

研究简报

催化氧化-碱液吸收脱除硝酸工业 NO_x 废气

袁从慧 刘华彦 卢晗锋 李玉芳 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 碱液吸收脱除硝酸工业 NO_x 废气中通常通过配气来提高脱除率, 针对此方法导致的有效气损失及碱液消耗高的问题, 提出了以改性活性炭 (MAC) 为催化剂的催化氧化-碱液吸收的处理工艺。探讨了相对湿度、氧化温度、氧化时间对 NO 催化氧化以及 NO_x 氧化度对碱液吸收的影响。结果表明, 相对湿度的增加强烈抑制了 NO 的转化; 随着氧化温度从 30 °C 升至 90 °C, 干气条件下 NO 转化率由 43% 下降至 19%, 但湿气条件下 NO 氧化反应存在最佳反应温度为 50~70 °C。碱液吸收实验表明, 氧化度为 50%~60% 时 NO_x 脱除率最高, 可达 85% 以上。催化氧化-碱液吸收的多级组合可实现硝酸工业废气中 NO_x 的有效脱除。

关键词: 硝酸工业废气; 催化氧化; 碱液吸收; 氮氧化物

中图分类号: X501; TQ111.26+9 **文献标识码:** A

硝酸工业废气中 NO_x 治理的方法较多, 目前常用的是选择性催化还原法 (SCR) 和碱液吸收法^[1~4]。SCR 法通过在废气中加入还原剂, 使 NO_x 转化为可排放的氮气, 虽然脱除效果好, 但高反应温度和高催化剂成本使得其应用存在一定问题。碱液吸收法操作简单、对废气处理量大, 但脱除率不高, 其脱除率提高的关键是控制废气中 NO_x 的氧化度 (NO_x 中 NO_2 所占的百分数), 一般认为当氧化度为 50% 时, NO_x 的吸收速度最快。由于硝酸工业废气中 NO_x 浓度相对较低, NO 氧化为 NO_2 的过程进行得非常缓慢, 目前企业大多采用从硝酸装置引入高浓度 NO_2 气体配气^[1,2] 或采用一定的氧化剂来调节尾气的氧化度, 达到有效脱除 NO_x 的目的。但加入氧化剂必然会加大投资和使用成本, 而引入高浓度 NO_2 气体在造成有效工艺气损失的同时也增加了废气处理负荷, 使得碱液消耗量大大提高。因此直接利用废气中的 O_2 作氧化剂, 采用廉价的活性炭材料作催化剂进行 NO 的氧化, 无论从工艺还是从成本考虑都是不错的选择。Mochida 等^[5~9] 选用经处理过的活性炭纤维或活性炭, 对 NO 进行催化氧化取得了较好的效果, 但也发现废气中高含量水汽对催化氧化 NO 具有较强的抑制作用。因此, 研究富含水汽、低氧化度 NO_x 废气中的 NO 催化氧化及其吸收工艺具有较高的工业应用价值。本研究提出采用改性活性炭 (Modified activated carbon, MAC) 对模拟废气中的 NO 进行催化氧化, 再以碱液吸收脱除 NO_x 的工艺, 初步考察了氧化、吸收的影响因素, 并论证该组合工艺工业化的可行性。

1 实验部分

1.1 实验流程

实验采用的流程如图 1 所示。由质量流量计控制的 NO 在 N_2 保护下, 与经过饱和增湿装置的空

收稿日期: 2008-03-05; 修订日期: 2008-05-16

作者简介: 袁从慧 (1981-), 女, 硕士研究生; 陈银飞 (1956-), 男, 教授, 博士生导师, 通讯联系人。E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

基金项目: 浙江省科技厅面上科研社会发展项目 (2007C23034)

气混合形成模拟废气。模拟废气由氧化反应器顶部进入催化剂床层，在 MAC 作用下进行 NO 氧化，达到一定氧化度的 NO_x 废气由鼓泡吸收塔底部进入吸收塔，与碱液作用后从塔顶排空。

1.2 NO 催化氧化

氧化反应器装填 20~30 目的 MAC 4.0 g。根据文献报道^[10,11]，硝酸尾气排放中的 NO_x 含量通常为 200~800 mg/m³，实验中控制 NO 进口浓度 C_{in} 为 200~650 mL/m³；N₂ 和模拟废气流量根据所需进口 NO 浓度及反应时间控制，废气中 O₂ 来源于空气，其含量基本与空气相同。利用烟气分析仪 (Testo 350-XL) 检测反应器出口处 NO，NO₂，NO_x 浓度 (C_{out})。NO 转化率 η 由 NO 的进、出口浓度计算得到：η = (1 - C_{out}/C_{in})

