

工业废气中氮氧化物的治理研究

任晓莉^{1,2} 张卫江² 杨宝强¹ 张雪梅²

(1. 太原工业学院环境工程系, 太原 030008;

2. 天津大学化学工程研究所, 天津 300072)

摘要 对碱液吸收和活性炭吸附两级联合治理氮氧化物废气进行了实验研究, 结果表明: 对于氮氧化物进口浓度为 7000 ~ 10 000 mg/m³ 的氮氧化物废气, 氮氧化物的平均脱除率可以达到 99%, 出口浓度低于 99 mg/m³; 还进行了以硝酸溶液、双氧水溶液和高锰酸钾溶液为氧化剂湿法氧化碱吸收的实验研究, 结果显示 3 种氧化剂都能显著提高氮氧化物的脱除率, 其中以高锰酸钾溶液作氧化剂的脱除效果最好, 其次是双氧水溶液。

关键词 氮氧化物 治理 碱液 活性炭 氧化剂

中图分类号 X511 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)06-0087-04

Removal of nitrogen oxides from exhaust gases

Ren Xiaoli^{1,2} Zhang Weijiang² Yang Baoqiang¹ Zhang Xuemei²

(1. Department of Environmental Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008;

2. Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract This paper deals with removal of nitrogen oxides from exhaust gases. Integrated technique of alkaline solutions absorption with active carbon absorption was studied in packed column. The results showed that when the inlet concentration of nitrogen oxides was 7000 ~ 10 000 mg/m³, the removal rate of NO_x reached to 99%, the outlet concentration of nitrogen oxides was under 99 mg/m³. In addition, taking HNO₃, H₂O₂ and KMnO₄ as oxidants, the method of oxidation-alkaline solutions absorption were investigated. The results showed that the removal rate of NO_x increased remarkably by using oxidants, and KMnO₄ was the best of the three oxidants, H₂O₂ was next to KMnO₄.

Key words nitrogen oxides; removal; alkaline; active carbon; oxidants

氮氧化物废气是一种重要的大气污染源, 不仅对人体和动物的肺脏、心脏等器官具有强烈的致毒作用, 而且还可以形成酸雾、酸雨和光化学烟雾、破坏臭氧层, 给生态环境和人类生产、生活带来极大危害, 所以含 NO_x 废气治理已经成为环境保护的重要组成部分, 也是工业投产运行的首要条件。氮氧化物的处理方法有还原法^[1]、等离子体活化法^[2]、生化法^[3]、吸附法^[4]和液体吸收法^[5]等。在以上处理方法中, 由于碱液吸收法能将氮氧化物回收为亚硝酸盐或硝酸盐产品, 有一定的经济效益, 而且工艺流程和设备也比较简单, 技术路线成熟, 所以广泛应用于工业废气中氮氧化物的治理。但该法的主要缺点是技术水平不高, 吸收后尾气浓度依然很高, 为了解决这一问题, 本文作者进行了碱液吸收和活性炭吸附两级联合治理氮氧化物废气的实验研究, 并以硝酸溶液、双氧水溶液和高锰酸钾溶液为氧化剂进行了湿法氧化碱吸收法治理氮氧化物废气的实验研

究, 研究结果对于指导工业生产具有极大的参考价值。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。由空气、N₂ 和 NO 气体配制成含有一定质量浓度的含 NO_x 混合气体, 从塔底进入填料塔, 吸收液通过循环泵由填料塔上部经喷淋装置喷淋入塔, 流经填料表面与含 NO_x 混合气体进行逆向反应吸收后, 由塔下部排出进入储液槽, 经过吸收治理净化后的尾气由塔顶排出, 吸收液的温度通过恒温水浴来调节和维持。

