

# 硝酸酸洗中 NO<sub>x</sub> 废气治理技术研讨

苏 维

(洛阳有色金属加工设计研究院 471039)

**摘 要** 采用硝酸或硝酸与其它酸的混合酸对金属表面进行处理时,会产生大量的含 NO<sub>x</sub> 的酸雾,在金属酸洗过程中以投加吸附剂、抑制剂来控制 NO<sub>x</sub> 污染,同时以水或其它吸收剂进行综合治理,是治理这种污染的有效方法。本文简要介绍了吸附法、化学抑制法控制 NO<sub>x</sub> 的机理、试验方法及生物法脱硝的技术。

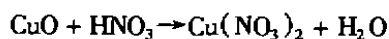
**关键词** NO<sub>x</sub> 吸附 抑制剂 氧化还原 副反应 净化效率

## 前 言

在有色金属如铜材、钛材、单晶硅等生产过程中,为使制品表面光洁,同时去除金属表面氧化层,通常采用 10% ~ 35% 的 HNO<sub>3</sub> 溶液或 HNO<sub>3</sub> 和其它酸的混合酸对其进行表面处理。在酸洗过程中,由于金属及金属氧化物与酸的激烈反应,产生大量的 NO<sub>x</sub>,浓度达 200 ~ 3500mg/m<sup>3</sup>。氮氧化物包括 N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,总称氮氧化物,用 NO<sub>x</sub> 表示。酸洗过程中产生的 NO<sub>x</sub> 主要为 NO 和 NO<sub>2</sub>,如不加治理,直接排入大气中,将对周围环境、人群身体健康及其它动植物产生严重危害。

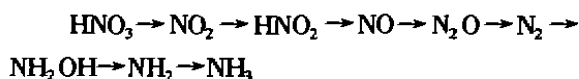
## 1 NO<sub>x</sub> 的产生及特性

在酸洗过程中,酸洗液与金属及金属氧化物反应,使金属及金属氧化物溶解于酸洗溶液中,HNO<sub>3</sub> 与金属及氧化物的化学反应如下(以 Cu 为例):

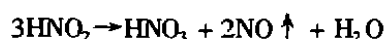
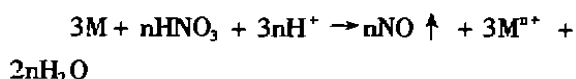
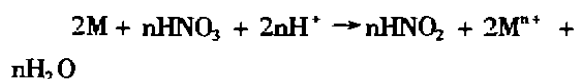
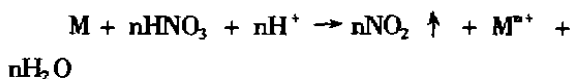


HNO<sub>3</sub> 具有较强的氧化作用,在氧化还

原反应中,可以被还原为下列不同程度的产物:



HNO<sub>3</sub> 的还原程度主要取决于本身的浓度及金属的活泼性,浓硝酸被还原成 NO<sub>2</sub>,稀硝酸被还原成 NO,其反应如下:



NO 微溶于水,可溶于乙醇和硝酸,在空气中可缓慢地氧化为 NO<sub>2</sub>,与氧化剂反应生成 NO<sub>2</sub>,与还原剂反应生成 N<sub>2</sub>;NO<sub>2</sub> 溶于水和硝酸,和水反应生成 HNO<sub>3</sub> 和 HNO<sub>2</sub>,和碱及强碱弱酸盐反应生成硝酸盐和亚硝酸盐,和还原剂反应还原为 N<sub>2</sub>。

## 2 NO<sub>x</sub> 常用的治理方法

NO<sub>x</sub> 通常采用的治理方法有吸收法、氧

化还原法和吸附法。

### ① 吸收法

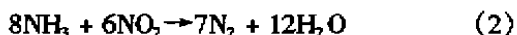
吸收法是采用碱溶液如  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaCO}_3$  等作为吸收剂,通过碱与  $\text{NO}_x$  反应生成硝酸盐或亚硝酸盐除去  $\text{NO}_x$ ,反应如下:



