

文章编号: 1006-9941(2007)03-0277-04

旋转填料床——氢氧化钠法治理火炸药行业 氮氧化物尾气的研究

李 鹏, 刘有智, 李 裕, 刁金祥, 康荣灿, 焦伟洲

(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: 针对火炸药行业高浓度氮氧化物治理困难的情况, 采用旋转填料床吸收治理, 利用其优良特性, 达到增加吸收剂的利用效率、降低治理成本和治理后尾气达标排放的目的。以 NaOH 溶液为吸收剂, 考察了进气量、液气比、超重力因子、碱液浓度等对吸收率的影响。试验结果表明, 在进气量 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、液气比 $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ 和超重力因子 90 的条件下, 吸收率可达 81.8%, 在两台旋转填料床之间加入氧化装置, 采用串连吸收后, 吸收率可达 95.4%。

关键词: 化学工程; 旋转填料床; 氮氧化物; 吸收

中图分类号: TQ03.39

文献标识码: A

1 引 言

氮氧化物(NO_x)是大气污染的重要组成部分, 主要成分包括 NO_2 和 NO 。火炸药行业产生的 NO_x 所占比例虽小, 但浓度高, 对局部地区的污染严重, 迫切需要治理, 又由于其氧化度(摩尔比 NO_2/NO_x)高, 适合湿法吸收。目前, 国内通常采用塔设备治理。在吸收塔气液两相传质中, 传质效果的好坏与重力加速度的大小有关。由于重力场较弱, 液膜流动缓慢, 单位体积内有效接触面积小、由液膜控制的传质过程的体积传质系数低, 故这类设备体积庞大、空间利用率和设备生产强度低、设备投资大。因而, 在现有工艺基础上, 通过改进吸收设备, 强化气液传质, 对提高火炸药厂的综合效益和降低 NO_x 排放具有现实意义。

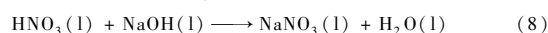
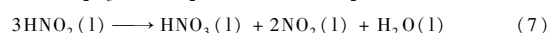
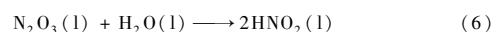
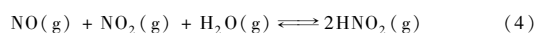
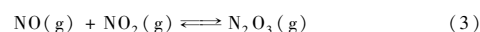
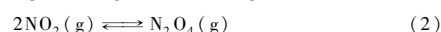
旋转填料床是一种新型强化传递过程设备, 通过高速旋转的填料产生强大的离心力场模拟超重力环境, 气-液两相在超重力环境下的孔道中流动接触, 巨大的剪切力将液体撕裂成微米至纳米级的液膜、液丝和液滴, 微观混合和传质过程得到极大强化, 单位设备体积的生产效率较传统塔设备可提高 1~2 个数量级, 因而具有体积小、传质系数大、泛点高、停留时间短、微观混合均匀及投资和操作费用低等优点, 在化工、环保、材料等领域具有广泛的应用^[1-6], 然而采用旋转填料床进行氮氧化物尾气吸收的研究还鲜见报道。本文以 NaOH 溶液为吸收剂, 采用超重力技术对火炸药行业高浓度 NO_x 尾气进行了研究。

2 试 验

在前期研究中, 曾以清水和氧化剂^[7]强化吸收, 在参考其它文献^[8-10]的基础上, 为更加全面地考察旋转填料床的吸收性能, 本文以 NaOH 溶液为吸收剂, 吸收某火炸药厂高浓度 NO_x 尾气, 气体浓度为 $17.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其余组分为空气。

2.1 吸收原理

综合文献[8~10], 碱液吸收 NO_x 的反应过程为: NO 和 NO_2 在气相中反应, 生成的产物 N_2O_3 和 N_2O_4 与 NO_2 进入液相发生水合反应, 产生 HNO_3 和 HNO_2 并电离成 H^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- , 然后与碱液中 OH^- 中和, 生成硝酸盐和亚硝酸盐。反应方程式为:



文献[8~10]认为, N_2O_4 、 N_2O_3 、 NO_2 的水合反应与碱液中和反应为快速反应, 大部分在液膜内完成, 旋转填料床由于停留时间短, 适宜于处理快速反应体系, 对 NO_x 应有较好的吸收性能。

2.2 试验装置

试验用旋转填料床采用不锈钢丝网填料, 孔隙率 95.1%, 转子外径 81 mm, 内径 41 mm, 填料层轴向高度 45 mm。氮氧化物吸收试验装置见图 1。

