

氧化度对超重力场净化硝烟效率的影响

袁志国,刘有智,焦伟洲,祁贵生

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心,山西太原030051)

摘要:针对两级旋转填料床强化吸收 NO_x 过程中存在第二级效率低的问题,在两级间设立氧化塔,考察硝烟中 NO_x 的脱除率随氧化度、超重力因子、喷淋密度、气速的影响规律。实验结果表明: NO_x 浓度越高,达到较高氧化度的时间越短; NO_x 浓度较低时,氧化度达到 50% 的氧化时间比较短,但要达到 90% 则需要较长氧化时间;不同超重力因子、喷淋密度、气速等条件下其脱除率均随氧化度的增加而增加;在较高 NO_x 浓度和氧化度下,脱除率高于常规吸收平衡值的 5%。

关键词: NO_x; 旋转填料床; 吸收; 超重力

中图分类号: Tb028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0079-04

Effect of oxidation ratio on removal efficiency of nitrogen oxides in high gravity field

YUAN Zhi-guo, LIU You-zhi, JIAO Wei-zhou, QI Gui-sheng

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Considering low efficiency problem existed in a second stage NO_x absorption enhancement process of the two-stage rotating packed bed (RPB), the effects of oxidation ratios, high gravity factors, spraying density and gas velocity on removal efficiency were investigated. The results show that: higher concentration NO_x, shorter the time needed to achieve a higher degree of oxidation, the oxidation degree reaches 50% much quickly when NO_x concentration is low, while 90% degree requires longer oxidation time, the removal efficiency increases with the increase of oxidation degrees under different high gravity factors, spray density, gas velocity and other conditions. Besides, at higher concentrations of NO_x and oxidation degree, the removal efficiency is higher than conventional absorption equilibrium value of 5%.

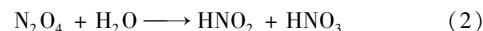
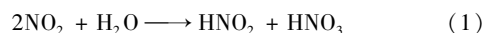
Key words: NO_x; rotating packed bed; absorption; high gravity

火炸药、氮肥、催化剂制备、有机化工等行业涉及硝酸生产或硝化反应的化工过程,均排放高浓度 NO_x 废气,俗称“硝烟”,亦称“黄龙”,具有浓度高(一般在 10 000 ~ 200 000 mg/m³)、气量小、间歇排放和扩散面大的特点^[1-2]。目前,硝烟的治理主要以稀硝酸或碱液等为吸收液在填料塔或板式塔中湿法吸收脱除^[3-5],为达到一定的脱除率通常采用多塔串联吸收治理,但仍难达到新环保标准(质量浓度低于 240 mg/m³)。课题组曾报道超重力法处理高浓度 NO_x 的研究^[6-9],具有处理效率高,投资和成本费用低等优势,但在两级净化硝烟过程还存在第二级效率较低的问题。为此,笔者建立了超重力吸收+缓冲氧化+超重力吸收的净化工艺,重点研究了氧化度对其脱除率的影响,为工业化的推广应用提供支持,关于此方面未见相关报道。

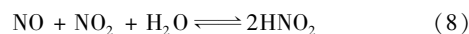
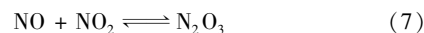
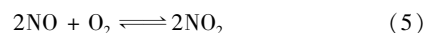
1 吸收-氧化过程的机理

据文献[3]报道,硝烟废气主要含有 NO、NO₂、

N₂O₃、N₂O₄、N₂ 和 O₂ 等混合物。该实验是在某企业硝化过程产生的硝烟废气处理车间的侧线进行的,在处理前,硝烟主要以 NO₂、N₂O₃、N₂O₄ 等形式存在,经过一级旋转填料床被稀硝酸吸收后,则 NO_x 主要以 NO 形式存在,经过氧化器将 2 价氮氧化为 4 价氮,再经第二级旋转填料床用稀硝酸强化吸收。结合文献[10-12],旋转填料床中稀硝酸吸收 NO_x 的过程主要是水吸收反应过程,主要反应如下:



