为亚硝酸,促进NO的吸收^[22]。但是在酸性条件下不利于NO₂的吸收,pH较低时NO₂吸收效率相对较低,随着pH的增大NO₂吸收效率不断提高。

通过实验可以看出吸收液对NO_x的脱除效率随pH的升高先增大后减小,在本实验设定的范围内pH为1左右脱除效率较高。

2.5 液气比对脱硝效果的影响

在常压、气体流量10 L/min、吸收液温度35°C、O₂体积分数6%、MnO₂质量分数1.0%、NO的进口浓度300 mg/m³、进口烟气氧化度 $\alpha=40\%$,吸收液

初始 pH=1 的条件下,通过调节液体的流量考察吸收液在不同液气比下的脱硝效率,实验结果如图 6 所示。

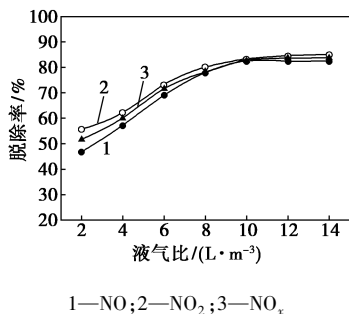


图 6 液气比对 NO_x 脱除效率的影响

由图 6 可以看出随着液气比的增大,NO_x 的脱除效率不断增大。因为吸收液流量增加,填料塔持液量增大,液膜厚度增加,加快了气体从气相到液相的转移,从而使吸收效率显著提高。当液气比超过 10 之后,脱硝效率增加很少,考虑到设备和能耗,合适的液气比为 10 左右。

2.6 Mn(NO₃)₂ 含量对脱硝效果的影响

常压条件下,气体流量为 10 L/min、吸收液温度为 35℃、O₂ 体积分数为 6%、MnO₂ 质量分数为 1.0%、NO 的进口浓度为 300 mg/m³、进口烟气氧化度 α=40%、液气比为 10 L/m³、吸收液初始 pH=1 的条件下,向吸收液中逐渐加入 Mn(NO₃)₂,测定烟气进出口组成,实验结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着吸收液中 Mn(NO₃)₂ 浓度的不断累积,NO_x 的脱除效率总体上基本没有变化。由 2.1 可知,吸收反应后溶液中 NO₂⁻ 的含量非常低,溶液中主要是 NO₃⁻ 离子,说明溶液中的 NO₂⁻ 能及时地被 MnO₂ 氧化为 NO₃⁻,加入一定量的 Mn(NO₃)₂ 不会对 NO_x 的氧化吸收形成影响,因此,此体系在一定浓度的 Mn(NO₃)₂ 溶液中,脱硝效率不受影响。

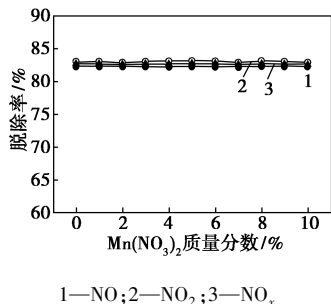


图 7 Mn(NO₃)₂ 含量对 NO_x 脱除效率的影响

3 结论

采用 NO₂ 气体和 MnO₂ 固体,分别进行气液两

相强化吸收脱硝实验,结论如下。

(1)脱硝率随二氧化锰质量分数的增加先增加后趋于平缓;吸收液中 NO₂⁻ 的含量随着二氧化锰的增加逐渐降低。二氧化锰质量分数为 1.0% 时,稳定吸收 30 min 后,吸收液中 NO₂⁻ 的含量为 0.065 mg/L,NO₃⁻ 的含量为 24.6 mg/L,体系以 Mn(NO₃)₂ 为主要成分。

(2)脱硝率随着氧化度的提高呈先增加后下降的趋势,在氧化度为 40% 左右达到最大值。

(3)在气体流量为 10 L/min、O₂ 体积分数为 6%、液气比为 10 L/m³、温度为 35℃、进口烟气氧化度 α=40%、NO 进口浓度为 300 mg/m³ 时,使用质量分数 1.0% 的 MnO₂ 酸性水溶液作为吸收剂,脱硝效率达 82.68%。

(4)脱硝产物 Mn(NO₃)₂ 可以在吸收液中不断累积而不影响脱硝效率,这为循环利用脱硝产物、强化脱硝过程奠定了基础。

参考文献

- [1] Guo S, Lv L, Zhang J, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x with ammonia combined with gas-phase oxidation of NO using ozone [J]. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2014, 21(00): 29-29.
- [2] Sun C, Zhao N, Wang H, et al. Simultaneous absorption of NO_x and SO₂ using magnesia slurry combined with ozone oxidation [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(5): 150512182028002.
- [3] 杨业,徐超群,朱燕群,等.臭氧氧化结合硫代硫酸钠溶液喷淋同时脱硫脱硝[J].化工学报,2016,5(5):2041-2047.
- [4] 谢珊,李新杰,高宏亮,等.ClO₂ 溶液去除烟气中 NO 的效果及工程应用[J].化工环保,2016,36(1):84-89.
- [5] 杨一理.尿素与氧化剂复合吸收液同时脱硫脱硝试验研究[D].杭州:浙江工业大学,2013.
- [6] Fang P, Cen C P, Wang X M, et al. Simultaneous removal of SO₂, NO and Hg⁰, by wet scrubbing using urea⁺ KMnO₄ solution [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106(2): 645-653.
- [7] 王静雅,张涛.湿法脱硝串并联工艺的研究[J].智能城市,2016,(7):290-291.
- [8] Zhao Y, Hao R, Qi M. Integrative process of preoxidation and absorption for simultaneous removal of SO₂, NO and Hg⁰ [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 159-167.
- [9] Yang S L, Han Z T, Dong J M, et al. UV-Enhanced NaClO oxidation of nitric oxide from simulated flue gas [J]. Journal of Chemistry, 2016, 2016(2): 1-8.
- [10] Liu Y, Wang Q, Yin Y, et al. Advanced oxidation removal of NO and SO₂ from flue gas by using ultraviolet/H₂O₂/NaOH process [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2014, 92(10): 1907-1914.

