

黄磷乳浊液脱硝及改性研究

秦毅红, 聂成肖, 张 丽
(中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用黄磷乳浊液为吸收剂, 考察了黄磷浓度、反应温度、搅拌速度、氧气浓度、烟气流量等影响因素对脱硝率的影响, 并且通过添加碳酸钙进行改性, 提高了体系的脱硝率。结果表明, 脱硝率随黄磷浓度增大、反应温度升高、搅拌速度增大而升高; 随烟气流量的增大而下降; 加入碳酸钙改性可以明显提高体系脱硝效果; 烟气流量400 mL/min, 反应温度50 ℃, 搅拌速度1 200 r/min, 氧气浓度12%, 黄磷浓度6 g/L, 碳酸钙浓度2 g/L的条件下, 处理NO浓度为0.06%的烟气, 反应30 min体系脱硝率可达到84.76%。

关键词: 黄磷; 臭氧; 乳化; 脱硝

中图分类号: X511

文献标志码: A

Research of Denitrification and Modification by Yellow Phosphorus Emulsion

Qin Yihong, Nie Chengxiao, Zhang Li
(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this research, by use of yellow phosphorus emulsion as absorbent, influences of the factors such as yellow phosphorus concentration, reaction temperature, stirring rate, oxygen concentration and gas flow rate on denitrification rate are investigated. Furthermore, modification is performed by addition of calcium carbonate to improve the denitrification efficiency of the system. The results show that the denitrification efficiency rises with the increase of yellow phosphorus concentration, reaction temperature and stirring rate, but decreases with the increase of flue gas flow rate. Denitrification efficiency of the system is obviously improved by addition of calcium carbonate for modification. Under the conditions that flue gas flow rate is 400 mL/min, reaction temperature is 50 ℃, stirring rate is 1 200 r/min, oxygen concentration is 12%, yellow phosphorus concentration is 6 g/L and calcium carbonate concentration is 2 g/L, the denitrification efficiency of the flue gas with NO concentration of 0.06% can reach to 84.76% after 30 minutes of reaction.

Keywords: Yellow Phosphorus; Ozone; Emulsification; Denitrification

CLC number: X511

我国是以煤炭为主要能源的国家, 煤炭燃烧过程中会产生SO₂、NO_x、PM、重金属等污染物, 对环境造成严重危害^[1-2]。其中NO_x (N₂O、NO、N₂O₃、NO₂、N₂O₄等) 不仅会引发酸雨、光化学烟雾和雾霾等环境问题还会破坏臭氧层, 因此开发一种廉价高效的脱硝技术显得尤为重要^[3]。黄磷诱发氧化技术是由美国劳伦斯伯克利国家实验室 (Lawrence Berkeley Laboratory) 开发提出的^[4]。在有O₂存在的条件下, 黄磷与O₂接触可产生具有

强氧化性的臭氧 (O₃) 和氧原子 (O)。臭氧的氧化还原电位 (2.07 V) 仅次于F₂ (2.87 V), 国内外常利用这一特性将其应用于氧化脱硝^[5-6]。王智化等^[7]的研究表明, 在100~200 ℃内臭氧均可对NO进行有效氧化, 氧化率可达到80%以上。刘志龙^[8]的研究发现, 在反应时间1~3 s、反应温度50~60 ℃下臭氧对NO有较好的氧化效率。姜树栋等^[9]利用臭氧氧化烟气中NO脱硝制备硝酸, 发现O₃与NO摩尔比为2时, 硝酸产率可达到

收稿日期: 2014-06-16

基金项目: 湖南省研究生科研创新项目 (CX2011B106)