收稿日期: 2006-09-06; 修回日期: 2006-10-23

作者简介: 李鹏(1981-), 男, 硕士, 从事超重力旋转填料床应用研究。
e-mail: lp992371@163.com

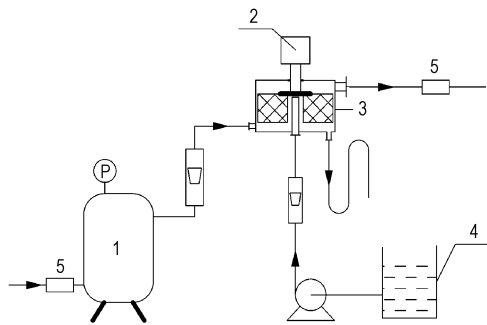


图1 试验流程图

1—缓冲罐, 2—调频电机, 3—旋转填料床,
4—吸收液贮槽, 5—气体检测

Fig. 1 Diagram of experimental set-up

1—buffer tank, 2—transducer, 3—RPB,
4—tank, 5—gas detector

2.3 试验流程

开启液泵,将碱液从贮槽中泵入旋转填料床填料内侧并经液体分布器沿径向喷向填料层,同时开启 NO_x 尾气阀门,使尾气从填料下方沿轴向通过填料层,气液在填料内错流接触并进行传质。通过转子流量计控制气液流量。在气体进出口管的稳定段测定 NO_x 的浓度。

2.4 试验条件

气体来源于某火炸药厂,浓度为 $17.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$,其余组分为空气。气体流量(G) $1 \sim 6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,液体流量(L) $20 \sim 240 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,超重力因子(β) $30 \sim 110$, NO_x 进口浓度 $17.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$,进气口压力 0.02 MPa (表压),操作温度为室温。

β 用来衡量超重力场的强弱,它是旋转填料床的平均离心加速度与重力加速度的比值,无量纲。计算式为:

$$\beta = \frac{\omega^2 R}{g} \quad (10)$$

式中, ω 为角速度, $\omega = 2\pi n/60, \text{ s}^{-1}$; R 为转子内外半径的几何半径, m ; g 为重力加速度, $9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

2.5 检测方法

采用负压方式吸收氮氧化物,具体采集方法参照GB/T13906-92《空气质量-氮氧化物的测定》的气体采集方式。 NO_x 的检测采用中和滴定法进行测定^[11]。

NO_x 的吸收率由如下公式计算:

$$\eta = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100\% \quad (11)$$

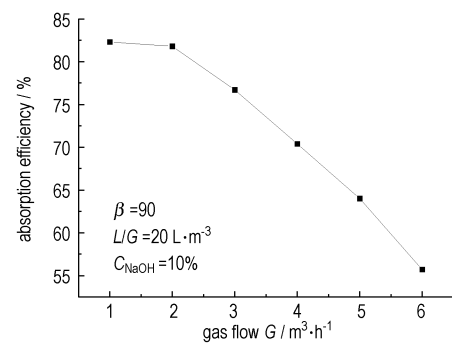
式中, C_i 为进口浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; C_o 为出口浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3 试验结果与讨论

3.1 操作参数的确定

3.1.1 进气量对 NO_x 吸收率的影响

进气量是衡量一个设备处理能力的重要参数。试验以某火炸药厂高浓度 NO_x 尾气为气源,进口浓度为 $17.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$,超重力因子和液气比分别恒定在90和 $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由图2可见,进气量为 $1 \sim 2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时,吸收率变化不明显,这是因为此时接近旋转填料床的最大吸收能力。当进气量为 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时,吸收率为81.8%,随着进气量的增加,吸收率下降非常明显,每增加 1 m^3 ,吸收率大约下降8个百分点,增加到 $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时,吸收率仅为55.7%,这是由于随着进气量的增加,一方面气速增大,气体在旋转填料床内停留时间变短,气液接触时间减少;另一方面单位时间内需吸收的溶质的量增多。本工艺流程下,较合适的进气量为 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

图2 进气量对 NO_x 吸收率的影响Fig. 2 Effect of gas flow on absorption efficiency of NO_x

3.1.2 液气比对 NO_x 吸收率的影响

液气比的大小直接影响装置的投资和操作费用,吸收率是一个重要的影响参数。本研究在进气量不变的情况下调节液体流量来改变液气比。试验条件: NO_x 进口浓度为 $17.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$,进气量 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,超重力因子为90。图3表明了固定进气量条件下,液气比对吸收率的影响。可见,当液气比较小时,吸收率增幅较大;当液气比较大时,吸收率增幅较小,其主要原因为:在 NO_x 浓度不变时,随着进液量的增加,液滴流速、液膜更新速度及填料表面的润湿程度增大,液相平衡分压降低,吸收推动力增大,强化了气液间的传质;但液气比增大到一定程度后,上述因素的增加程度有限,因而吸收率增幅变小。从本试验看,液气比控制在 $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右较为合适。