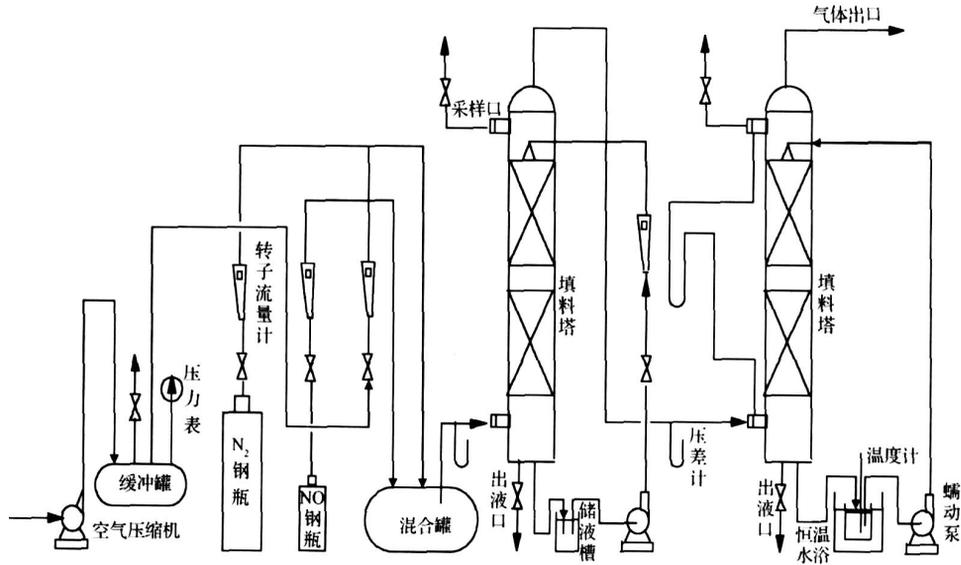


图 1 实验装置图

Fig 1 Experimental setup

1.2 分析仪器与方法

分析仪器为 W F Z U V - 2100 型紫外可见分光光度计, 波长范围: 200 ~ 1000 nm, 波长精度: ± 2.0 nm, 样品分析波长: 543 nm。样品采用盐酸萘乙二胺比色分析法^[6]进行分析。以标准溶液色标 (NO_2^- 浓度分别为 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标, 以对应的吸光度为纵坐标绘制的标准曲线回归方程为:

$$y = 0.9451x + 0.0054$$

线性相关系数为:

$$R^2 = 0.9998$$

1.3 原料和试剂

原料: 对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺、冰乙酸、亚硝酸钠、高锰酸钾、硝酸、双氧水、氢氧化钠、活性炭、一氧化氮和氮气。

(1) 采样吸收液

将 5 g 对氨基苯磺酸放于 200 mL 热水中, 冷却后移入 1000 mL 棕色容量瓶中, 加入 50 mL 冰乙酸和 0.05 g 盐酸萘乙二胺, 用水定容, 若溶液呈现粉红色, 应弃之重配。使用时, 以 4 份上述溶液和 1 份水的比例稀释, 作为采样用吸收液。吸收液的吸光度值均应不大于 0.005。

(2) 亚硝酸钠标准工作液

准确称取粒状亚硝酸钠 0.3750 g (称准至 0.1 mg, 预先干燥 24 h 以上), 溶于水, 并移入 1000 mL 容量瓶, 用水定容。使用时, 用水准确稀释成 2.5

$\mu\text{g}/\text{mL}$ 的亚硝酸钠标准溶液。

以上用水全部采用去离子水。

(3) 吸收液

氢氧化钠溶液, 双氧水溶液, 高锰酸钾溶液。

2 结果与讨论

本实验主要进行了 NaOH 溶液吸收和活性炭吸附两级联合法和湿法氧化碱吸收法脱除氮氧化物的实验研究。脱除率即吸收塔对氮氧化物的平均净化效率, 以 η 表示:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_2}{C_1} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 —吸收塔入口气体中 NO_x 的浓度, mg/m^3 ;

C_2 —吸收塔出口气体中 NO_x 的浓度, mg/m^3 。

2.1 NaOH 溶液和活性炭脱除氮氧化物

NaOH 溶液可以和氮氧化物按照方程式 (2) 和 (3) 进行反应生成硝酸钠和亚硝酸钠:



活性炭由于对氮氧化物具有较高的吸附作用, 从而可以脱除废气中的氮氧化物, 吸附后的活性炭可以通过变温解吸后重复使用, 脱附出来的浓度较高的氮氧化物可以氧化后重新送入碱液吸收塔进行吸收。

本实验考察了 NaOH 溶液和活性炭吸附两级脱除氮氧化物的脱除效果。

实验操作条件如下:载气用空气,流量 $Q_{\text{空气}} = 0.16 \text{ m}^3/\text{h}$,温度 $t = 29$,进口压力 $P = 3 \times 10^3 \text{ kPa}$, NaOH 溶液吸收塔塔径 $d = 40 \text{ mm}$,填料高度 $H = 1000 \text{ mm}$,填料为 700Y 板波纹规整填料,碱度 $= 30 \text{ g/L}$,活性炭塔塔径 $d = 25 \text{ mm}$,装填高度 $H = 1000 \text{ mm}$ 。

实验测得的氮氧化物的脱除效果见表 1。

表 1 NaOH 活性炭脱除 NO_x

Table 1 Removal of NO_x by NaOH-active carbon absorption

NaOH 溶液吸收塔		活性炭吸收塔		双塔
进口 C_{NO_x}	出口 C_{NO_x}	出口 C_{NO_x}	出口 C_{NO_x}	总
(mg/m^3)	(mg/m^3)	(%)	(mg/m^3)	(%)
7094	860	87.8	74	98.9
7818	961	87.7	71	99.1
8250	1072	87.0	82	99.0
7832	1139	85.4	76	99.1
9489	1323	86.0	93	99.0
9029	1217	86.5	99	98.9
9837	1456	85.2	87	99.1
9642	1312	86.4	99	99.0