在第一级吸收后,未加除雾器,气相中含有大量水气,则气相经过氧化器的主要反应有:



收稿日期:2011-05-26

基金项目:山西省科技攻关项目资助项目(20090321113);山西省青年科技研究基金资助项目(2007021012)

作者简介:袁志国(1978-),男,博士生,讲师,从事化工过程强化技术研究,ncityzg@163.com;刘有智(1958-),男,教授,博士生导师,长期从事超重力技术理论及应用研究,通讯联系人,0351-3921986,liuyz@nuc.edu.cn。

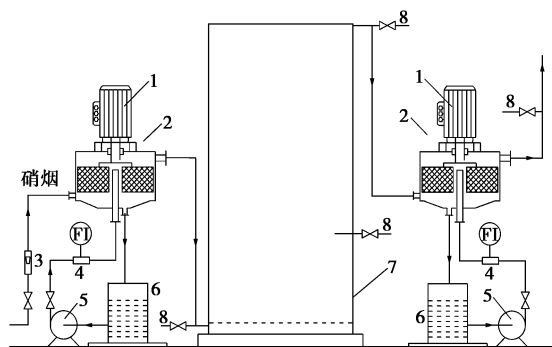
文献[12]认为上述反应(1)~(4)属于快速反应,在超重力场中被强化吸收,瞬间被脱除。而在气相中的反应(5)是一个很慢的过程,尤其是在较低浓度下极慢,因此探索氧化时间对氧化度的影响规律将有助于氧化器的设计。

2 实验部分

2.1 实验装置及流程

实验采用错流旋转填料床,内装不锈钢丝网填料,孔隙率为 96.2%,转子外径 280 mm,内径 80 mm,填料层轴向高度 300 mm,其结构示意图见文献[6]。氧化塔高 3 m,直径为 0.8 m,内设气体入口分布器。

实验流程如图 1 所示。稀硝酸由磁力泵经电磁流量计计量送入旋转填料床内,经液体分布器喷向填料内侧,在超重力作用下径向穿过填料,被高速旋转的填料切割与撕裂成微小的液膜、液丝和液雾。硝烟经计量后从旋转填料床下方进入,轴向通过填料层,与液体在填料中错流接触而被吸收后,经氧化塔氧化再进入第二级旋转填料床强化吸收后排空。液体由出口流出进入稀硝酸循环罐循环。



1—变频电机;2—旋转填料床;3—气体流量计;4—电磁流量计;
5—磁力泵;6—循环罐;7—氧化塔;8—取样的口

图 1 两级旋转填料床强化吸收
NO_x + 氧化实验流程

2.2 检测方法

气体检测采用英国 KANE 产品 KM9106 型烟气分析仪检测,因仪器测量范围远小于实验中 NO_x 浓度,因而将采集的气体进行稀释再测试 NO、NO₂ 和 NO_x 的浓度,与中和滴定的方法^[13]测定的 NO_x 总浓度进行了对比,结果差别不大。采集方法参照 GB/T 13906—1992《空气质量-氮氧化物的测定》的气体采集方式,稀释的方法参见文献[14]。

NO_x 的脱除率计算公式:

$$\eta = (c_{in} - c_{out}) / c_{in} \times 100\% \quad (10)$$

式(10)中, c_{in} 、 c_{out} 分别为第二级旋转填料床入口、出口 NO_x 浓度(10^{-6})。

根据 NO_x 氧化度的定义,可表示为:

$$Do = c_{NO_2} / c_{NO_x} \quad (11)$$

式(11)中, c_{NO_2} 、 c_{NO_x} 分别为氧化罐入口、出口 NO₂ 浓度(10^{-6})。

2.3 实验条件

气速取 0.08 ~ 0.50 m³/h,喷淋密度取 4.2 ~ 33.5 m³/(m²·h),超重力因子 β 取 10 ~ 150,NO_x 浓度为 20 ~ 240 g/m³(以 NO₂ 计),氧化罐压力为 -5 kPa(表压),操作温度为室温。