1.3 NO_x 的碱液吸收

NO_x 与碱液反应的主要方程式如下：



实验中控制吸收温度 10 °C，反应时间 0.15 s，进口 NO_x 浓度 200~1 000 mL/m³，除碱液浓度考察实验外，吸收液中碱液质量分率均为 1.0%。吸收反应中 NO_x 的氧化度 (OD) 调节通过控制活性炭上 NO 氧化的不同温度实现。

2 结果与讨论

2.1 相对湿度对 NO 催化氧化的影响

考察了 30 °C 下不同相对湿度 (RH) 时 MAC 催化氧化 NO 的效果，反应时间为 0.23 s，实验结果如图 2 所示。由图 2 可知，当相对湿度由 0% 增加至 100% 时，NO 转化率由 43% 下降至 5%，说明水汽的存在对 NO 氧化反应有强烈的抑制作用。这是因为 H₂O 与 NO 和 O₂ 竞争吸附，使得 MAC 对于 NO 和 O₂ 特别是 NO 的吸附量下降；同时，MAC 对极性分子 H₂O 的吸附能力大于对 NO 的吸附，H₂O 被大量吸附聚集在炭表面的微孔和活性位上，阻碍了 NO 的吸附氧化。而 H₂O 与 NO_x 形成的酸类也会阻塞吸附位^[9]，抑制 NO 的吸附氧化。

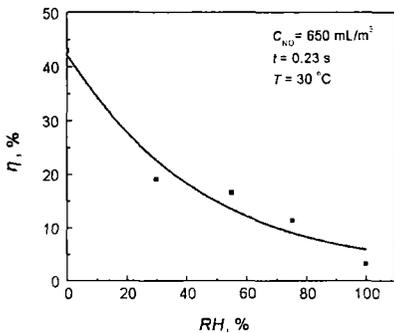


图 2 相对湿度对 NO 催化氧化的影响
Fig. 2 Effect of relative humidity on NO conversion over MAC catalyst

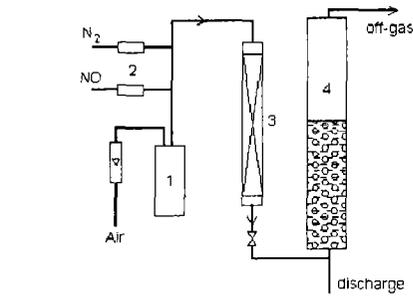


图 1 NO_x 催化氧化-碱液吸收实验流程
Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

1 - saturation humidification tank ; 2 - mass flowmeter ;
3 - reactor ; 4 - bubbling absorption column

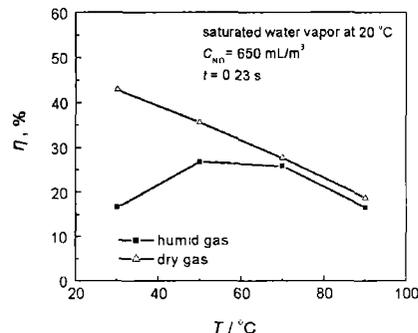


图 3 氧化温度对 NO 转化率的影响
Fig. 3 Effect of temperature on NO conversion over MAC catalyst