采用该方法存在的缺点主要是由于  $\text{NO}_x$  气体与吸收液在两相接触过程中的液膜阻力较大,导致实际吸收效率偏低,净化效果不理想,且受反应生成的副产品销路的影响,运行成本较高。

### ② 氧化还原法

氧化还原法通常是采用含铂、钯等贵金属的催化剂,利用  $\text{NH}_3$  作为还原剂,在一定条件下使  $\text{NO}_x$  还原成  $\text{N}_2$ ,主要化学反应如下:



该方法能将  $\text{NO}_x$  还原为无害的  $\text{N}_2$ ,但是有副反应(3)的存在,因此要求催化剂对主反应有良好的选择性,对副反应有较好的抑制作用,催化剂的选择是该方法的关键,且由于消耗大量的  $\text{NH}_3$ ,导致生产成本较高。

### ③ 吸附法

通常采用丝光沸石分子筛、泥煤、风化煤等吸附废气中的  $\text{NO}_x$ ,采用该方法净化效率较高,但需大量的吸附剂,占地面积大。如用丝光沸石分子筛作吸附剂,运行中需反复升温、降温(再生),能量消耗大。

## 3 新的治理方法探讨

针对常用治理方法存在的缺陷,人们在不断探讨较完善的治理方法,通过选择催化剂,抑制还原反应中的副反应,提高效率,降低成本。在酸性洗液中加入复合化学抑制

剂,也可以减少酸洗过程  $\text{NO}_x$  的产生。我们曾采用在酸洗液中加入酸雾灵(一种发泡剂),吸附产生的  $\text{NO}_x$ 。近年来国际上也开始用了用微生物进行废气脱硝的基础研究工作。

### 3.1 $\text{NO}_x$ 的吸附实验

针对某厂铜材及镀铜材加工生产实际情况,我们专门进行了这方面的实验。在保证产品质量的同时如何减少  $\text{NO}_x$  的排放的关键在于有效地控制槽液成分。本试验在槽液中加入一种酸雾灵作吸附剂,反应时形成厚度约 1~5cm 的泡沫层,吸附酸性反应产生  $\text{NO}_x$ ,同时抑制  $\text{NO}_x$  的产生,测定其  $\text{NO}_x$  的排放浓度,定量地说明酸雾灵对  $\text{HNO}_3$  酸洗产生的  $\text{NO}_x$  的吸附效果。

#### 3.1.1 试验准备

试验用 20% 的  $\text{HNO}_3$  + 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性溶液洗铜板材,在酸洗液中加入酸雾灵,通过测定  $\text{NO}_x$  排放浓度,定时地说明酸雾灵对  $\text{NO}_x$  的吸附效果。

#### 3.1.2 试验步骤及结果

##### ① 试验步骤

试验一:配制浓度 20%  $\text{HNO}_3$  及 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 2000ml,分别装入 2 个 1000ml 的烧杯中,1# 不加酸雾灵,2# 加入 5% 的酸雾灵,搅拌均匀后放入铜板,同时取样。反应温度 70℃,取样时间 5min,流量 0.3L/min,取样方法同大气采样中  $\text{NO}_x$  采样方法。

试验二:配制 15%  $\text{HNO}_3$  及 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液进行试验,反应温度、取样时间及方法同上。

