

# 富氧燃烧烟气加压脱硝的实验与模拟研究

王振, 覃祺, 刘可, 刘敦禹

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 20093)

**摘要:**为了解决富氧燃烧烟气中 $\text{NO}_x$ 对 $\text{CO}_2$ 资源化利用的影响问题,实验研究了加压条件下鼓泡与液膜反应器中液体对 $\text{NO}_x$ 的吸收作用。建立了高压下 $\text{NO}_x$ 吸收的传质及动力学耦合模型,利用该模型对鼓泡吸收和液膜吸收进行了模拟,获得了不同压力下气液相产物的浓度,并与实验结果进行了对比。结果表明:气液相产物的实验结果与模拟结果吻合,且模型的氮元素守恒率高于90%;最佳吸收压力为1.5 MPa;吸附在反应器壁面的液膜对于 $\text{NO}_x$ 有较强的吸收作用,液膜的成分主要是 $\text{HNO}_3$ 。

**关键词:**富氧燃烧;  $\text{NO}_x$ 吸收; 高压反应器; 数值模拟

中图分类号: X701 文献标识码: A DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2023.09.011

[引用本文格式] 王振, 覃祺, 刘可, 等. 富氧燃烧烟气加压脱硝的实验与模拟研究[J]. 热能动力工程, 2023, 38(9): 87-95.  
WANG Zhen, QIN Qi, LIU Ke, et al. Experimental and simulation study on pressurized denitrification process for oxygen-enriched combustion flue gas[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2023, 38(9): 87-95.

## Experimental and Simulation Study on Pressurized Denitrification Process for Oxygen-enriched Combustion Flue Gas

WANG Zhen, QIN Qi, LIU Ke, LIU Dun-yu

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093)

**Abstract:** To solve the problem of the influence of  $\text{NO}_x$  in oxygen-enriched combustion flue gas on the utilization of  $\text{CO}_2$ , the absorption of  $\text{NO}_x$  by liquid in both gas bubbling and gas liquid film reactors under pressurized condition was experimentally investigated. A coupled mass transfer and kinetic model for  $\text{NO}_x$  absorption in a high-pressure bubbling reactor was established. Both gas bubbling and liquid film absorptions were simulated using the model to obtain the concentration of gas-liquid phase products under different pressures, and compared with the experimental results. Results show that the experimental results of gas-liquid phase products agree well with the simulated results, and the nitrogen conservation rate of the model is higher than 90%; the optimal absorption pressure is 1.5 MPa; the liquid film absorbed on the reactor wall has a strong absorption effect on  $\text{NO}_x$ , and  $\text{HNO}_3$  is the main composition in liquid film.

**Key words:** oxygen-enriched combustion,  $\text{NO}_x$  absorption, high pressure reactor, numerical simulation

收稿日期: 2022-10-19; 修订日期: 2022-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(51706143, 51976129); 上海市自然科学基金(21ZR1444400)

**Fund-supported Project:** National Natural Science Foundation of China (51706143, 51976129); Shanghai Natural Science Foundation (21ZR-1444400)

作者简介: 王振(1998-), 男, 上海理工大学硕士研究生。

通讯作者: 刘敦禹(1984-), 男, 上海理工大学副教授。

## 引言

燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 的排放是造成温室效应的主要原因之一<sup>[1]</sup>。富氧燃烧是一种高效实现燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 捕集的技术<sup>[2]</sup>。由于烟气再循环使得酸性污染物浓度升高,捕集后的 CO<sub>2</sub> 中存在的 NO<sub>x</sub> 与 SO<sub>x</sub> 等杂质气体,对 CO<sub>2</sub> 资源化利用产生负面影响<sup>[3]</sup>,因此富氧燃烧烟气的净化十分重要。CO<sub>2</sub> 在地质埋存与利用前需要经过压缩过程提升至较高压力<sup>[4]</sup>,在高压低温的条件下 NO 的氧化速率大幅提高,促进了 NO 氧化为 NO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>,这为实现富氧燃烧烟气脱硝创造了有利的条件。