2.2 氧化温度对 NO 催化氧化的影响

图 3 表示干气和湿气 (含 20 °C 饱和水汽) 条件下不同氧化温度时 MAC 上 NO 的转化率。由图 3

可知,干气条件下,随着氧化温度的升高,NO转化率下降,这是因为NO的氧化反应是一个三级放热反应,具有负的表现活化能,这可从传能历程或媒介物历程得到解释^[12],因此低温对于干气条件下的NO催化氧化有利。而在湿气条件下,温度对NO氧化影响复杂,NO转化率随着氧化温度的升高先增大后减小,在50~70℃转化率最高,且在整个温度范围内,湿气条件下的NO转化率均低于干气条件。产生此现象的原因是在湿气环境中,水汽以物理吸附形式吸附于MAC表面,与NO和O₂形成竞争吸附,占据了较多的活性位,使NO转化率低于干气条件;随着温度的增加,水分子热运动加快导致水分子脱附,释放部分活性位,使得MAC上NO转化率迅速上升;而当温度继续升高时,水汽影响继续减弱,NO氧化的负活化能影响加强,使得NO转化率降低,这一点也可从氧化温度升高时干、湿气条件下的NO转化率曲线差距逐渐减小得到验证。因此导致湿气条件下,NO转化率存在最佳反应温度区间(50~70℃),这与Mochida^[5]和Guo^[6]等报道的活性炭纤维(ACF)上NO氧化的最佳反应温度不一致,是由于实验材料和实验条件不同造成的。

2.3 氧化时间对NO催化氧化的影响

实验在湿气(含20℃饱和水汽)条件下氧化温度为50℃时考察了MAC上不同氧化时间下的NO转化率变化,见图4。由图4可以看出,湿气下MAC上NO转化率均随氧化时间的增加而增加,这说明NO的转化可以作为简单反应处理。由于NO和O₂与MAC表面接触时间增长,则NO转化率升高。同时可发现,即使NO初始浓度为200 mL/m³,当反应时间为4 s时,NO转化率仍可达44%。

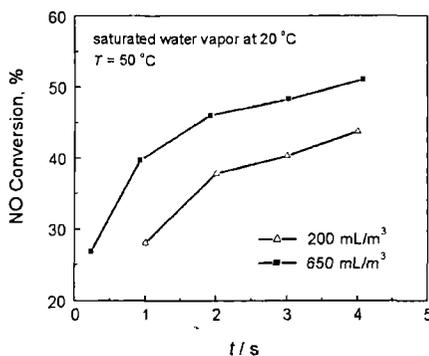


图4 氧化时间对NO转化率的影响
Fig. 4 Effect of reaction time on NO conversion over MAC catalyst

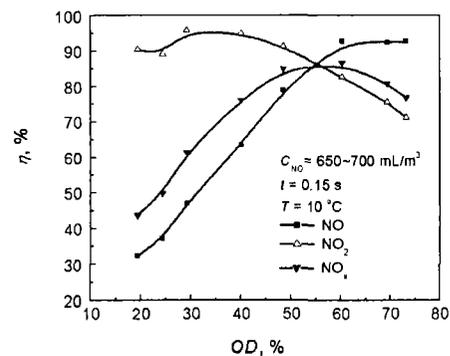


图5 碱液中NO_x氧化度对脱除率的影响
Fig. 5 Effects of NO_x oxidation degree on removal efficiency of NO_x in alkali solution

2.4 NO_x氧化度对碱液中NO_x脱除率的影响

图5表示模拟废气中进口NO_x氧化度对碱液脱除NO, NO₂和NO_x的影响。从图中可以看出随着NO_x氧化度的增加,碱溶液对NO的脱除率不断上升,但当氧化度大于60%后,脱除率基本保持在90%左右;而对NO₂的脱除率在氧化度为40%后逐渐下降,因此碱液对NO_x的脱除率最高值出现在氧化度为50%~60%,此时其脱除率在85%以上。由此可知,控制氧化过程中NO_x的氧化度是提高碱液对NO_x脱除率的关键,同时也表明利用MAC实现NO催化氧化的方法来调节尾气中NO_x氧化度完全可满足后期碱液吸收的需要。

3 催化氧化-碱液吸收工艺工业化实施前景的讨论

通常,进口NO_x浓度越高,气-液相推动力越大,越有利于NO_x的脱除。针对硝酸工业废气中NO_x浓度较低的特点,进一步考察了进口浓度为200 mL/m³以上、氧化度40%时碱溶液对NO_x的脱除效果,结果见图6。从图6可以看出,随着NO_x浓度增加,碱液对NO_x的脱除率呈上升趋势,在进口NO_x浓度为650~900 mL/m³时,其脱除率基本稳定,即使在200 mL/m³左右,NO_x的脱除