3 结果与讨论

3.1 氧化时间及 NO_x 浓度对氧化度的影响

硝烟经过氧化塔的氧化过程可近似为平推流反应,因而可通过改变硝烟气量,来控制氧化时间(即停留时间),从而测试氧化度随氧化时间的关系。NO_x 氧化度和浓度及氧化时间的关系如图 2(a)所示。由图可以看到,在达到氧化度 0.5 所需要的氧化时间比较短,但是氧化度从 50% 增至 90%,则需要很长的氧化时间;尤其是在较低 NO_x 质量浓度下,即当 NO_x 质量浓度低于 40 g/m³ 时,氧化度达到 0.9 需要很长的氧化时间;随着 NO_x 质量浓度的降

(上接第 78 页)

- [16] APHA. Standard method for the examination of water and wastewater [M]. Washington DC: 19th ed. American Public Health Association, 1995.
- [17] Glockner F O, Amann R, Alfreider A, *et al.* An in situ hybridization protocol for detection and identification of planktonic bacteria [J]. Syst Appl Microbiol, 1996, 19(3): 403-406.
- [18] Schmid M C, Maas B, Dapena A, *et al.* Biomarkers for in situ detection of anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) bacteria [J]. Appl Environ Microbiol, 2005, 71(4): 1677-1684.
- [19] Amann R I, Krumholz L, Stahl D A. Fluorescent-oligonucleotide

probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology [J]. J Bacteriol, 1990, 172(2): 762-770.

- [20] Daims H, Bruhl A, Amann R, *et al.* The domainspecific probe EUB338 is insufficient for the detection of all Bacteria; development and evaluation of a more comprehensive probe set [J]. Syst Appl Microbiol, 1999, 22(3): 434-444.
- [21] Li X R, Du B, Fu H X, *et al.* The bacteria diversity in an anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) reactor community [J]. Syst Appl Microbiol, 2009, 32(4): 278-289. ■

低,达到相同氧化度所需的氧化时间越来越长;氧化度达到0.9时,其氧化时间随质量浓度的关系近似为乘幂关系,如图2(b)所示。

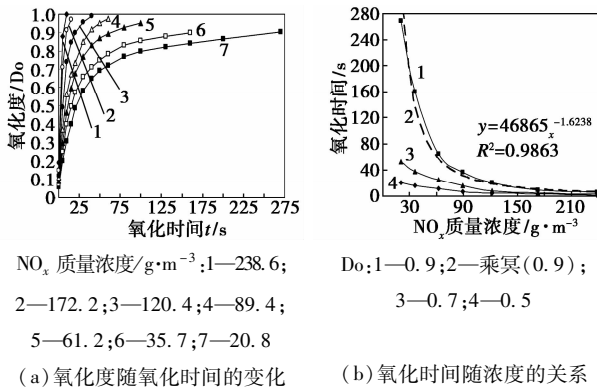


图2 氧化时间和 NO_x 质量浓度对氧化度影响

3.2 氧化度对 NO_x 脱除率的影响

从吸收机理知,提高 NO_x 氧化度,有助于提高稀硝酸在旋转填料床中对 NO_x 的脱除率。为此,在温度 17℃,NO_x 质量浓度 90 g/m³ 的条件下,实验考察了氧化度和操作条件对 NO_x 脱除率的影响规律。

3.2.1 超重力因子对 NO_x 脱除率的影响

在喷淋密度为 16.8 m³/(m²·h),气速为 0.17 m/s 下,考察了不同氧化度和超重力因子对 NO_x 脱除率的影响规律,如图 3 所示。当氧化度分别为 0.34、0.49、0.72 和 0.91 时,脱除率随超重力因子的变化趋势基本相同,当超重力因子小于 90 时,脱除率随超重力因子增加而增加,这是因为随着超重力因子的增加,液体被撕裂成更加微小的液膜、液丝和液雾,分散得更加均匀,表面更新加快,有利于传质过程。当超重力因子高于 90 时,脱除率随超重力因子增加不太明显,这由于超重力因子进一步增大使液体停留时间太短,气液接触时间迅速缩短,不利于传质所致。