阎维平等人<sup>[6]</sup>实验研究了高压条件下富氧燃烧烟气中 NO 的氧化,结果表明:NO 转化为 HNO<sub>3</sub> 的比率随压力升高而增加,在 0.5~2 MPa 时增加很快,在 2~3 MPa 时增速趋于平缓;压力达 3 MPa 以上时,90% 以上的 NO 转化为稀硝酸。王文杰等人<sup>[7]</sup>通过精确定量挥发性 NO<sub>x</sub>、表面冷凝 HNO<sub>3</sub> 和气相 HNO<sub>2</sub> 的方法,验证了加压鼓泡系统中 NO<sub>x</sub> 的质量平衡。目前,常压下湿法脱硝模拟研究较多<sup>[8-10]</sup>,这些模型的共同点是基于双膜传质理论来模拟 NO<sub>x</sub> 的吸收,但加压下 NO<sub>x</sub> 吸收的模拟研究较少。Normann 等人<sup>[11]</sup>以一维完全混合的间歇式反应器进行建模,研究了加压烟气系统中 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>x</sub> 气液相的化学反应与相互作用,模拟结果的气相出口 NO 和 NO<sub>2</sub> 的体积分数误差较大,实验结果的 NO 体积分数大于 NO<sub>2</sub> 体积分数,模拟结果的 NO<sub>2</sub> 体积分数大于 NO 体积分数。陈珂<sup>[12]</sup>通过实验与 Aspen Plus 模拟的方法,证明了提高压力、氧气体积分数、NO 体积分数和降低温度均有利于加压烟气的脱硝。Cheng 等人<sup>[13]</sup>根据实验结果和理论模型对 NO 氧化速率常数进行了回归,得到了 0.1~3 MPa 下最佳的 NO 氧化反应动力学速率常数。Liu 等人<sup>[14]</sup>在实验的基础上对高压鼓泡反应器吸收 NO<sub>x</sub> 进行建模,模型通过优化多个输入参数实现了不同压力下气相出口体积分数与实验的一致,但是模型未验证液相的准确性。

综上所述,当前国内外对于加压脱硝主要集中在

于实验研究<sup>[15-18]</sup>,而模拟研究较少,尚未存在理论模型能验证加压条件下 NO<sub>x</sub> 吸收气液相产物的准确性。本文通过实验研究了不同压力下鼓泡反应器以及吸附在反应器壁面上的液膜对 NO<sub>x</sub> 的吸收作用,并建立了高压下 NO<sub>x</sub> 吸收的传质及动力学耦合模型,利用求解吸收过程相关刚性常微分方程组的方法对加压脱硝的产物进行了模拟研究,为富氧燃烧烟气加压脱硝提供可靠的方案。

## 1 研究方法

### 1.1 实验装置

高压鼓泡反应器的实验装置如图 1 所示。实验系统由 3 个部分组成:配气系统、反应系统和气相在线测量系统。实验在室温下进行。反应器中装有 0.5 L 去离子水(在液膜吸收实验中使用 3.3 mL 去离子水润湿反应器内壁,反应器内壁的面积为 0.035 m<sup>2</sup>)。实验中使用了 3 种气体,包括 N<sub>2</sub> (>99.9%)、O<sub>2</sub> (>99.9%) 和 NO/N<sub>2</sub> (1%)。通过控制 3 个质量流量计来调节指定的气相条件(NO 体积分数 450 × 10<sup>-6</sup>, O<sub>2</sub> 体积分数 5%, 气体流速 2 L/min)。吸收过程持续 1 h。实验在 0.5, 1.0, 1.5 和 2 MPa 下进行,反应器内的压力由减压阀控制。

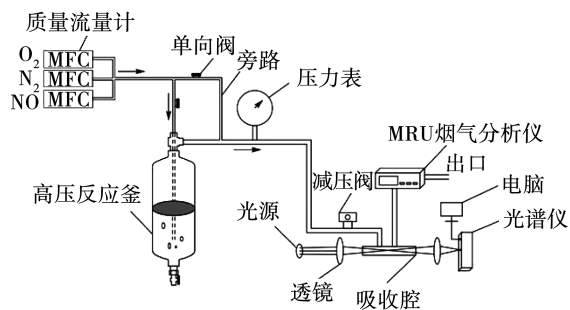


图 1 高压鼓泡反应装置及测量系统

Fig. 1 High pressure bubbling reaction device and measuring system

气相产物 NO 由 MRU 烟气分析仪测定。NO<sub>2</sub> 和 HNO<sub>2</sub> 由差分光学吸收光谱法测定。差分吸收光谱法是利用气体在紫外波段对光选择性吸收的特性来测量气体反应后生成的体积分数,根据朗伯比尔定律可得:

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_i^n \varphi_i \sigma_i \quad (1)$$

式中: $\alpha$ —吸收系数,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $L$ —吸收腔长度,  $\text{cm}$ ;  $I_0$ —入射光强,  $\text{cd}$ ;  $I$ —出射光强,  $\text{cd}$ ;  $\varphi_i$ —气体体积分数,  $10^{-6}$ ;  $\sigma_i$ —吸收截面,  $\text{cm}^2$ 。