率仍然接近 60%，此时出口 NO_x 浓度将降至 100 mL/m³ 以下。

由上述讨论可知，在氧化度 40% 时碱溶液对 NO_x 的脱除率在 60% 以上（见图 5 和图 6），而在废气含饱和水汽的情况下，以低成本的 MAC 材料为催化剂时，采用长的氧化时间（如 4 s 以上）NO 转化率可高于 40%（见图 4）。因此，以 MAC 为催化剂的气相催化氧化-碱液吸收工艺工业化时应采用多级串联的组合模式，此时 NO_x 完全可达标排放，实现对低氧化度硝酸工业废气中 NO_x 的有效处理。而且不同碱液浓度下 NO_x 脱除率的实验结果表明，随着碱液浓度由 1% 增加至 10%，NO_x 脱除率始终在 65% 左右，因此实际应用中碱液可多次循环利用，当 NaNO₂ 和 NaNO₃ 累积到一定浓度后作为副产物析出，以提高经济效益。

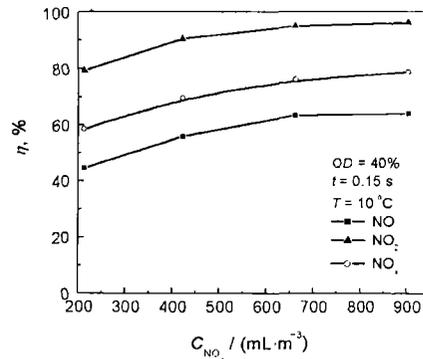


图 6 不同进口 NO_x 浓度时的 NO_x 脱除率
Fig. 6 NO_x removal efficiency with different NO_x inlet concentration

4 结论

采用催化氧化-碱液吸收工艺处理硝酸工业 NO_x 废气时，NO 的催化氧化是关键，而利用低成本的 MAC 可顺利地将 20 °C 饱和水汽下的 NO 氧化 40% 以上。后续碱液吸收中，NO_x 的最佳氧化度为 50%~60%，但即使在进口 NO_x 为 200 mL/m³，氧化度 40% 时，NO_x 的脱除率仍然接近 60%。即多级串联的气相催化氧化-碱液吸收工艺可实现硝酸工业废气中 NO_x 的有效脱除与达标排放。而且利用烧碱溶液吸收 NO_x，反应生成 H₂O 而不是 CO₂，比常用的纯碱溶液更具有环境竞争力。

参考文献:

- 童志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001. 288~290, 301~318
- 钱汉卿. 化工清洁生产及其技术实例. 北京: 化学工业出版社, 2002. 103~104
- 范春海. 硝酸尾气治理的设计与实践. 山西化工, 2002, 22 (3): 40~42
Fan Chunhai. Design and Practice of Treating Facilities of Nitric Acid Tail Gas. Shanxi Chemical Industry, 2002, 22 (3): 40~42
- 王萍, 张新平, 郑超等. 用碳化母液处理硝酸尾气的应用及探讨. 无机盐工业, 2006, 38 (6): 49~50
Wang Ping, Zhang Xinping, Zheng Chao, et al. Application and Discussion of Treatment of Tail Gas from Nitric Acid Plant by Carbonization Mother Liquor. Inorganic Chemicals Industry, 2006, 38 (6): 49~50
- Isao M, Seiki K, Motohiro H, et al. Oxidation of NO into NO₂ over Active Carbon Fibers. Energy & Fuels, 1994, 8 (6): 1341~1344
- Isao M, Yuji K, Shizuo K, et al. High Catalytic Activity of Pitch-Based Activated Carbon Fibers of Moderate Surface Area for Oxidation of NO to NO₂ at Room Temperature. Fuel, 1997, 76 (6): 543~548
- Mochida I, Shirahama N, Kawano S, et al. NO Oxidation over Activated Carbon Fiber (ACF). Part 1. Extended Kinetics over a Pitch Based ACF of Very Large Surface Area. Fuel, 2000, 79 (14): 1713~1723
- Guo Z C, Xie Y S, Hong I, et al. Catalytic Oxidation of NO to NO₂ on Activated Carbon. Energy Conversion and Management, 2001, 42 (15-17): 2005~2018
- 张鹏宇, 杨巧云, 许绿丝等. 活性炭纤维低温吸附氧化 NO 的试验研究. 电力环境保护, 2004, 20 (2): 25~28
Zhang Pengyu, Yang Qiaoyun, Xu Lvsu, et al. Experimental Study on Adsorption and Oxidation of Activated Carbon Fiber to NO at Low Temperature. Electric Power Environmental Protection, 2004, 20 (2): 25~28
- 张丽, 张敬志. 硝酸尾气中氮氧化物含量的分析研究. 河北化工, 2007, 30 (5): 64~65
Zhang Li, Zhang Jingzhi. Study on Analysis of Nitrogen Oxides Content in Nitric Acid Tail Gas. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2007, 30 (5): 64~65
- 王瑾, 周玉林. 硝酸尾气中 NO_x 测定方法的探讨. 中氮肥, 2006, (4): 61~63
Wang Jin, Zhou Yulin. Study on Determination Method of NO_x in Nitric Acid Tail Gas. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2006, (4): 61~63