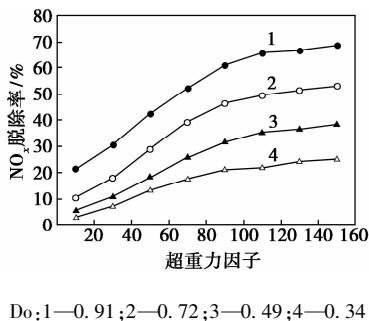


图3 氧化度和超重力因子对脱除率的影响

在氧化度为 0.91,超重力因子高于 90 时,脱除

率高于平衡吸收的极限 60.7%,这可能是由于在较高的 NO_x 浓度和氧化度的条件下,NO_x 主要以 NO₂、N₂O₃ 和 N₂O₄ 形式存在,N₂O₃ 和 N₂O₄ 与水反应速率快,此时旋转填料床中是以 N₂O₃ 和 N₂O₄ 形式吸收为主。同时,旋转填料床强化氧向液相转移,液相氧浓度增加,部分 HNO₂ 在液相中发生氧化反应,生成相对稳定的 HNO₃,因此适当提高超重力因子有助于 NO_x 脱除率的增加。

3.2.2 喷淋密度对 NO_x 脱除率的影响

在超重力因子为 90,气速为 0.17 m/s 下,考察了不同氧化度下和喷淋密度对 NO_x 脱除率的影响,如图 4 所示。当氧化度分别为 0.34、0.49、0.72 和 0.91 时,脱除率随喷淋密度的变化趋势基本相同。当喷淋密度小于 16.8 m³/(m²·h)时,脱除率随喷淋密度的增加快速提高,尤其是在较高氧化度下,提高得更多。这是因为随着喷淋密度的增加,填料表面的润湿率不断增加,液体微元的流速、表面更新速率得到提高,强化了气液间的传质;随着喷淋密度的进一步增加,脱除率增加缓慢,这是由于喷淋密度过大,导致填料空隙减小,气-液接触面积缩小,削减了强化作用。

在氧化度为 0.91,喷淋密度大于 25 m³/(m²·h)时,脱除率稍高于平衡吸收的极限 60.7%,这是由于在较大喷淋密度的条件下,液体停留时间极短,液体相中的 HNO₂ 还未分解就离开了旋转填料床,从而气相中 NO_x 得到更好的脱除,但这会在液体循环罐中分解出来,因而需要在吸收液中添加其他试剂抑制其分解。

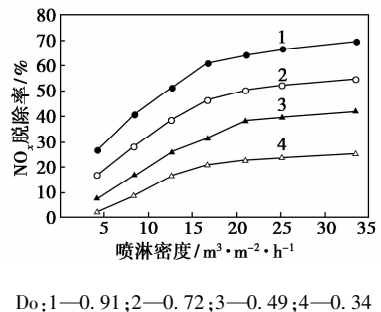
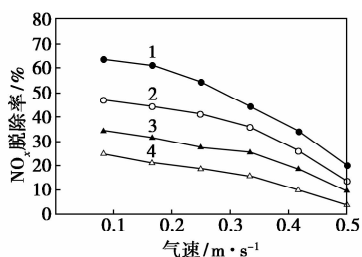


图4 氧化度和喷淋密度对脱除率的影响

3.2.3 气速对 NO_x 脱除率的影响

在超重力因子为 90,喷淋密度为 16.8 m³/(m²·h) 下,考察了不同氧化度和气速对 NO_x 脱除率的影响,如图 5 所示。当氧化度分别为 0.34、0.49、0.72 和 0.91 时,脱除率随气速的变化趋势基本相同。当

气速小于 0.25 m/s 时,脱除率随气速的增加下降缓慢,气速越低,脱除率越高,这是因为气速较低时,气体在旋转填料床停留时间较长,吸收的同时氧化再吸收所致,尤其是在较低氧化度下,而较高氧化度下脱除率降低较快。因此,对于高氧化度的硝烟可适当降低气速,而对于低氧化度则可适当提高气速,即增加处理气量。