作者简介: 秦毅红 (1956-), 女, 教授。研究方向: 冶金环境化学和应用电化学。E-mail: qinyihong@163.com

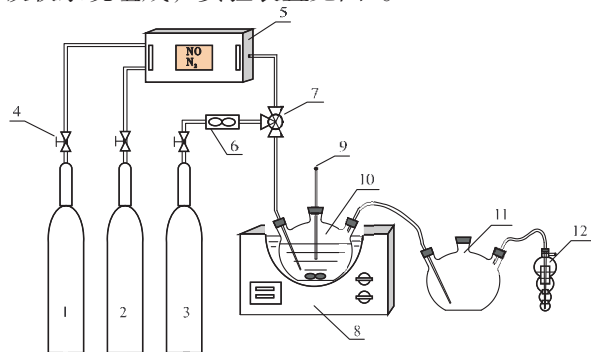
通信作者: 聂成肖 (1988-), 男, 硕士研究生。研究方向: 烟气脱硫脱硝。E-mail: 784620710@qq.com

88%。王智化等^[10]还对臭氧氧化NO的机理进行了研究,发现在O₃不过量的情况下,NO的氧化产物主要是NO₂。

但上述研究均采用臭氧发生器制备臭氧进行氧化脱硝,目前国内外对采用黄磷诱发产生O₃氧化脱硝过程缺少系统性研究,因此本文对该过程中各影响因子对脱硝率的影响进行了研究。

1 实验部分

本实验由配气系统、氧化吸收系统及尾气吸收系统组成,实验装置见图1。



1.N₂钢瓶 2.NO钢瓶 3.O₂钢瓶 4.可控阀门 5.MF-4B型配气仪 6.转子流量计 7.多控制阀门 8.恒温水浴锅 9.温度计 10.三口烧瓶(液相) 11.三口烧瓶(气相) 12.鼓泡反应器

图1 实验装置

首先钢瓶气体NO与高纯N₂经MF-4B型配气仪混合后配制出所需浓度的NO气体与氧气混合得到模拟烟气,误差为 $\pm 5 \times 10^{-6}$ 。液相氧化吸收装置为装有一定浓度黄磷水乳液的三口烧瓶,采用集热式磁力搅拌器控制反应温度,误差为 $(\pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。模拟烟气通过氧化吸收装置氧化后进入装有一定浓度的氢氧化钠溶液的尾气吸收装置,反应30 min后采用紫外分光光度法和N-(1-萘基)-乙二胺光度法分别检测吸收液及尾液中NO³⁻和NO²⁻的含量计算脱硝率,体系脱硝率计算公式如下:

$$\eta_N = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + m_4}{m_T} \times 100\%$$

η_N 为体系脱硝率; m_1 , m_2 分别为吸收液和尾液中的硝酸盐氮的含量; m_3 , m_4 分别为吸收液和尾液中的亚硝酸盐氮的含量; m_T 为通入的模拟烟气中氮的总量。

2 结果与讨论

2.1 黄磷浓度对脱硝率的影响

[O₃]/[NO]理论反应比为1,实验过程中黄磷浓度会影响单位时间内臭氧的生成总量,因此先研究黄磷浓度对脱硝率的影响。反应采用NO浓度为0.06%的模拟烟气,控制反应温度50℃,氧气浓度10%,烟气流量600 mL/min,搅拌速度1 000 r/min,碳酸钙加入量0 g/L,黄磷浓度对脱硝率的影响见图2。

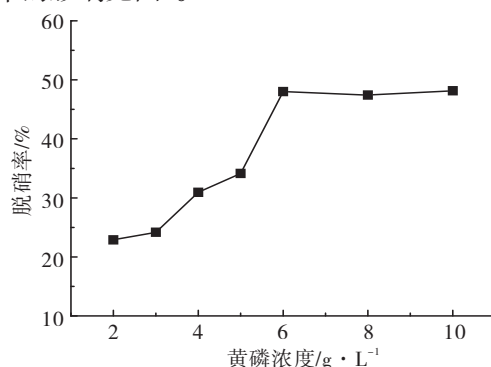
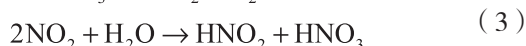
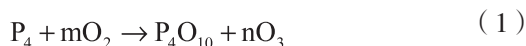