注:活性炭吸收塔进口 NO_x 浓度为 NaOH 溶液吸收塔出口 NO_x 浓度

由表 1 可以看出,碱液吸收塔对氮氧化物的脱除率在 86% 左右,吸收后的氮氧化物的出口浓度依然很高,很难达到一般治理要求,而经过活性炭吸附后,氮氧化物的出口浓度下降到 $99 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下,脱除率达到 99% 左右,脱除效果非常显著,这说明碱液吸收和活性炭吸附两级治理脱除氮氧化物的效果比单塔有了很大提高,这也说明活性炭对氮氧化物的吸附效果比较显著。

2.2 湿法氧化碱吸收脱除氮氧化物

碱液吸收法治理氮氧化物的脱除效果与氧化度有很大关系,因为 NO 很难被碱液吸收。由于硝酸溶液、双氧水、高锰酸钾等溶液都具有较高的氧化性。本实验选用这 3 种溶液为氧化剂进行了湿法氧化碱吸收法脱除氮氧化物的实验研究。

2.2.1 硝酸氧化碱吸收脱除氮氧化物

以不同浓度稀硝酸做氧化剂,考察了先用稀硝酸氧化再用碱液吸收氮氧化物的脱除效果。

实验操作条件如下:载气用氮气,氮气流量 $Q_{\text{N}_2} = 0.16 \text{ m}^3/\text{h}$,温度 $t = 25$,进口压力 $P = 2.5 \times 10^3$

kPa,氧化塔塔径 $d = 40 \text{ mm}$,填料高度 $H = 400 \text{ mm}$,填料为 3×5 磁环,碱度 $= 30 \text{ g/L}$,NaOH 溶液吸收塔塔径 $d = 25 \text{ mm}$,填料高度 $H = 1000 \text{ mm}$,填料 $5 \times 5 \text{ D KON}$ 丝网填料。

实验测得的氮氧化物的脱除效果见表 2。

表 2 硝酸氧化碱吸收脱除 NO_x

Table 2 Removal of NO_x by HNO_3 oxidation-NaOH absorption

硝酸浓度 (wt%)	进口 C_{NO_x} (mg/m^3)	出口 C_{NO_x} (mg/m^3)	脱除率 (%)
5	6148	5166	16.0
10	6398	4213	34.1
15	6621	3322	49.8
20	6064	2226	63.3
25	6008	1797	70.0
30	5980	1628	72.7
35	5953	1446	75.7

由表 2 可以看出,随着硝酸浓度的提高,氮氧化物的脱除率逐渐增高。由于氮氧化物混合气体是一氧化氮和氮气的混合气体,所以一氧化氮的氧化度很低,导致氮氧化物的脱除率也很低,而硝酸对于 NO 具有溶解性和氧化作用,随着硝酸浓度的增加,硝酸的氧化性增强,氮氧化物的脱除率也逐渐增加。

载气用空气和氮气的混合气体,氮气流量 $Q_{\text{N}_2} = 0.08 \text{ m}^3/\text{h}$;空气流量 $Q_{\text{空气}} = 0.08 \text{ m}^3/\text{h}$,其他操作条件同上,考察了先用稀硝酸氧化再用碱液吸收氮氧化物的脱除效果。

实验测得的氮氧化物的脱除效果见表 3。

表 3 硝酸氧化碱吸收脱除 NO_x

Table 3 Removal of NO_x by HNO_3 oxidation-NaOH absorption

硝酸浓度 (wt%)	进口 C_{NO_x} (mg/m^3)	出口 C_{NO_x} (mg/m^3)	脱除率 (%)
5	5271	2766	47.5
10	4728	1579	66.6
15	4756	1262	73.4
20	5605	1073	80.9
25	4909	672	86.3
30	4338	226	94.8
35	4213	393	90.7

由表 3 可以看出,在所考察的硝酸浓度范围内,随着硝酸浓度的提高,氮氧化物的脱除率迅速增加,当硝酸溶液浓度达到 30% 时,氮氧化物的脱除率达到最大,为 94.8%,但是,当硝酸浓度为 35% 时,氮氧化物的脱除率反而下降,这可能是由于硝酸浓度过高,挥发出来的氮氧化物导致氮氧化物进口含量升高,从而影响脱除效果。