3.1.3 超重力因子对 NO_x 吸收率的影响

由图4可见, NO_x 的吸收率随着超重力因子 β 的增大而增大, 这是由于旋转填料床强化气液相间传质的结果, β 增大导致液膜表面流速以及脱离填料表面的液滴运动速度加快, 表面大量更新, 气液传质得到极大强化。当 β 增大到 90 左右时, 吸收率增幅较小, 这是由于此时液体表面更新增幅减小的缘故。继续增大 β 会导致电机功耗增大(功耗 $\propto \beta^2$), 综合考虑, 本试验超重力因子控制在 90 左右较为合适。

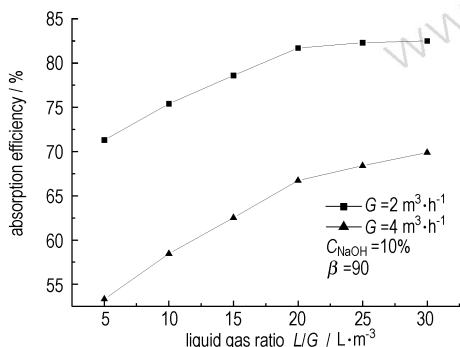


图3 液气比对 NO_x 吸收率的影响

Fig. 3 Effects of liquid gas ratio on absorption efficiency of NO_x

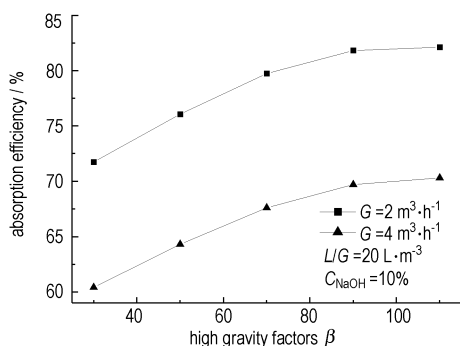


图4 超重力因子对 NO_x 吸收率的影响

Fig. 4 Effects of high gravity factors on absorption efficiency of NO_x

3.1.4 NaOH 浓度对吸收率的影响

碱液浓度也是一个非常重要的影响因素。本文其它操作条件不变的情况下, 研究不同浓度下吸收率的变化规律。由图5可见, 随着浓度增加, 吸收率迅速增加, 然后维持在某一数值左右。顾永祥等^[8]对碱液吸收 NO_x 机理的研究表明: 碱液与 NO_x 不发生直接反应, 但能通过消除 HNO_2 的分解而增加吸收率, 当碱液浓度达到能使气液界面上有 OH^- 存在时, 碱液浓度的增加将不再影响吸收率。因此, 本试验碱液最低浓度控制在 0.6% 左右较为合适。

3.2 两级吸收

在初期试验中, 曾以清水为吸收剂, 分别采用单级和两级吸收。结果表明: 单级吸收效果良好, NO_2 几乎吸收完全, 进入第二级的 NO_x 气体主要组分为 NO , 两级与单级吸收效果差别不大。其原因为水合产物 HNO_2 分解产生 NO , 而 NO 不能被水吸收。碱液通过吸收 HNO_3 和 HNO_2 而增加吸收率, 因此 HNO_2 的分解将被抑制。若水合产物完全被碱液中和, 则单级吸收率将接近 100%, 然而本工艺流程下, 最佳单级吸收率在 82% 左右, 其原因可能为 HNO_3 比 HNO_2 更容易在水中电离, 因此碱液首先吸收 HNO_3 , 又由式(7)可知, 反应将向右移动, 因而导致 HNO_2 分解速率较快, 吸收率降低。为验证单级出口 NO_x 气体主要成分是否为 NO , 采用两级吸收, 若主要成分为 NO , 则吸收率将无明显变化。试验条件为: 两台旋转填料床串连吸收(工艺流程图略), 操作参数相同, 进气量和液气比分别固定在 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$, 碱液浓度 2%, 改变超重力因子。从表1可以看出, 在相同条件下, 两级吸收相比单级吸收最大增幅仅为 3.9%, 可见进入第二级的 NO_x 气体主要为 HNO_2 分解产生的 NO 。为此, 在两级吸收装置中间加入一个氧化装置, 利用尾气中的 O_2 对 NO 进行氧化, 吸收率达到了 95.4%, 排放的 NO_x 达到了国家排放标准(GB16297-1996 大气污染物综合排放标准)。两级吸收结果见表1。

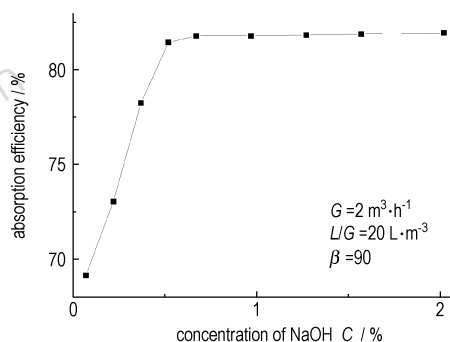


图5 浓度对 NO_x 吸收率的影响

Fig. 5 Effect of absorbent concentration on absorption efficiency of NO_x

表1 单级/两级吸收率比较表

Table 1 Comparison of absorption efficiency of single stage and double stages

β	30	50	70	90	110
single stage η / %	71.74	76.06	79.72	81.8	82.1
double stages η / %	75.63	79.35	82.52	84.21	84.1
double stages ¹⁾ η / %	91.45	93.72	94.97	95.41	95.54

Note: 1) absorption efficiency of double stages with oxidation equipment.