液相中的  $\text{NO}_2^-$  采用酸促进的解吸方法测定:  $\text{HNO}_2$  在酸性介质中以  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{HNO}_2$  的形式解吸, 测量解吸期间氮物质的体积分数以计算  $\text{NO}_2^-$  的体积分数。  $\text{NO}_3^-$  采用紫外可见分光光度法测定:  $\text{NO}_3^-$  在  $220 \text{ nm}$  波长处吸收, 而在  $275 \text{ nm}$  处不吸收, 通过两者的差值排除溶解有机物的干扰以测定  $\text{NO}_3^-$  的含量。

$$A = -\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = KCd \quad (2)$$

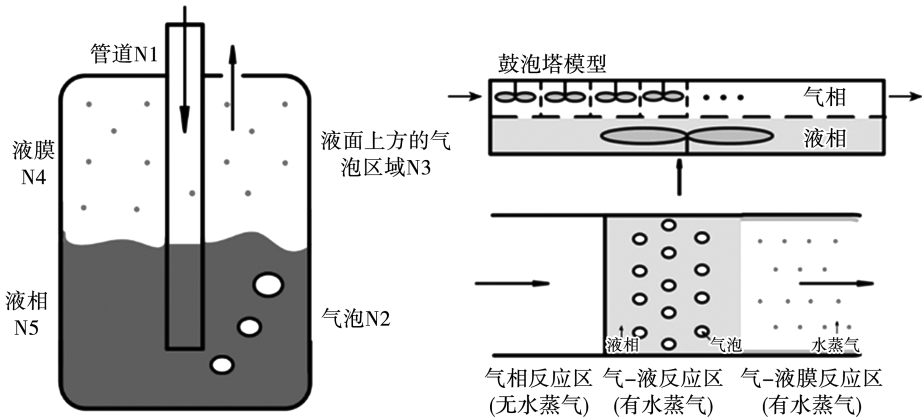


图2 高压鼓泡反应器模型

Fig.2 High pressure bubbling reactor model

### 1.3 反应方程

模型中气相部分假设为柱塞流反应区, 液相部分被视为完全预混反应区, 网格被建模为一系列搅拌良好的反应器。通过求解刚性常微分方程计算该非稳态问题以得到不同网格时浓度随时间的变化。气相区浓度由式(3)计算, 液相区浓度由式(4)计算, 传质通量  $J$  可以采用双膜理论公式(5)计算<sup>[11]</sup>。

$$\frac{dC_{A,i}^g}{dt} = \left[ -\frac{G}{V_G} (C_{A,i} - C_{A,i-1}) + 1000J_{A,i}a + Rk_{A,i} \right] \quad (3)$$

$$\frac{dC_B^l}{dt} = \sum Rk_B - \sum_{i=1}^N 1000J_{B,i}a \quad (4)$$

式中: $A$ —吸光度;  $\varepsilon$ —摩尔吸光系数;  $C$ —物质的摩尔浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $d$ —比色皿的长度,  $\text{mm}$ 。

### 1.2 模型的建立

高压鼓泡反应器吸收  $\text{NO}_x$  这一过程涉及到气液相中多种组分的化学反应与相互作用。建立的传质及动力学耦合数学模型如图2所示: 烟气通过逆流从高压鼓泡反应器的底部入口进入。反应器的体积为  $1 \text{ L}$ , 其中  $0.5 \text{ L}$  为水。气体以气泡的形式从反应器底部上升至液面处, 随后气体进入液面上方的气相区域并到达反应器的出口。气体依次经过管道(气相反应区(无水蒸气))、液相(气-液反应区(有水蒸气))、液面上方的气相区域(气-液膜反应区(有水蒸气))再到达反应器的出口。

$$J_{A,i}a = K_G a \left( p_{A,i}^g - \frac{C_{A,i}^l}{He} \right) \quad (5)$$

式中:  $C$ —摩尔浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $t$ —时间,  $\text{s}$ ;  $G$ —体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $V_G$ —气相区体积,  $\text{m}^3$ ;  $a$ —有效界面面积,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;  $J$ —传质通量,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $Rk$ —化学反应速率,  $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ;  $K_G$ —整体气体侧传质系数,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $p$ —气体分压,  $\text{kPa}$ ;  $He$ —亨利系数,  $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{kPa})$ 。

方程中的上下标字母含义如下:  $A$ —气相成分;  $B$ —液相成分;  $i$ —气相反应区的网格个数;  $g$ —气相;  $l$ —液相。模型中所涉及的化学反应动力学及平衡常数如表1所示。