图2 黄磷浓度对脱硝率的影响

图2可见,黄磷浓度由2 g/L增大到6 g/L时,脱硝率由22.89%增大到48%,在6 g/L到10 g/L的范围内脱硝率基本维持在48%左右。可能是因为黄磷浓度增大,促进反应(1)向右进行,产生臭氧及活性氧原子的量增多,增大了[O₃]/[NO]比值,从而又促进反应(2)向右移动,同时NO₂不断溶解,反应(3)也促使反应(2)向右进行,提高了脱硝率。但是当黄磷浓度达到一定值后,继续增大黄磷浓度,产生的臭氧会逐渐增多,但是体系脱硝率没用明显提高,推测此时臭氧与NO的氧化反应主要取决于其他影响因素而不是臭氧与一氧化氮的摩尔比。



2.2 反应温度对脱硝率的影响

由于黄磷的熔化温度为44.1℃,温度变化会影响黄磷的乳化效果,因此考察反应温度对脱硝率影响。控制黄磷浓度为6 g/L,其他条件不变,反应温度对脱硝率的影响见图3。

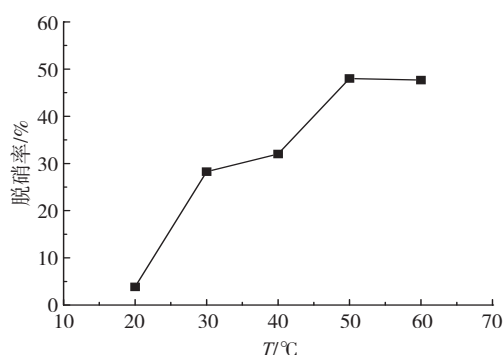


图3 反应温度对脱硝率的影响

由图3可知, 温度在20~50 $^\circ\text{C}$ 范围内, 脱硝率明显提高, 由3.85%增大到48%, 继续升高温度, 体系脱硝率基本不变。这是因为当反应温度低于黄磷的熔化温度时, 黄磷处于固态, 氧气与黄磷的反应为气固反应, 温度逐渐升高, 有利于气固反应的传质过程, 产生的臭氧及活性氧原子增多, 从而使更多的NO被氧化吸收, 脱硝率有所提高。当温度达到50 $^\circ\text{C}$ 后, 黄磷完全熔化为液态, 在磁力搅拌作用下, 黄磷在水中可以分散得很细微, 增大了氧气与黄磷的接触面积, 体系产生的臭氧及活性氧原子量增大, 使脱硝率提高。实验过程中还发现当温度升高到60 $^\circ\text{C}$ 以上时黄磷会自燃。

2.3 搅拌速度对脱硝率的影响

由温度条件实验可知, 黄磷乳化状态对体系脱硝率有比较明显的影响, 而搅拌可以使黄磷在溶液中分散更均匀, 强化乳化过程。因此控制其他条件不变, 考察搅拌速度对体系脱硝率的影响, 结果见图4。