Do:1—0.91;2—0.72;3—0.49;4—0.34

图 5 氧化度和气速对脱除率的影响

4 结论

实验结果表明:达到相同氧化度时,NO_x 浓度对氧化时间影响最大;达到较高氧化时,氧化时间与浓度的关系近似为乘幂关系。随着氧化度增大,氮氧化物脱除率均随之增加。脱除率随超重力因子和喷淋密度的增大而增加,随空床气速的增加而减小;超重力法净化高浓度 NO_x 和较高氧化度的硝烟,可能突破常规平衡吸收的极限,脱除率超过平衡极限 5%。

参考文献

- [1] 杨坤红,陈军辉. 中国 NO_x 控制制度研究[J]. 上海环境科学, 2004,23(4):175-176.
- [2] 王军,曾庆福,陈磊,等. 间歇式高浓度氮氧化物废气的治理技术[J]. 武汉科技学院学报,2003,16(5):26-31.
- [3] de Paiva J L, Kachan G C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43:941-948.
- [4] 于景阳,韩莉果,张卫江,等. 规整填料塔吸收 NO_x 过程的模拟和实验[J]. 天津大学学报,2005,38(9):780-785.
- [5] 任晓莉,张雪梅,张卫江,等. 碱液脱除工艺尾气中 NO_x 的研究[J]. 天津大学学报,2006,39(5):597-600.
- [6] 李鹏,刘有智,李裕,等. 超重力技术治理火炸药行业氮氧化物的初步研究[J]. 环境污染与防治,2007,29(7):545-547.
- [7] 刘有智,李鹏,李裕,等. 超重力法处理高浓度氮氧化物废气中试研究[J]. 化工进展,2007,26(7):1058-1061.
- [8] 李鹏,刘有智,李裕,等. 用旋转填料床治理火炸药的氮氧化物尾气[J]. 火炸药学报,2007,30(1):67-70.
- [9] 刘有智,李裕,袁志国,等. 含高浓度氮氧化物废气的净化工艺及设备:中国,200610012414.1[P]. 2006-02-17.
- [10] 顾永祥,谭天恩. 氢氧化钠水溶液吸收氧化氮物质-反应过程[J]. 高校化学工程学报,1990,4(2):157-167.
- [11] Hirokazu Tsukahara, Takanobu Ishida, Mitsufumi Mayumi. Gas-Phase oxidation of nitric oxide; Chemical kinetics and rate constant [J]. Biology and Chemistry, 1999,3(3):191-198.
- [12] CARBERRY J. Some remarks on chemical equilibrium and kinetics in the nitrogen dioxide water system[J]. Chem Eng Sci, 1958(9): 1891-1896.
- [13] 乔军师. 空气氧化与液相吸收实验研究[D]. 天津:天津大学, 2005. ■

塞拉尼斯 VAE 产能扩大一倍以满足全球不断增长的需求

全球领先的化工技术与特种材料公司、聚合物乳液领域的全球领导者塞拉尼斯 2011 年 6 月 24 日宣布启动其位于南京一体化化工基地的醋酸乙酯/乙烯共聚物乳液 (VAE) 二期工厂,通过扩建,工厂的产能扩大了一倍。扩建后的工厂采用塞拉尼斯领先的 VAE 技术,已于 2011 年第二季度投入生产,以满足全球不断增长的对乙烯乳液创新解决方案的需求。

乙烯基乳液解决方案覆盖广泛的终端应用,包括采用塞拉尼斯 EcoVAE™ 乳液配制的低 VOC (挥发性有机化合物)、低气味油漆和涂料,特种粘合剂和建筑材料等。

塞拉尼斯全球乳液业务总经理 Phillip McDivitt 表示:“此次的区域扩张展现了塞拉尼斯所具有的能力和愿景,作为乳液领域的全球领军企业,塞拉尼斯在新兴市场积极利用地区资源,持续推动创新,提升技术以满足我们客户的商业需求。”

塞拉尼斯南京一体化化工基地于 2007 年 9 月正式竣工开业。该基地坐落于南京化学工业园区内,享有世界级的规模,生产装置包括醋酸、醋酸乙酯单体、醋酐、醋酸乙酯-乙烯共聚乳液、超高分子量聚乙烯和长纤维增强热塑性塑料等。(王逸祁)