表 1 吸收过程中所涉及的化学反应和动力学表达式

Tab. 1 Chemical reactions and kinetic expressions in the absorption process

反应	方程式	动力学速率表达式/(mol·m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	参考文献
R1	2NO(g) + O <sub>2</sub> (g) → 2NO <sub>2</sub> (g)	$r_1 = 1.197 \times 10^{-3} \times e^{(530.4/T)} C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$	[22]
R2	2NO <sub>2</sub> (g) → 2NO(g) + O <sub>2</sub> (g)	$r_2 = 1.632 \times 10^6 \times e^{(-13109.67/T)} C_{\text{NO}_2}^2$	[23]
R3	NO <sub>2</sub> (g) + NO <sub>2</sub> (g) ⇌ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	$r_3 = 5.625 \left( C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2} - \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_3} \right)$ $K_3 = 6.445 \times 10^{-3} e^{\frac{4740}{T}} \times RT$	[24]
R4	NO(g) + NO <sub>2</sub> (g) ⇌ N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	$r_4 = 5.625 \left( C_{\text{NO}_2}^2 - \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_4} \right)$ $K_4 = 6.889 \times 10^{-15} e^{\frac{6866}{T}} \times RT$	[24]
R5	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(g) → HNO <sub>2</sub> (g) + HNO <sub>3</sub> (g)	$r_5 = 2.52 \times 10^8 e^{(-\frac{5830}{T})} C_{\text{N}_2\text{O}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}$	[25]
R6	NO(g) + NO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(g) ⇌ 2HNO <sub>2</sub> (g)	$r_6 = 1.6 \times 10^{-4} \left( C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{HNO}_2}^2}{K_6} \right)$ $K_6 = \frac{2}{75}$	[25]
R7	2NO <sub>2</sub> (aq) ⇌ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aq)	$r_7 = 4.5 \times 10^5 \left( C_{\text{NO}_2}^2 - \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_7} \right)$ $K_7 = 65$	[11]
R8	NO(aq) + NO <sub>2</sub> (aq) ⇌ N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aq)	$r_8 = 1.1 \times 10^6 \left( C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2} - \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_3}}{K_8} \right)$ $K_8 = 13.7$	[11]
R9	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O(l) → HNO <sub>2</sub> (aq) + HNO <sub>3</sub> (aq)	$r_9 = 1.0 \times 10^3 C_{\text{N}_2\text{O}_4}$	[26]
R10	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O(l) → 2HNO <sub>2</sub> (aq)	$r_{10} = 5.2 \times 10^2 C_{\text{N}_2\text{O}_3}$	[26]
R11	2HNO <sub>2</sub> (aq) → N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O(l)	$r_{11} = 5.3 \times 10^{-3} C_{\text{HNO}_2}^2$	[26]
R12	HNO <sub>2</sub> (aq) ⇌ H <sup>+</sup> (aq) + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	$r_{12} = 10^5 \left( C_{\text{HNO}_2} - \frac{C_{\text{NO}_2^-} C_{\text{H}^+}}{K_{12}} \right)$ $K_{12} = 0.51$	[26]
R13	HNO <sub>3</sub> (aq) ⇌ H <sup>+</sup> (aq) + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	$r_{13} = 10^5 \left( C_{\text{HNO}_3} - \frac{C_{\text{NO}_3^-} C_{\text{H}^+}}{K_{13}} \right)$ $K_{13} = 1.54 \times 10^4$	[11]
R14	3HNO <sub>2</sub> (aq) → HNO <sub>3</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O(l) + 2NO(g)	$r_{14} = 3.42 \times 10^{(20.1979 - \frac{6200}{T})} \frac{C_{\text{HNO}_2}^3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{NO}}^2}$	[11]
R15	2HNO <sub>2</sub> (aq) + O <sub>2</sub> (aq) → 2HNO <sub>3</sub> (aq)	$r_{15} = 3.6 \times 10^4 C_{\text{HNO}_2}^2 C_{\text{O}_2}$	[27]

鼓泡区域气泡的参数由公式(6)~(8)所示<sup>[19-21]</sup>:

$$\frac{d_{\text{vs}}}{D} = 26(gD^2\rho_l/\gamma)^{-0.5} \cdot (gD^3/\nu_l^2)^{-0.12} \cdot (U_g/\sqrt{gD})^{-0.12} \quad (6)$$

$$a = 6(\varepsilon_g/d_{\text{vs}}) \quad (7)$$

$$\frac{\varepsilon_g}{(1-\varepsilon_g)^4} = 0.2 \left( \frac{gD^2\rho_l}{\gamma} \right)^{1/8} \cdot \left( \frac{gD^3}{\nu_l^2} \right)^{1/12} \cdot \left( \frac{U_g}{\sqrt{gD}} \right) \quad (8)$$

式中: $d_{\text{vs}}$ —体积表面平均气泡直径,m; $D$ —反应器直径,m; $g$ —引力常量,m/s<sup>2</sup>; $\rho_l$ —液体密度,kg/m<sup>3</sup>; $\gamma$ —表面张力,kg/s<sup>2</sup>; $\nu_l$ —液体的运动粘度,m<sup>2</sup>/s;

$U_c$ —相对于反应器总截面的表观气速,  $m/s$ ;  $\varepsilon_g$ —气含率。

### 1.4 不确定输入参数的选择

模型中确定的参数包括气体的流量,反应器压力、体积,不同气体的亨利系数,扩散系数与传质系数等。而输入参数中存在着不确定参数,影响模拟的准确性。鼓泡吸收模拟中优化的不确定参数包括