12 韩德刚, 高盘良编著. 北京大学物理化学丛书—化学动力学基础. 北京: 北京大学出版社, 2001. 93~96, 156~157

Catalytic Oxidation-Alkali Absorption of NO_x from Nitric Acid Industry Waste Gas

Yuan Conghui Liu Huayan Lu Hanfeng Li Yufang Chen Yinfei

(College of Chemical Engineering and Materials science, Zhejiang University of Technology,

State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Catalytic oxidation-alkali absorption process for NO_x removal was proposed to solve the problems of effective gas loss and high alkali solution consumption resulted from introducing concentrated gas in wet process of NO_x from nitric acid industrial waste gas. The effects of the relative humidity, the temperature and the reaction time on NO oxidation over the modified activated carbon (MAC) were investigated; the removal efficiency of NO_x with different oxidation degree in alkali solution was also discussed. The results showed that the NO conversion in the oxidation process was severely inhibited by the increasing relative humidity, but rose with the rising reaction time. The maximum NO conversion could be obtained at 50–70 °C in humid gas, which differed from the descent trend with increasing temperature in dry gas, 43% and 19% of NO was converted at 30°C and 90°C, respectively. The alkali absorption experiment indicated that the maximum removal efficiency of NO_x could reach above 85% when the oxidation degree was in 50%–60%. The multi-stage process of catalytic oxidation-alkali absorption in series is practical and effective to NO_x removal.

Key words: nitric acid industrial waste gas; catalytic oxidation; alkali absorption; nitride oxides

德 BASF 开发先进的合成气制烯烃工艺

德国 BASF 公司正在开发直接由合成气生产烯烃的技术, 并在研究收集 CO₂ 废气的原理, CO₂ 将用作化学工艺的原料。该公司在近期路德维希港举办的第 22 届新闻记者和科学家对话年会上透露了这个计划。该合成气制烯烃技术将采用新开发的非均相催化剂, 采用 Fischer-Tropsch 合成将合成气转化成烃类。BASF 称, 合成气的利用将为该公司提供扩大基础原料的可能性。该公司可利用原油、天然气、煤以及再生资源生产合成气, 合成气可取代蒸汽裂解技术采用的石脑油一类高成本原料。

几个月前, BASF 公司为该催化剂申请了专利保护。BASF 用数年时间开发出这种工艺, 可能还要花 8 年时间才能使该工艺实现工业化。该公司在路德维希港将此工艺从实验室扩大到了“微型装置”规模, 该工艺的主要优越性是直接由合成气生产烯烃, 而不是现有工艺使用的由合成气经甲醇生产烯烃的路线。该公司将最终建一套采用该技术的工业化规模装置, 并可进行技术转让。Sasol 在以合成气为原料采用 Fischer-Tropsch 合成路线生产汽油方面有丰富的经验。有消息说, BASF 和 Sasol 可合作开发烯烃技术。另外, BASF 还就 CO₂ 转化制化学品的工艺原理进行了初步探索。该公司与 Harvard 大学在研究如何将 CO₂ 用于化学工艺。BASF 在考虑几种可由 CO₂ 生产的分子, 如甲酸和醋酸以及糖类。2009 年底 BASF 可透露更多的 CO₂ 工艺。BASF 于 2006 年收购 Engelhard 后, 成为主要催化剂生产厂商, 是控制排放催化剂的主要生产厂商和最大的化工催化剂生产厂商, 炼油催化剂则在 Grace Davison 和 Albemarle 之后, 排名第三。BASF 称今后 10 年计划每年投资 5 000~7 000 万欧元扩大催化剂生产能力, 其中考虑在亚洲投资一套生产挤条型催化剂的装置, 产品用于生产硫酸和苯乙烯等大宗化产品。

沈菊华 摘自 美 CW, 2008-10-06