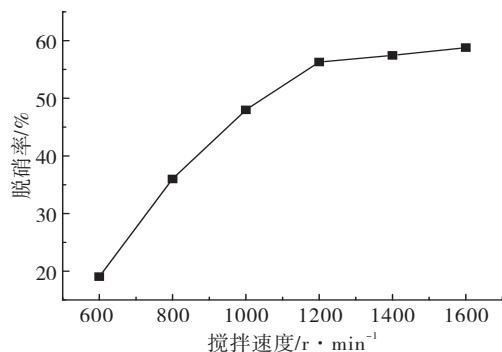


图4 搅拌速度对脱硝率的影响

由图4可知, 搅拌速度在600 r/min到1 200 r/min范围内增大时, 搅拌作用使黄磷的分散也越来越均匀, 增大了气液接触面积, 臭氧及活性氧原子的产生量增多, 同时由于搅拌作用臭氧在液相中的分布也比较均匀, 脱硝率可由19.04%提高到56.31%。当搅拌速度增大到一定程度后, 黄磷已均匀分散在溶液当中, 此时搅拌对反应的进行有两方面作用, 一方面强化气液传质过程, 使脱硝率提高, 另一方面加速臭氧的分解逸出, 不利于 O_3 与NO的接触, 使脱硝率降低。二者相互作用, 使体系脱硝率不再有明显提高。实验条件下较为合适的搅拌速度为1 200 r/min。

2.4 氧气浓度对脱硝率的影响

臭氧的产生需要有氧气的存在, 因此氧气浓度可能会影响臭氧产生过程进而影响脱硝率, 氧气浓度对脱硝率的影响见图5。

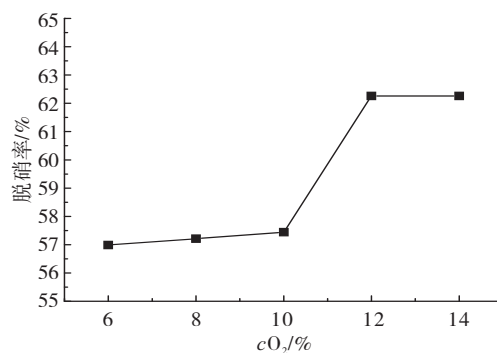


图5 氧气浓度对脱硝率的影响

由图5可以发现氧气浓度在6%到10%范围内, 脱硝率均维持在57%左右, 当氧气浓度继续增大到12%后脱硝率可提高至62%。这是因为, 氧气与一氧化氮的反应速率要远低于臭氧与一氧化氮的速率, 实验过程中主要发生臭氧与一氧化氮的氧化反应。氧气浓度较低时, 产生的 O_3 量较少, 大部分NO未被氧化直接逸出, 脱硝率比较低。提高氧气浓度, 可促进反应(1)向右移动, 增大臭氧的生成量, 从而提高了脱硝率。但氧气浓度增大到12%后, 氧气与黄磷的气液反应达到平衡, 产生的臭氧量维持稳定, 脱

硝率基本不变。

2.5 烟气流量对脱硝率的影响

实验过程为气液接触反应，因此烟气流量会影响气体在溶液中的停留时间，对脱硝率产生影响。控制氧气浓度为12%，改变烟气流量进行实验，结果见图6。

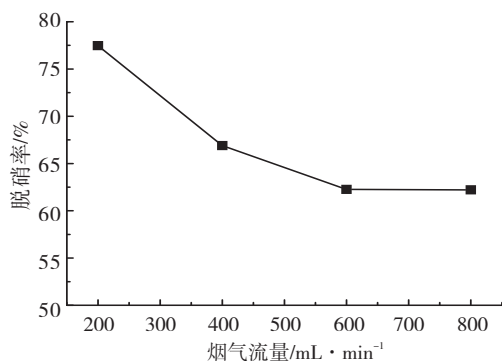


图6 烟气流量对脱硝率的影响

由图6可知，烟气流量在200~600 mL/min范围内，脱硝率有所下降，由77.47%降至62.26%，这可能因为，气液反应过程中，气流量增大，气体停留时间变短，气液接触反应不彻底，臭氧及氧原子产生量降低，很大一部分NO未被氧化而直接排空。因此气流量越低，脱硝效果越好，但是烟气流量降低会使体系处理烟气量降低，限制体系的适用性，由图6可以发现，烟气流量在400 mL/min时脱硝率较之600 mL/min有较明显提高，因此综合考虑脱硝性能及体系适用性，选取烟气流量为400 mL/min。