多年的应用、选择,其中的 R8 法和 R11 法由于具有许多优势和特点,因此,在我国采用得比较多。

1.1 R8 法

R8 法采用 CH₃OH 作还原剂,通常称为甲醇法。R8 法(单容器法 SVP)工艺较为先进^[6],被称为目前国际上主流的先进路线,在纸浆漂白中应用较多。根据此反应情况看,结果是各不相同的(见表 1)^[7]。

表 1 CH₃OH 法主、副反应产物对比

反应形式	生成 ClO ₂ 量/ (kg·kg ⁻¹)	生成 Cl ₂ 量/ (kg·kg ⁻¹)	R 值*
主反应	0.63	0	—
副反应(酸度低时)	0.32	0.17	1.96
副反应(含 NaCl 过高)	0.63	0.33	2.02

注:R*为摩尔比,即 R=ClO₂/Cl₂。

从表 1 中可以看出,CH₃OH 法在制备过程中指标控制的好坏,反应结果是不同的,若产生了氯气,势必会影响到产品纯度^[8]。由于存在着这些问题,甲醇法主要还是多用于纸浆漂白用等工业型装置上^[9],发生器几乎不采用该方法。

1.2 R11 法

采用 H₂O₂ 作还原剂,通常称为 H₂O₂ 法(或双氧水法)。根据此反应情况看,结果基本上是一样的(见表 2)^[8]。

表 2 H₂O₂ 法主、副反应产物对比

反应形式	主反应	副反应①	副反应②
气相反应产物	ClO ₂ 、O ₂	ClO ₂ 、O ₂	ClO ₂ 、O ₂

从表 2 中可以明显看出,不管控制到何种条件

(不同酸度),主反应和副反应都无氯气产生,始终保持高纯度气体状态。因此,可从根本上保证产品的纯度,是制备高纯度 ClO₂ 的最佳方法^[10]。

1.3 其他方法

上述 2 种方法都是国际上 R 法系列(或 SVP 法系列)较成熟的工艺方法,近年来,随着高纯制备技术的不断研究,国内有的公司也先后研发过蔗糖法或尿素法等新方法,并随之也研制出了蔗糖法高纯发生器。但是,因单独使用蔗糖,基础转化率比较低,对金属材料的反应器腐蚀也较重,故应用得都比较少。

2 高纯制备方法问题分析

制备高纯 ClO₂ 的工艺方法很多,但是,无论是国内、国外工艺,无论是哪一种制备方法,基本反应原理都是一致的,都是建立在强酸性溶液中,以不同的还原剂对氯酸钠(盐)进行氧化还原反应,生成 ClO₂ 的,只是工艺、设备不同罢了^[11]。

上述 2 种方法都是目前国内应用比较普遍的方法,也得到了客户们的普遍认可,一直在市场上发挥着作用。在长期应用中,发现目前化学法高纯 ClO₂ 制备工艺方法有一个共性,就是酸度要求高(比混合 ClO₂ 酸度高),并采用的都是硫酸,只是针对不同的方法,主反应的酸度要求有所不同。这种情况对于反应过程是非常有利的,尤其是对产品的纯度。但是,应用在发生器中却暴露出另外一面问题。因发生器在实际应用中与工业型发生装置不一样^[9],反应所产生的 ClO₂ 气体与反应后的残液一般是不进行气液分离的,基本上都是一同投加到被处理水

(上接第 168 页)

[11] Zhu Haisong, Mao Yanpeng, Yang Xiaojuan, et al. Simultaneous absorption of NO and SO₂ into Fe II-EDTA solution coupled with the Fe II-EDTA regeneration catalyzed by activated carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(1): 1-6.

[12] Zhao Y, Hao R L, Guo Q, et al. Simultaneous removal of SO₂, and NO by a vaporized enhanced-fenton reagent[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 137: 8-15.

[13] 杨加强, 梅毅, 王驰, 等. 湿法烟气脱硝技术现状及发展[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 695-704.

[14] 刘芳, 高放, 张俊丰, 等. 配 NO₂ 调节 NO_x 氧化度双循环一塔硫硝同脱研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(5): 422-426.

[15] 孙世利. 软锰矿烟气脱硝资源化研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.

[16] 孙峻, 苏仕军, 丁桑岚, 等. 软锰矿浆烟气脱硝资源化利用新工艺[J]. 环境工程, 2007, 25(4): 49-52.

[17] 孙维义, 苏仕军, 丁桑岚, 等. 烟气氧硫比对软锰矿浆烟气脱硝体系浸锰过程及脱硝产物的影响[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(1): 143-148.

[18] 胡晓龙, 孙维义, 丁桑岚, 等. 用软锰矿浆烟气脱硝吸收液制备锰酸锂新工艺[J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 217-220.

[19] 廖兵, 伍碧, 孙维义, 等. 软锰矿浆烟气同步脱硝脱硝资源化利用新工艺[J]. 环境工程, 2013, 31(2): 57-61.

[20] 梅光贵. 中国锰业技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011: 453-454.

[21] Lefers J B, Berg P J V D. Absorption of NO₂/N₂O₄, into diluted and concentrated nitric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 1982, 23(2): 211-221.

[22] Pradhan M P, Suchak N J, Walse P R, et al. Multicomponent gas absorption with multiple reactions; Modelling and simulation of NO_x, absorption in nitric acid manufacture [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(24): 4569-4591. ■