NO 和  $NO_2$  的传质系数 ( $K_{NO}, K_{NO_2}$ )、NO 氧化速率常数 ( $k_1$ )、液面面积 ( $S_1$ )、液膜表面积 ( $S_2$ ) 和液膜体积 ( $V_1$ )。液膜吸收模拟的液膜体积与表面积是确定的,且不存在液面,所以仅对 NO 和  $NO_2$  的传质系数 ( $K_{NO}, K_{NO_2}$ )、NO 氧化速率常数 ( $k_1$ ) 进行优化,优化基于实验和模拟的气液产物之间的误差,表 2 给出了模型的优化参数。

表 2 高压反应器优化的不确定参数(液相/液膜)

Tab. 2 Uncertain parameters for optimization of high pressure reactor (liquid phase/liquid film)

$P$	$K_{NO_2}/mol \cdot (m^2 \cdot s \cdot kPa)^{-1}$	$K_{NO}/mol \cdot (m^2 \cdot s \cdot kPa)^{-1}$	$k_1/(m \cdot mol^{-1})^2$	$S_1/m^2$	$S_2/m^2$	$V_1/m^3$
5	5.0E-05/2.2E-4	5.0E-07/1.5E-4	0.013/0.009	0.246	0.3	1.0E-07
10	5.0E-05/1.6E-4	5.0E-07/1.5E-4	0.005/0.004	0.123	0.2	1.0E-07
15	2.0E-04/1.1E-4	5.0E-05/1.5E-4	0.005/0.004	2.46	0.05	1.0E-07
20	5.0E-06/8.0E-5	5.0E-05/8.0E-5	0.01/0.008	1.23	0.2	8.0E-07

## 2 实验分析与模拟结果

### 2.1 鼓泡反应器吸收的实验与模拟

图 3 给出了 0.5 MPa 压力下,鼓泡吸收实验与模拟气相出口产物体积分数的变化结果。实验测得出口 NO、 $NO_2$  与  $HNO_2$  的体积分数分别约为  $162 \times 10^{-6}$ ,  $100.9 \times 10^{-6}$ ,  $8.5 \times 10^{-6}$ 。该结果表明,出口 NO 与  $NO_2$  体积分数的实验值与模拟值吻合较好,出口  $HNO_2$  体积分数的实验值高于模拟值。

图 4 为 0.5, 1.0, 1.5 和 2 MPa 4 种压力下,鼓泡吸收实验与模拟的气相出口产物分布结果。由图可知,随着压力的增大,出口  $NO_x$  的体积分数有明显的下降趋势。当压力为 1.5 MPa 时  $NO_2$  的体积分数达到最小值,在 2 MPa 时  $NO_2$  的体积分数有小幅度的上升。出口  $HNO_2$  的体积分数较小,且不随压力发生显著变化。该结果表明,多个压力下实验与模拟的气相出口  $NO_x$  体积分数的结果呈现出良好的一致性。

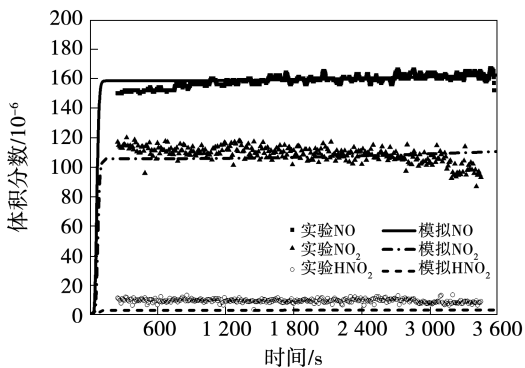


图 3 0.5 MPa 下实验与模拟的气相出口产物的体积分数的变化

Fig. 3 Change of volume fractions of experimental and simulated gas phase outlet products with time under 0.5 MPa

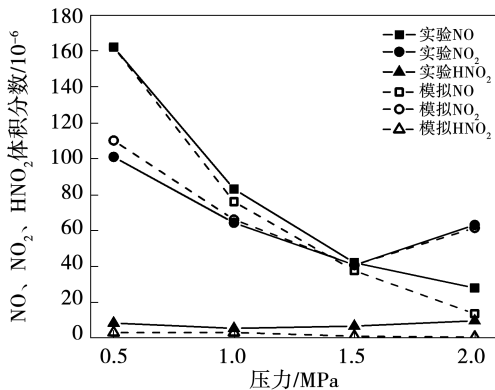


图 4 不同压力下实验与模拟的气相出口产物的体积分数的变化(鼓泡吸收)

Fig. 4 Volume fractions of experimental and simulated gas phase outlet products under different pressures (bubbling absorption)

