

# 北京墨水厂炭黑硝化产生的 $\text{NO}_x$ 废气治理\*

张 桦 沈迪新 王玉荣

(中国科学院环境化学研究所)

罗永才 杨祥生 金天祥

(北京市劳动保护研究所)

石原中 张爱萍 任义信

(北京市墨水厂)

有关氮氧化物的治理, 虽然发表过许多治理方法和研究成果, 但是还存在着不少问题。我们曾研究了高效丝网波纹填料吸收塔对  $\text{NO}_x$  的净化效果, 发现对高氧化度, 高浓度的  $\text{NO}_x$  废气去除率效果很好<sup>[1]</sup>。

最近, 我们在北京墨水厂, 经实验室小试, 首次用高效波纹填料塔对硝化反应产生的  $\text{NO}_x$  尾气, 进行了生产性运转试验。结果表明, 去除率可达 99% 以上, 净化后排放废气中  $\text{NO}_x$  浓度可降低到 800ppm 以下, 达到了环保部门提出的要求 (净化后排放  $\text{NO}_x$  浓度在 500—1000ppm)。

## 试 验 部 分

### 1. 塔的装置与流程

塔为直径 287 毫米的有机玻璃塔, 分成三节, 用法兰连接。将预处理过的直径为 285 毫米的不锈钢丝网波纹填料装入塔内, 相邻两盘填料(每盘高 58 毫米)彼此交错 90°, 重迭排列, 填充高度 1.4 米。

塔的工艺流程如图 1 所示。1.5 米<sup>3</sup>炭黑硝化反应釜每次投料 200 公斤炭黑和 800 公斤比重为 1.12 的硝酸(浓度 21%), 加热回流 20—24 小时。排出的  $\text{NO}_x$  废气由塔的入口引入, 并与可调稀释花管 (1) 引入的空气混合, 使  $\text{NO}_x$  氧化, 从而提高它的氧化度( $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ )。进入塔内后, 与不锈钢循环泵 (4) 输

出的吸收液在填料表面呈逆流接触。吸收液从塔底流入贮槽 (6) 中循环使用。净化后气体由出口放空。

每次试验时充分淋洗填料使其润湿后, 启动叶氏鼓风机 (8), 调节到所需要的气量, 控制一定的气液比。正常运转半小时后, 每隔 15 分钟从采样口 (2) 测定入口与出口气中的  $\text{NO}_x$  与  $\text{NO}_2$ , 每个条件试验连续采 3 个样, 计算其去除率与氧化度。

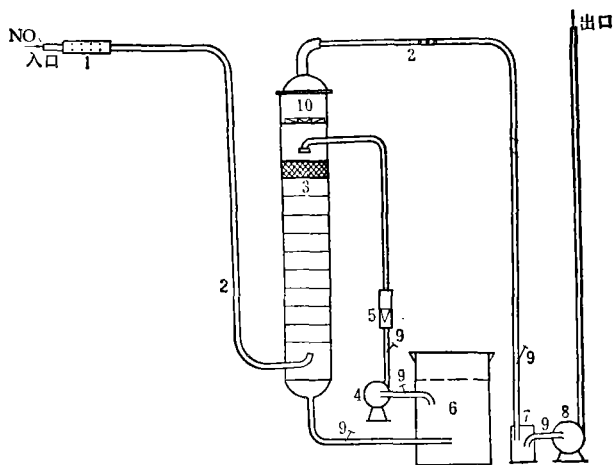


图 1 工艺流程图

1. 补充空气可调花管 2. 采样口与皮托管测压器  
3. 吸收塔 4. 不锈钢循环泵 5. 转子流量计  
6. 贮槽 7. 气液分离器 8. 0\* 叶氏鼓风机 9. 节  
门 10. 旋风气液分离器