2.2.2 双氧水氧化碱吸收脱除氮氧化物

本实验以不同浓度双氧水溶液做氧化剂,载气用空气和氮气的混合气体,氮气流量 $Q_{N_2} = 0.08 \text{ m}^3/\text{h}$;空气流量 $Q_{\text{空气}} = 0.08 \text{ m}^3/\text{h}$,其他操作条件与硝酸氧化的实验条件相同,考察了先用双氧水溶液氧化再用碱液吸收氮氧化物的脱除效果。

实验测得的氮氧化物的脱除效果见表 4。

表 4 双氧水氧化碱吸收脱除 NO_x

Table 4 Removal of NO_x by H_2O_2 oxidation-NaOH absorption

双氧水浓度 (wt%)	进口 C_{NO_x} (mg/m^3)	出口 C_{NO_x} (mg/m^3)	脱除率 (%)
0.5	3684	1061	71.2
1.0	2765	182	93.4
1.5	2821	126	95.5
2.0	2389	70	97.1
2.5	2737	76	97.2
3.0	3085	59	98.1

由表 4 可以看出,随着双氧水浓度的提高,氮氧化物的脱除率逐渐增加,这说明双氧水溶液浓度越高,对氮氧化物的氧化性越好。与硝酸溶液相比,双氧水溶液在提高氮氧化物氧化度的过程中,不存在氮氧化物挥发的问题,而且在氧化过程中,双氧水对氮氧化物的脱除率要高于硝酸溶液对氮氧化物的脱除率,从而减少了碱吸收的负荷,进一步提高了氮氧化物的脱除率。

2.2.3 高锰酸钾氧化碱吸收脱除氮氧化物

本实验以不同浓度高锰酸钾溶液做氧化剂,载气用空气和氮气的混合气体,氮气流量 $Q_{N_2} = 0.08 \text{ m}^3/\text{h}$;空气流量 $Q_{\text{空气}} = 0.08 \text{ m}^3/\text{h}$,其他操作条件与硝酸氧化的实验条件相同,考察了先用高锰酸钾溶液氧化再用碱吸收氮氧化物的脱除效果。

实验测得的氮氧化物的脱除效果见表 5。由表 5 可以看出,随着高锰酸钾溶液浓度的提高,氮氧化物的脱除率先增加后降低,但是总体来说,氮氧化物的脱除率都比较高,稳定在 97% 以上,脱除后氮氧

化物含量远远低于国家标准。由表 5 还可以看出,高锰酸钾溶液浓度达到 1% 时,继续增加高锰酸钾溶液的浓度,氮氧化物的脱除率反而开始下降,这可能也是因为氮氧化物浓度越高,氮氧化物的氧化度将会越高,超过了碱吸收的最佳氧化度 50%,导致脱除率略有下降。

表 5 高锰酸钾氧化碱吸收脱除 NO_x

Table 5 Removal of NO_x by KMnO_4 oxidation-NaOH absorption

高锰酸钾浓度 (wt%)	进口 C_{NO_x} (mg/m^3)	出口 C_{NO_x} (mg/m^3)	脱除率 (%)
0.2	5703	59	98.9
1.0	5438	14	99.7
2.0	4644	92	98.0
2.5	4784	115	97.6
3.0	4505	109	97.6

3 结论

碱液吸收和活性炭吸附两级联合脱除氮氧化物是一种较好的脱除工业废气中氮氧化物的方法,这种方法既可以使其中的大部分氮氧化物废气回收为硝酸盐和亚硝酸盐,又可以降低尾气浓度,满足达标排放,符合现代“绿色化工”的潮流。

对于 NO 含量较高的氮氧化物废气,湿法氧化碱吸收可以显著提高氮氧化物的脱除率,在本实验所选用的 3 种氧化剂之中,以高锰酸钾溶液作氧化剂的脱除效果最好,其次是双氧水溶液。

参考文献

- [1] Robert W. Hemquist. SCR tackles NO_x and ammonia despite high NO_x , dust and SO_x loading. Chem. Res., 2001, 108(2): 95~99
- [2] Kawamura K, et al. On the removal of NO_x and SO_x in exhaust gas from the sintering machine by electron Beam Irradiation. Radiat Phys. Chem., 1980, 16: 133~138
- [3] 何志桥,王家德,陈建孟. 生物法处理 NO_x 废气的研究进展. 环境污染治理技术和设备, 2002, 3(9): 59~62
- [4] 肖沃辉,吴义千,汪靖,等. DBS 吸附剂治理高浓度 NO_x 的实践. 有色金属(冶炼部分), 2005, (2): 5~7
- [5] 梁开玉,周应林,秦大超. 硝酸尾气中氮氧化物净化技术研究. 渝州大学学报, 2002, 19(3): 27~31
- [6] 污染源统一监测分析方法编写组. 污染源统一监测方法(废气部分). 北京:中国标准出版社, 1983. 52~53