图5为不同压力下液相产物浓度与液膜产物浓度的实验值与模拟值。在液相中,  $\text{HNO}_3$  浓度的误差分别为 0.86%, 0.59%, 24.53% 和 30.99%;  $\text{HNO}_2$  浓度的误差分别为 0.84%, 0.62%, 7.7% 和 0.88%, 液相的模拟误差较小。

鼓泡携带的液滴会吸附到反应器的壁面上形成液膜, 通过对比壁面清洗和未进行壁面清洗的吸收液成分可以获得液膜中  $\text{HNO}_3$  的浓度, 而液膜中  $\text{HNO}_2$  的浓度极低, 无法准确对比测量。图5中模拟液膜  $\text{HNO}_3$  与  $\text{HNO}_2$  的浓度结果表明: 反应器上部的液膜在吸收  $\text{NO}_x$  的过程中生成了一定浓度的  $\text{HNO}_3$ , 生成  $\text{HNO}_2$  的量极少。该结果也证明了液膜对  $\text{NO}_x$  的吸收作用不可忽视。

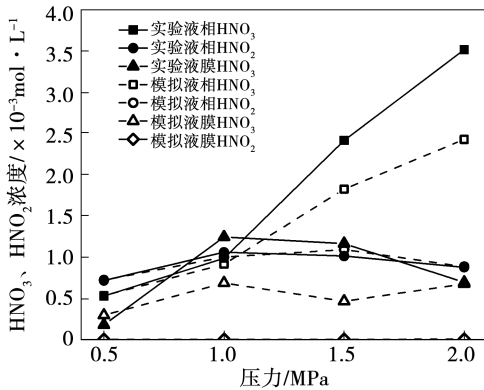


图5  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HNO}_2$  摩尔浓度随压力变化  
Fig. 5 Change of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HNO}_2$  molar concentration with pressure

图6为模拟液相  $\text{HNO}_2$  和  $\text{HNO}_3$  的摩尔浓度随时间的变化。在 0.5 和 1.0 MPa 下,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HNO}_2$  的摩尔浓度随时间线性增加。在 1.5 和 2.0 MPa 下, 吸收时间 1 800 s 后,  $\text{HNO}_3$  的摩尔浓度增加更快, 而  $\text{HNO}_2$  的摩尔浓度在 1 800 s 后下降。这是因为在低压(0.5 和 1.0 MPa)下, 液相对可溶气体的吸收量低,  $\text{HNO}_2$  的生成速率大于  $\text{HNO}_2$  的转化速率(解吸、分解和氧化), 尽管  $\text{HNO}_2$  不稳定, 但  $\text{HNO}_2$  的浓度依然随时间增加; 而当压力较高(1.5 和 2.0 MPa)时, 液相中可溶气体的吸收量高, 产生了更多的  $\text{HNO}_2$ 。  $\text{HNO}_2$  浓度的累积促进  $\text{HNO}_3$  的形成(反应 R14 和 R15)。此时,  $\text{HNO}_2$  生成速率小于  $\text{HNO}_2$  转化速率, 导致  $\text{HNO}_2$  摩尔浓度降低,  $\text{HNO}_3$  摩

尔浓度增加变快。

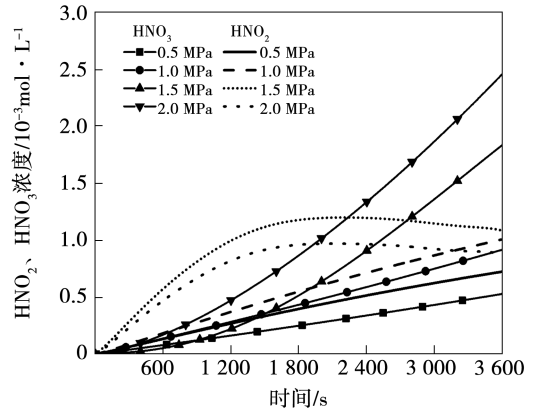


图6 模拟液相  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$  浓度随时间的变化

Fig. 6 Change of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HNO}_2$  molar concentration in simulated liquid phase with time

## 2.2 液膜反应器吸收的实验与模拟

除了注入的液体对  $\text{NO}_x$  存在吸收之外, 由鼓泡携带的液滴会吸附到反应器的壁面上形成液膜对吸收过程产生重要影响。为了单独研究液膜的吸收, 采用去离子水将反应器内壁面润湿进行了吸收实验。图7为不同压力下液膜吸收实验与模拟的气相出口产物分布的结果。对比鼓泡吸收(图4), 可以发现两者吸收效果基本一致, 这表明高压下液膜吸收同样有效, 这是由于液膜的大比表面积和较大的气液接触面积, 促进了  $\text{NO}_x$  的吸收; 同时, 反应器中有很大的空间, 使得  $\text{NO}_x$  有足够的时间反应生成可溶性气体。1.5 ~ 2.0 MPa 的出口  $\text{NO}_x$  体积分数变化较小, 结合鼓泡吸收结果, 可以认为 1.5 MPa 为最佳吸收压力。4 种压力下出口产物体积分数的实验值均高于模拟值, 这可能是因为实验中出口气体夹带了部分水蒸气, 减小了液膜的体积, 影响了吸收, 而水蒸气夹带的影响难以在液膜吸收模拟中定量考虑。