\* 程祖良、曹美秋、项秋等同志参加了部分实验, 徐晶柱、郭玉伏同志参加了方案讨论与部分实验。

## 2. 分析方法

Saltzman 比色法测定入口和出口  $\text{NO}_x$  浓度<sup>[2]</sup>;

库仑法测定入口与出口  $\text{NO}_2$  浓度<sup>[3]</sup>;

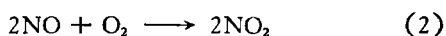
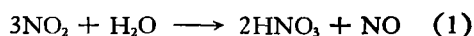
日本理研 RS—325L 化学发光仪测定出口气中 NO 和  $\text{NO}_x$  的浓度<sup>[3]</sup>;

皮托管法测定入口气体的流速。

## 结 果 与 讨 论

1. 清水吸收  $\text{NO}_x$ 

水吸收反应式为:



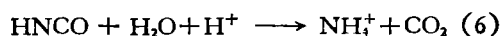
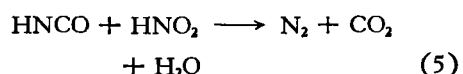
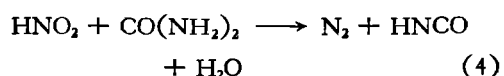
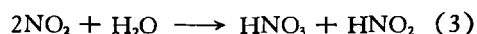
由 (1) 看出, 3 克分子  $\text{NO}_2$  被水吸收后, 产生 1 克分子 NO, 生成的 NO 又被  $\text{O}_2$  氧化成  $\text{NO}_2$ , 此  $\text{NO}_2$  再次被  $\text{H}_2\text{O}$  吸收。因此, 塔内吸收与氧化循环反应由于 NO 的氧化速度随浓度降低愈来愈慢, 致使吸收效率愈来愈差。而塔的高度又是有限的, 所以最终有部分 NO 未被吸收而放空。

表 1 为清水吸收  $\text{NO}_x$  的结果。从表 1 可以看出, 当空塔线速度为 0.10 米/秒、气体流量和气液比为 12—25 时, 用较大液体淋洗, 去除率可达 85% 左右。试验结果表明, 高浓度高氧化度的  $\text{NO}_x$  有利于水吸收。由于入口浓度很大, 出口  $\text{NO}_x$  浓度仍有上万 ppm。从出口  $\text{NO}_x$  的氧化度尚有 40% 左右可知, 如果塔适当加高, 去除率还有可能提高。或者塔加高后, 在中间部位补充少量空气或者

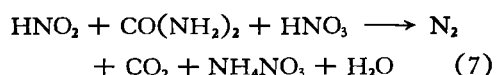
纯氧, 去除率有可能增加更多。

2. 10% 尿素酸性 (含 2.5%  $\text{HNO}_3$ ) 溶液吸收  $\text{NO}_x$

尿素的酸性(硝酸)溶液吸收  $\text{NO}_x$ , 其反应式为:



总反应式为:

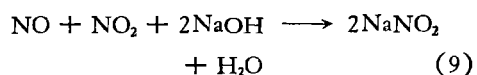
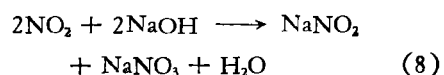


反应产物是硝酸铵及  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ , 没有二次污染。

由于入口  $\text{NO}_x$  浓度大, 以尿素酸性溶液吸收时, 反应产生大量气体, 贮槽中充满气泡, 致使循环泵的效率降低, 因而液体喷淋量降低, 影响了去除率。去除率即使在 90% 以上, 出口的  $\text{NO}_x$  浓度仍在 3000—5500ppm 之间, 详见表 2。

3. 氢氧化钠吸收  $\text{NO}_x$ 

氢氧化钠吸收  $\text{NO}_x$  反应式为:



(9) 式表明,  $\text{NO}_x$  中  $\text{NO}_2$  与 NO 的克分子比

表 1 清水吸收  $\text{NO}_x$  的结果 (21℃)

| 线 速 度<br>(m/sec) | 气 液 比<br>G/L | NO <sub>x</sub> 浓 度 (ppm)        |                                  |        |                 |                 |        | 去 除 率<br>(%) |
|------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|-----------------|-----------------|--------|--------------|
|                  |              | 入 口                              |                                  |        | 出 口             |                 |        |              |
|                  |              | NO <sub>x</sub> ×10 <sup>5</sup> | NO <sub>2</sub> ×10 <sup>5</sup> | 氧化度(%) | NO <sub>x</sub> | NO <sub>2</sub> | 氧化度(%) |              |
| 0.10             | 24.3         | 0.880                            | —                                | —      | 15400           | —               | —      | 82.6         |
| 0.10             | 11.5         | 1.800                            | 1.05                             | 58.3   | 20500           | 8210            | 40.1   | 88.6         |
| 0.10             | 11.5         | 2.100                            | —                                | —      | 22400           | —               | —      | 89.2         |
| 0.14             | 60.7         | 0.220                            | 0.127                            | 56.9   | 4100            | 1730            | 42.1   | 81.6         |
| 0.25             | 129          | 0.210                            | 0.170                            | 79.2   | 2900            | —               | —      | 86.5         |

表 2 10% 尿素酸性溶液吸收 NO<sub>x</sub> 的结果 (22℃)

| 线 速 度<br>(m/sec) | NO <sub>x</sub> 浓 度 (ppm)        |                                  |        |                 |                 |        | 去 除 率<br>(%) |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|-----------------|-----------------|--------|--------------|
|                  | 入            口                   |                                  |        | 出            口  |                 |        |              |
|                  | NO <sub>x</sub> ×10 <sup>5</sup> | NO <sub>2</sub> ×10 <sup>5</sup> | 氧化度(%) | NO <sub>x</sub> | NO <sub>2</sub> | 氧化度(%) |              |
| 0.20             | 0.890                            | 0.690                            | 78.1   | 2950            |                 |        | 96.7         |
| 0.20             | 0.870                            |                                  |        | 3740            |                 |        | 95.7         |
| 0.20             | 1.330                            |                                  |        | 3940            |                 |        | 97.0         |
| 0.27             | 0.810                            |                                  |        | 5120            | 2620            | 51.5   | 93.7         |
| 0.27             | 0.590                            |                                  |        | 3940            | 1750            | 44.5   | 93.3         |
| 0.34             | 0.740                            |                                  |        | 5510            | 2780            | 50.5   | 92.5         |

表 3 NaOH 溶液吸收 NO<sub>x</sub> 的结果 (28℃)

| 线 速 度<br>(m/sec) | 气液比<br>G/L | 喷淋密度<br>(m <sup>3</sup> /hr · m <sup>2</sup> ) | NaOH<br>浓 度<br>(%) | 时间<br>(hr) | NO <sub>x</sub> 浓 度 (ppm)        |                                  |            |                 |                 |            | 去除率<br>(%) |
|------------------|------------|------------------------------------------------|--------------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
|                  |            |                                                |                    |            | 入            口                   |                                  |            | 出            口  |                 |            |            |
|                  |            |                                                |                    |            | NO <sub>x</sub> ×10 <sup>5</sup> | NO <sub>2</sub> ×10 <sup>5</sup> | 氧化度<br>(%) | NO <sub>x</sub> | NO <sub>2</sub> | 氧化度<br>(%) |            |
| 0.1              | 21.1       | 16.9                                           | 3.5                | 0.5        | 0.72                             | 0.41                             | 56.9       | <100            | <100            |            | 99.9       |
| 0.1              | 21.1       | 16.9                                           |                    | 1.5        | 0.78                             |                                  |            | <100            |                 |            | 99.9       |
| 0.1              | 11.6       | 30.8                                           |                    | 2.5        | 0.49                             |                                  |            | 787             | 467             | 59.3       | 98.4       |
| 0.1              | 11.6       | 30.8                                           | 0.5                | 3.5        | 1.60                             |                                  |            | 31100           |                 |            | 81.0       |