试验三:配制与试验二同样的酸洗液,将反应温度降至 40℃,实验步骤、取样时间及方法同上。

##### ② 试验结果(见表 1)

在试验一和试验二放入铜板均发生强烈反应,同时产生黄烟,加入酸雾灵的洗液由于产生一层厚度约 1~5cm 的泡沫层,阻隔了黄烟的逸散。

表1 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液洗 Cu 板试验

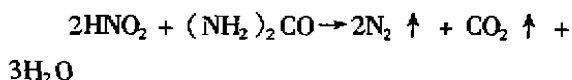
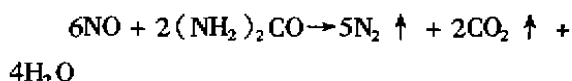
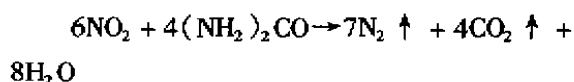
| 项 目                     | 试验一  |     | 试验二  |      | 试验三 |     |
|-------------------------|------|-----|------|------|-----|-----|
| 烧杯号                     | 1 #  | 2 # | 1 #  | 2 #  | 1 # | 2 # |
| 水浴温度℃                   | 70   | 70  | 70   | 70   | 40  | 40  |
| 时间 min                  | 5    | 5   | 5    | 5    | 5   | 5   |
| 采样流量 L/min              | 0.3  | 0.3 | 0.3  | 0.3  | 0.3 | 0.3 |
| 测试浓度 mg/Nm <sup>3</sup> | 4490 | 800 | 6035 | 2107 | 236 | 135 |

从试验结果可以看出,加入酸雾灵的洗液 NO<sub>x</sub> 散发量较不加酸雾灵的要低,可见酸雾灵可有效地吸附产生的 NO<sub>x</sub>,但去除率较低,不能满足达标排放的要求,说明仅在洗液中加入吸附剂的方法只能有效地降低 NO<sub>x</sub> 的浓度,尚不能达标排放,仅可作为辅助的治理措施。

### 3.2 抑制剂的使用

#### 3.2.1 试验方法、步骤

硝酸在氧化还原反应中的还原程度除主要取决于硝酸洗液本身的浓度外,还与还原剂的性质有关,因此加入适当的还原剂,将酸洗中产生的 NO<sub>x</sub> 在酸洗液中进一步还原为 N<sub>2</sub>,是治理 NO<sub>x</sub> 污染的可行方法。选择抑制剂必须具有较有效的抑制 NO<sub>x</sub> 产生外,还须具有①不影响产品质量,不增加酸耗;②不产生二次污染;③价格低,可以广泛应用等条件。本试验以复合抑制剂中尿素为例进行。化学反应如下:



根据某厂酸洗液的成分配制酸洗液,分别装入2个烧杯中,1#杯不加抑制剂,2#杯加入抑制剂进行对比试验。采用钢板进行试验,步骤同上,采样时间为30min。

#### 3.2.2 试验结果

试验结果见表2、表3。

表2 三酸(硫酸、盐酸、硝酸)洗试验

| 项 目                     | 试验一   |       | 试验二   |       | 试验三   |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 烧杯号                     | 1 #   | 2 #   | 1 #   | 2 #   | 1 #   | 2 #   |
| 水浴温度℃                   | 40~70 | 40~70 | 70~80 | 70~80 | 80~85 | 80~85 |
| 取样时间 min                | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
| 采样流量 L/min              | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 测试浓度 mg/Nm <sup>3</sup> | 19950 | 311   | 26370 | 300   | 28520 | 216   |

表3 二酸(盐酸、硝酸)洗试验

| 项 目                     | 试验一   |       | 试验二   |       | 试验三  |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 烧杯号                     | 1 #   | 2 #   | 1 #   | 2 #   | 1 #  | 2 #   |
| 水浴温度℃                   | 30~45 | 30~45 | 50~55 | 50~55 | 60   | 60    |
| 取样时间 min                | 30    | 30    | 30    | 30    | 30   | 30    |
| 采样流量 L/min              | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3  | 0.3   |
| 测试浓度 mg/Nm <sup>3</sup> | 936   | 3.77  | 3680  | 14.65 | 7450 | 53.60 |

实验结果表明,在向酸洗液中加入抑制剂后,产生的 NO<sub>x</sub> 绝大部分在酸洗液中已被还原除去,NO<sub>x</sub> 排放浓度大大降低,具有去除效率高,治理效果好且投资少的优点,但抑制剂受酸洗溶液浓度及成分限制。