模拟液膜中  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HNO}_2$  浓度的变化如图8所示。4 种压力下, 实验测量的液膜中的  $\text{HNO}_3$  浓度分别为 0.25, 0.45, 0.63 和 0.77 mol/L, 模拟的  $\text{HNO}_3$  浓度与实验测量的  $\text{HNO}_3$  浓度之间的误差分别为 2.06%, 7.05%, 21.53% 和 30.59%,  $\text{HNO}_2$  由于含量较少无法测量。这是因为  $\text{HNO}_3$  由反应 R9 产生,  $\text{HNO}_2$  由反应 R9 和 R10 产生, 理论上  $\text{HNO}_2$  的

浓度高于  $\text{HNO}_3$  的浓度。但由于液膜体积很小,液膜吸收酸性气体达到饱和的时间很短,大量  $\text{H}^+$  的存在抑制了反应 R12 和 R13 的电离,由于  $\text{HNO}_2$  的亨利系数低于  $\text{HNO}_3$ ,液膜中大量的  $\text{HNO}_2$  解吸到气相中,因此液膜中  $\text{HNO}_3$  的浓度高于  $\text{HNO}_2$  的浓度。

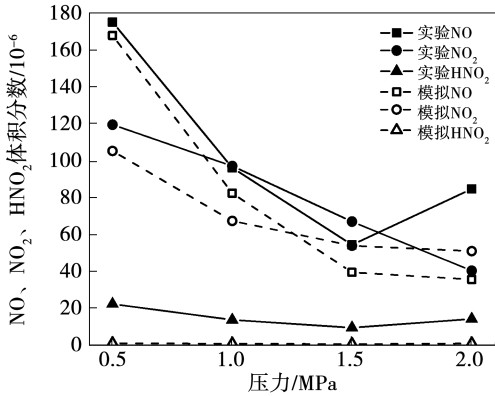


图 7 不同压力下实验与模拟的气相出口产物的体积分数(液膜吸收)

Fig. 7 Volume fraction of experimental and simulated gas phase outlet product under different pressures (film absorption)

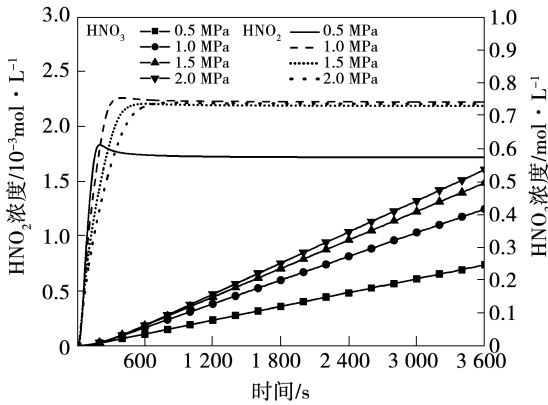


图 8 模拟液膜中  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$  浓度随时间的变化

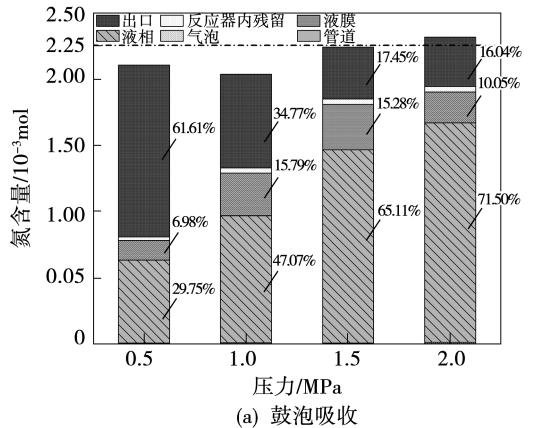
Fig. 8 Change of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HNO}_2$  molar concentration in simulated liquid film with time

### 3 吸收体系中氮元素的分布

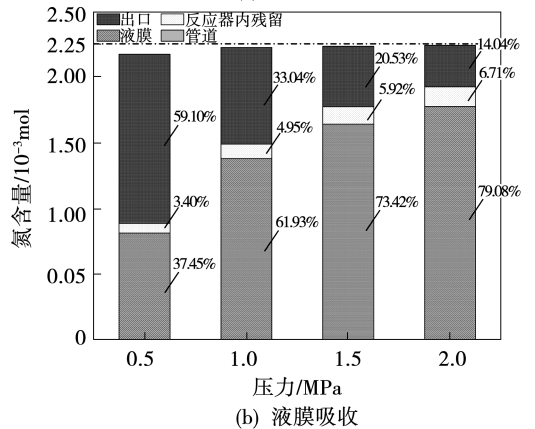
图 9(a)为模拟氮元素在不同压力下在鼓泡反应体系的分布,模拟的氮元素守恒率均在 90% 以上。由图可知,在高压鼓泡反应器吸收过程中,氮元