表 4 NaOH 溶液的浓度对 NO<sub>x</sub> 去除率的影响 (26℃)

| 时间<br>(hr) | 流 量<br>(m <sup>3</sup> /hr) |     | 喷淋密度<br>(m <sup>3</sup> /hr · m <sup>2</sup> ) | 液槽<br>温度<br>(℃) | NaOH<br>浓度<br>(%) | NO <sub>x</sub> 浓 度 (ppm) |                                   |                                   |            |                 |                 | 去除率<br>(%) |            |
|------------|-----------------------------|-----|------------------------------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
|            |                             |     |                                                |                 |                   | 入 口                       |                                   |                                   | 出 口        |                 |                 |            |            |
|            | 气                           | 液   |                                                |                 |                   |                           | NO <sub>x</sub> × 10 <sup>5</sup> | NO <sub>2</sub> × 10 <sup>5</sup> | 氧化度<br>(%) | NO <sub>x</sub> | NO <sub>2</sub> |            | 氧化度<br>(%) |
| 0.5        | 14.2                        | 2.0 | 31                                             | 44              | 7.57              | 1.70                      |                                   |                                   | 370        | 170             | 45.9            | 99.8       |            |
| 1.5        | 14.2                        | 2.0 | 31                                             | 49              |                   | 1.10                      |                                   |                                   |            | 240             |                 |            |            |
| 2.5        | 14.2                        | 2.0 | 31                                             | 53              | 5.55              | 1.50                      |                                   |                                   | 390        |                 |                 | 99.7       |            |
| 3.5        | 14.2                        | 2.0 | 31                                             | 57              | 4.05              | 1.60                      |                                   |                                   | 890        |                 |                 | 99.4       |            |
| 4.5        | 14.2                        | 2.2 | 33                                             | 60              | 3.17              | 1.90                      |                                   |                                   | 1100       |                 |                 | 99.4       |            |
| 5.5        | 14.2                        | 2.1 | 32                                             | 62              |                   | 1.80                      |                                   |                                   | 830        |                 |                 | 99.5       |            |
| 6.5        | 14.2                        | 2.1 | 32                                             | 61              | 1.53              | 1.70                      |                                   |                                   | 1280       |                 |                 | 99.2       |            |

率≥1,即可有效地除去 NO<sub>x</sub>。

试验结果列于表 3、表 4 中。

表 3、表 4 的结果说明,入口 NO<sub>x</sub> 的氧化度在 50% 左右,去除率都在 99% 以上,净化后 NO<sub>x</sub> 出口浓度在 800 ppm 以下。直观效果是排气筒出口看不见黄烟,没有呛味。当碱液浓度降至 0.5% 时,去除率急剧下降至 81% 左右,因此,碱液浓度应控制在 1% 以上。液槽温度随着吸收的中和反应,温度有所升高,但去除率下降不明显。如在贮槽内加盘管用水冷却则更好。对于北京墨水厂炭黑硝化产生的 NO<sub>x</sub> 治理,吸收剂以 NaOH 为最好,净化后废气中 NO<sub>x</sub> 低于 800 ppm。

4. 炭黑硝化反应釜排放 NO<sub>x</sub> 总量的估

## 算和碱量的计算

根据表 3 的数据,经过 3 个小时,碱液浓度从 3.5% 降至 0.5%,耗碱 11.14 公斤。按式 (9) 计算,被吸收的  $N_2O_3$  理论量为:

$$N_2O_3 = \frac{76 \times 11.1}{80} = 10.5 \text{ 公斤}$$

其中 76 为  $N_2O_3$  分子量; 80 为 NaOH 分子量。

根据实测  $NO_x$  浓度和气体流量,计算  $NO_x$  总量为:

$$NO_x = \frac{90000 \times 10^{-6} \times 26 \times 3 \times 0.948}{22.4} \times 38 = 11.2 \text{ 公斤}$$