2.6 黄磷乳浊液脱硝体系的改性研究

实验过程发现，吸收NO₂等酸性气体后，吸收液pH会降低，对酸性气体的吸收能力也逐渐降低，因此考虑向黄磷乳浊液中添加碱性物质调节pH以维持较好的吸收效果。由于目前国内普遍应用的脱硫技术为石灰石—石膏法，考虑将该脱硝技术与之结合实现同时脱硫脱硝，本文采用碳酸钙作为改性剂，调节体系pH。碳酸钙浓度对脱硝率的影响及反应后吸收液pH值的变化见图7。加入一定量碳酸钙后，体系脱硝率及吸收液pH随时间变化；固定碳酸钙浓度为2 g/L，考察体系脱硝率及吸收液的终点pH值随时间的变化见图8。

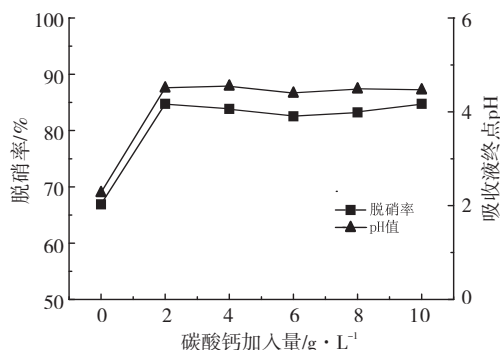


图7 碳酸钙加入量对脱硝率的影响

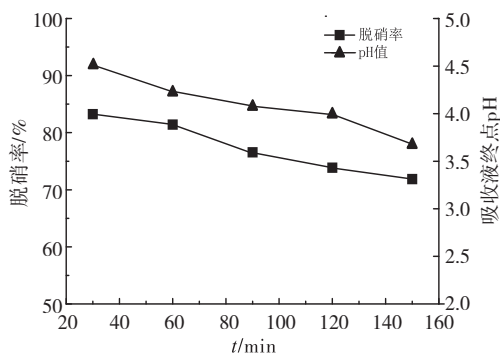
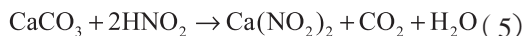
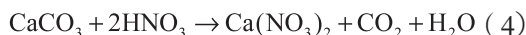


图8 碳酸钙浓度为2 g/L时脱硝率随时间的变化

由图7可知，加入碳酸钙后，体系脱硝率有明显提高，由未添加碳酸钙时的66.89%增大到添加2 g/L碳酸钙时的84.76%，吸收液终点pH值也由2.28增大到4.51。这可能是因为碳酸钙的加入，发生反应（4）和（5）促进了NO₂的吸收，其次乳化后的黄磷小液滴可附着在碳酸钙颗粒表面，使其有更好的分散性，利于臭氧生成。继续增大碳酸钙的加入量，反应后吸收液的pH值基本维持不变，脱硝率也无明显变化。



由图8可知，随着反应时间的延长，吸收液终点pH值逐渐降低。这可能是因为，随反应的进行，吸收液不断吸收酸性气体NO₂，碳酸钙不断被消耗，体系pH逐渐降低。同时还可以发现脱硝率也随反应时间的延长逐渐降低，这可能是因为，一方面，随着反应的进行，黄磷浓度不断降低，产生的臭氧量逐渐减小，另一方面，吸收液pH逐渐减小，降低了对酸性气体的吸收，使一

部分 NO_2 未被吸收而直接排空。由此可知, 碳酸钙的加入可以有效改变黄磷乳浊液的氧化吸收性能, 反应时间为30 min, 碳酸钙浓度为2 g/L时, 实验条件下可达到的最大脱硝率为84.76%。但是延长反应时间, 需要向溶液中补充碳酸钙。