### 3.3 生物法脱硝的研究

#### 3.3.1 反应机理

用微生物进行废气脱硝是近年来国际上开展的基础研究工作。其原理是利用反硝化细菌的生命活力去除废气中的 NO<sub>x</sub>。在反硝化过程中,NO<sub>x</sub> 通过反硝化细菌的同化反硝化(合成代谢)还原有机氮氧化物,成为菌体的一部分;异化反硝化(分解代谢),最终转化为 N<sub>2</sub>。由于反硝化细菌是一种兼性厌氧菌,以 NO<sub>x</sub> 作为电子受体进行厌氧呼吸,故不象好氧呼吸那样释放更多的 ATP,相应合成的细胞物质较少。在生物反硝化过程中,以异化反硝为主,因此生物法净化 NO<sub>x</sub> 也主要是利用反硝化细菌的异化硝化作用。

#### 3.3.2 试验方法及结果

试验采用生物膜填料塔进行。填料为轻质实体陶粒,反硝化细菌来自污水处理厂二

# 采暖系统的质量调节

金 锋

(洛阳有色金属加工设计研究院 471039)

**摘 要** 本文介绍了热水采暖系统中质量调节的两种基本方法:水量调节和温度调节。根据当地气候条件及运行经验,给出了温度调节时供、回水温度的计算公式及水量调节时应遵循的几个主要原则。

**关键词** 热水采暖 水量调节 温度调节 供水温度

沉池中的活性污泥,经过 10~15 天的处理培养后进行挂膜培养,然后装入填料塔用 NO<sub>x</sub> 的废气进行驯化。同时用一空白(填料为陶粒)塔并联进行对比试验,试验结果如表 4、表 5 所示。

表 4 生物法对 NO<sub>x</sub> 的试验 单位: mg/Nm<sup>3</sup>

| 项目  | 时间(min) |     |       |       |     |
|---|---------|-----|-------|-------|-----|
|   | 30      | 60  | 90    | 150   | 300 |
| 空白塔   | 55      | 110 | 137.5 | 192.5 | 220 |
| 生物膜填料塔  | 44      | 44  | 44    | 44    | 44  |
| 入口浓度 $C_0 = 550 \text{ mg/m}^3$ , $Q = 0.2 \text{ L/min}$ ,<br>$T = 20^\circ\text{C}$ |         |     |       |       |     |

表 5 生物法对 NO 的试验 单位: mg/Nm<sup>3</sup>

| 项目  | 时间(min) |      |       |      |       |
|---|---------|------|-------|------|-------|
|   | 30      | 60   | 90    | 150  | 300   |
| 空白塔   | 62.5    | 100  | 137.5 | 200  | 237.5 |
| 生物膜填料塔  | 37.5    | 37.5 | 37.5  | 37.5 | 37.5  |
| 入口浓度 $C_0 = 250 \text{ mg/m}^3$ , $Q = 0.2 \text{ L/min}$ ,<br>$T = 20^\circ\text{C}$ |         |      |       |      |       |

从试验结果可以看出反硝化细菌挂膜的生物膜填料塔净化低浓度含 NO<sub>x</sub> 废气,去除率可达 90% 以上,对含 NO 的废气去除率可达 80% 以上,过程简单,操作方便,无二次

污染,是一种有前途的脱硝方法。但也有其局限性,首先废气出口温度须控制在 30~40℃ 范围内,其次入口浓度不能太高,一般适用于低浓度的治理,再次是单位时间内去除总量存在限制,这是由于受活性细菌的总量限制的缘故。

治理 NO<sub>x</sub> 是一个复杂的过程,目前治理效果还不理想,受到条件的制约。如何从技术、经济、操作及有无二次污染等多方面寻求最佳解决方案是解决 NO<sub>x</sub> 污染的根本。治理 NO<sub>x</sub> 可以采用单一的治理方法,也可以采用多种方法综合治理。

## 参 考 文 献

- [1] 蒋文举. 生物法废气脱硝研究. 环境科学, 1995, (5).
- [2] 谭康宁. 钢材混酸酸洗中 NO<sub>x</sub> 与酸雾综合治理技术的研究与应用. 环境工程, 1995, (6)
- [3] 杨淑仙. 环境工程微生物学. 昆明工学院, 1988.
- [4] 宋文彪. 空气污染控制工程. 冶金工业出版社, 1985.
- [5] 戴耀南, 等. 环保工作者实用手册. 冶金工业出版社, 1984.