其中 90000 为表 3 中 3 个小时  $NO_x$  入口平均浓度 (ppm), 26 为实测气体量 ( $m^3$ /小时), 38 为 NO 和  $NO_2$  的平均分子量。0.948 为平均吸收率。

根据耗碱量计算的  $NO_x$  量与根据实测  $NO_x$  量比较接近,说明  $NO_x$  的分析和气体流量的测定数据是可靠的。

以耗碱量估算,反应 20 小时,将排放  $NO_x$  废气 70 公斤,约需纯碱 74 公斤。

## 结 语

1. 丝网波纹填料是一种新型的高效精馏和气液吸收的填料,它具有比表面积大 ( $719 m^2/m^3$ ), 阻力小等特点。当空塔线速度为 0.1—0.2 米/秒,气液比为 20 左右,塔阻力仅

为 20—30 毫米水柱。而且填充与拆卸方便。

2. 选用 NaOH 溶液吸收该厂  $NO_x$  废气是适当的。对  $NO_x$  废气连续监测表明,  $NO_x$  浓度甚高,一般在 10% 左右。我们采用补充少量空气的方法,使氧化度大于 50%,适合 NaOH 吸收。测定结果表明,去除率达 99% 以上,放空废气中  $NO_x$  不超过 800 ppm,控制了  $NO_x$  的污染。

吸收了  $NO_x$  后的废碱液用大缸贮存,经日照自然蒸发、浓缩和氧化,可作为染化厂的原料和北方冬季修路的防冻剂。

3. 水吸收高浓度、高氧化度的  $NO_x$  废气,当空塔线速度为 0.1—0.2 米/秒时,去除率为 80% 以上。如果适当增加高度,去除率有所增加。

尿素酸性溶液吸收  $NO_x$ , 对于氧化度很高的废气(即废气中  $NO_x$  全部为  $NO_2$  或只有少量 NO) 而言,效果是好的。本试验中由于  $NO_x$  浓度很大,吸收反应产生大量气泡,阻碍了水循环泵的正常运转,使喷淋液体减少,从而影响了去除率。

4. 本文所述的方法设备简单,操作方便,费用低,对于其它硝化反应排放的高浓度、高氧化度的  $NO_x$  废气,本法也适用。

## 参 考 文 献

- [1] 张桦等,环境科学学报, 2(2), (1982).
- [2] B. E. Saltzman, *Anal. Chem.*, **26**, 1949 (1955).
- [3] 程祖良等,环境科学丛刊, (10)49, (1980).

(上接第 80 页)

以此分级做出水质评价图。在 300 平方公里范围内,以市区东北部和浑河南岸靠近一级阶地的各水源水质稍清洁,市区中部和中南部的各水源水质受到一般污染,而市区西南部(下游污水汇集地区)的 1 号水源水质污染较为严重,与沈阳市地势(由东北向西南倾斜)、地貌及其污染源的轮廓大体相近。

## 三、 讨 论

1. 设计水质指数时,应根据不同水体(地面或地下水)、水体污染源和水的用途等具体情况,因地制宜的选择参数。除考虑生活污水引起的污染,选

择一般水质参数外,对受工业废水和农药污染的水体,其毒物污染不容忽视,必须在水质指数中有所反映。对于一些毒物,应从极微量开始控制。

2. 在水质评价中,应用水质指数作为计算尺度,能观察水体水质状况和不同时期水质变化趋势和污染控制方面取得的进展。如采用同一水质指数数学模式,便于在时间上和空间上对比。

3. 就一个地区来说,应用水质指数评价水体水质时,似不应单纯考虑自来水水质,而应结合污染源(地面河流)和地质、底质等结果综合评价,并应当同时绘制水质评价地图。