3 结论

对碳酸钙—黄磷乳浊液脱硝技术进行了工艺研究, 得到如下结论。

(1) 通过控制反应条件, 黄磷乳浊液对NO有较好的脱除效果。

(2) 增大黄磷浓度、反应温度、搅拌速度和氧气浓度, 体系脱硝率均表现出先增大后基本不变的趋势。体系脱硝率随烟气流量的增大逐渐降低。

(3) 碳酸钙的加入, 可以增强黄磷的乳化效果, 调节了反应体系的pH, 从而明显提高了体系的脱硝率。实验研究发现, 当加入碳酸钙为2 g/L, 黄磷浓度为6 g/L, 氧气浓度为10%, 反应

温度为50 ℃, 搅拌速度为1 200 r/min, 烟气流量为400 mL/min, 反应30 min后体系脱硝率可达到84.76%。

参考文献

- [1] 吴忠标. 大气污染控制工程[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 325–328.
- [2] 刘金伟, 刘宁. 我国氮氧化物污染防治技术的现状、政策与发展[J]. 科学时代, 2007(17): 77–79.
- [3] 侯建鹏, 朱云海, 唐燕萍. 烟气脱硝技术研究[J]. 电力环境保护, 2007, 23(3): 24–27.
- [4] Chang S G, Liu D K. Removal of nitrogen and sulphur oxides from waste gas using a phosphorus/alkali emulsion[J]. Nature, 1990, 343(6254): 151–153.
- [5] Mok Y S, Lee H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption–reduction technique[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(7): 591–597.
- [6] 赵卫星, 肖艳云, 林亲铁, 等. 烟气脱硝技术研究进展[J]. 广东化工, 2007, 34(5): 59–61.
- [7] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO_2 的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(11): 1–5.
- [8] 刘志龙. 臭氧氧化法烟气脱硝初步研究[J]. 炼油技术与工程, 2012, 42(9): 23–25.
- [9] 姜树栋, 王智化, 周俊虎, 等. 臭氧氧化烟气脱硝制硝酸的试验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(1): 57–61.
- [9] 环境保护部环境规划院. 广州市环境总体规划研究[R]. 北京: 环境保护部环境规划院, 2014.
- [10] 环境保护部环境规划院. 威海市环境总体规划研究[R]. 北京: 环境保护部环境规划院, 2014.
- [11] 薛文博, 付飞, 吴舜泽, 等. 福州市大气环境红线空间区划研究[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(6): 19–23.
- [12] 余向勇. 城市环境总体规划的水环境系统研究—以宜昌为例[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(1): 1–4.
- [13] 张南南, 万军, 苑魁魁, 等. 空气资源评估方法及其在城市环境总体规划中的应用[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1572–1578.
- [14] 谢洪斌, 谭德军, 罗真富, 等. 重庆一小时经济圈土地适宜性评价与整理三维可视化研究[J]. 中国土地科学, 2012, 26(6): 85–91.
- [15] 谈明洪, 李秀彬. 世界主要国家城市人均用地研究及其对我国的启示[J]. 自然资源学报, 2010, 25(11): 1813–1821.
- [2] 王东林. 土地供应: 坚守红线 破解瓶颈[N]. 江西日报, 2010–07–16(C02).
- [3] 陈伟. 大城市将进入存量土地高效利用时代[N]. 证券时报, 2014–01–14(03).
- [4] 第七届中国西部科技进步与经济社会发展专家论坛[OL]. 中国水网, 2004.
- [5] 中共中央国务院. 《国家新型城镇化规划(2014–2020年)》[OL]. 中共中央人民政府网国务院公报, 2014.
- [6] 李铁, 范毅. 新城新区建设现状调查和思考[EB/OL]. 城乡研究动态(国家发改委城市和小城镇改革发展中心内部刊物), 229. <http://www.ccud.org.cn/2013-09-26/113349759.html>
- [7] 吴舜泽, 王金南, 邹首民, 等. 珠江三角洲环境保护战略研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [8] 环境保护部环境规划院. 长吉联合都市区环境保护战略研究[R]. 北京: 环境保护部环境规划院, 2011.