4 结 论

(1) 本工艺最佳操作参数为: 进气量 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、液气比 $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ 、超重力因子 90、碱液浓度 0.6%。

(2) 旋转填料床两级吸收率达到 95.4%, 排放的 NO_x 低于国家排放标准。

(3) 旋转填料床不仅适于火炸药行业高浓度 NO_x 尾气治理, 对于其它具有高氧化度的 NO_x 尾气都将有良好的吸收性能, 具有高效的传质效率、较少的占地面积、较低的操作和投资费用, 具有很好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Chia-Chang Lin, Wen-Tzong Liu, Chung-Sung Tan. Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(11): 2381-2386.
- [2] 栗秀萍, 刘有智, 刘连杰. 精馏过程中转子对旋转填料床传质性能的影响[J]. *化工进展*, 2005, 24(3): 303-306.
- LI Xiu-ping, LIU You-zhi, LIU Lian-jie. Effect of different rotor on distillation mass-transfer in rotating packed bed[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(3): 303-306.
- [3] 焦伟洲, 刘有智, 王建伟, 等. 超重力旋转床处理焦化氨氮废水中试研究[J]. *现代化工*, 2005, 25: 257-259.
- JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, WANG Jian-wei, et al. Pilot study on coking ammonia-nitrogen waste water by high-gravity rotary bed[J]. *Modern Chemical Industry*, 2005, 25: 257-259.
- [4] 张艳辉, 柳来栓, 刘有智. 超重力旋转床用于烟气除尘的实验研究[J]. *环境工程*, 2003, 6(21): 42-43.
- ZHANG Yan-hui, LIU Lai-shuan, LIU You-zhi. Experimental study on flue gas dedusting by hypergravity rotary bed[J]. *Environmental Engineering*, 2003, 6(21): 42-43.
- [5] Chen Y H, Chiu C Y, Chang C Y, et al. Modeling ozonation process with pollutant in a rotating packed bed[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(1): 21-29.
- [6] 刘有智, 李裕, 柳来栓. 改性纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的制备[J]. *过程工程学报*, 2003, 3(1): 57-61.
- LIU You-zhi, LI Yu, LIU Lai-shuan. Preparation of surface-modified nanosized $\text{Al}(\text{OH})_3$ powders[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2003, 3(1): 57-61.
- [7] 李鹏, 刘有智, 李裕, 等. 用旋转填料床治理火炸药厂的氮氧化物尾气[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(1): 67-70.
- [8] 顾永祥, 谭天恩. 氢氧化钠水溶液吸收氮氧化物-反应过程[J]. *高校化学工程学报*, 1990, 4(2): 157-166.
- GU Yong-xiang, TAN Tian-en. Absorption by NaOH aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 1990, 4(2): 157-166.
- [9] 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.
- YU Jing-yang, HAN Li-guo, ZHANG Wei-jiang, et al. Simulation and experiment of NO_x absorption in structured packing columns[J]. *Journal of Tianjin University*, 2005, 38(9): 780-785.
- [10] Joshi J B, Mahajani V V, Juekar V A. Absorption of NO_x gases[J]. *Chem Eng Commun*, 1985, 33(1-4): 1-93.
- [11] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境检测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

Research on Treatment of Nitrogen Oxides in Explosive Industry by Rotating Packed Bed with NaOH Solution

LI Peng, LIU You-zhi, LI Yu, DIAO Jjin-xiang, KANG Rong-can, JIAO Wei-zhou

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

Abstract: In view of the difficulty in treating high concentration nitrogen oxides in explosive industry, a new absorption equipment - rotating packed bed was applied to increase the efficiency of the absorbent treatment of nitrogen oxides, reduce the costs of treatment and reach the discharging standards. NaOH solution was used as absorbent; the effect of gas flow, liquid gas ratio, high gravity factors and the concentration of NaOH solution on absorptivity were investigated. The results show that the absorption efficiency of single stage can amount to 81.8% at a gas flow rate of $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, liquid gas ratio of $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ and high gravity factors of 90. Absorption efficiency of double stages with oxidation equipment can amount to 95.4%.

Key words: chemical engineering; rotating packed bed (RPB); nitrogen oxide; absorption