素主要集中在水溶液主体、附着在反应器内表面的液膜以及出口的气体中,这 3 部分氮的总和占总氮的 97% 以上。而管道内和停留在反应器内的氮的量很少。随着压力的增大,氮的去除率(液相与液膜中的氮元素总和)逐渐上升,从 0.5 MPa 的 36.73% 上升到 2 MPa 的 81.55%。这部分氮在水溶液与液膜中被去除。可见,在鼓泡反应体系中液相主体起主要吸收作用,液膜部分对于酸性气体起补充吸收作用。

图 9(b)为模拟液膜反应器中氮元素的分布。液膜中氮元素的占比从 0.5 MPa 时的 37.45% 增加到 2.0 MPa 时的 79.08%。与图 9(a)相比,液膜中的氮元素含量接近鼓泡吸收的液相中的氮元素含量,这证明单独使用液膜有助于  $\text{NO}_x$  的吸收。该研究证明了液膜吸收法的重要作用 and 可行性,工业中可以用液膜吸收器代替传统的鼓泡反应器以进行酸性气体的湿法吸收。



(a) 鼓泡吸收



(b) 液膜吸收

图 9 模拟鼓泡、液膜吸收体系的氮元素分布  
Fig. 9 Nitrogen mass distribution in simulated bubbling and film absorption system

## 4 结 论

在高压下进行了鼓泡与液膜吸收  $\text{NO}_x$  的实验, 并建立了相关吸收传质及动力学耦合模型, 得到以下结论:

(1) 不同压力下的  $\text{NO}_x$  吸收的实验测量与模拟计算的气液相产物基本吻合, 模拟的氮质量守恒率均在 90% 以上, 证明了模型的准确性与可靠性。

(2) 高压下鼓泡吸收和液膜吸收实验的最佳吸收压力为 1.5 MPa。

(3) 鼓泡反应体系中, 液相对  $\text{NO}_x$  起主要吸收作用, 吸附在反应器壁面的液膜对于酸性气体起补充吸收作用, 液膜吸收  $\text{NO}_x$  可以实现等效的吸收效果, 生成的高浓度的  $\text{HNO}_3$  利于后续回收利用。

## 参考文献:

- [1] 李延兵, 赵 瑞, 陈寅彪, 等. 富氧燃烧  $\text{CO}_2$  压缩纯化试验研究[J]. 动力工程学报, 2016, 36(12): 976-981.  
LI Yan-bing, ZHAO Rui, CHEN Yin-biao, et al.  $\text{CO}_2$  compression and purification experiment based on oxy-fuel combustion[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2016, 36(12): 976-981.
- [2] 江 蓉, 张 进, 李小姗, 等. 基于富氧燃烧的  $\text{CO}_2$  压缩纯化技术研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(11): 3914-3925.  
JIANG Rong, ZHANG Jin, LI Xiao-shan, et al. Research progress of  $\text{CO}_2$  compression and purification technology based on oxy-fuel combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(11): 3914-3925.
- [3] 刘敦禹, 蔡雨阳, 金 晶, 等. 富氧燃烧烟气净化工艺研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 79-91.  
LIU Dun-yu, CAI Yu-yang, JIN Jing, et al. Research and development on the purification technology for oxy-fuel combustion flue gas[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 79-91.
- [4] 程 潜, 刘敦禹, 陈 军, 等. 富氧燃烧烟气高压同时脱硫脱硝及液相产物氧化[J]. 化学工程, 2019, 47(4): 17-22.  
CHENG Qian, LIU Dun-yu, CHEN Jun, et al. Simultaneous desulfurization and denitration process under high pressure for oxy-fuel combustion flue gas and its related liquid phase products oxidation[J]. Chemical Engineering, 2019, 47(4): 17-22.
- [5] 黄 强, 张立麒, 周 栋, 等. 富氧燃烧烟气压缩净化的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(3): 1152-1160.  
HUANG Qiang, ZHANG Li-qi, ZHOU Dong, et al. Research and development on the purification of oxy-fuel combustion flue gas in

the process of compression[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(3): 1152-1160.

- [6] 阎维平, 李海新, 鲁晓宇. 基于碳捕集的富氧燃煤烟气联合脱硫脱硝试验研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(5): 1382-1388.  
YAN Wei-ping, LI Hai-xin, LU Xiao-yu. Experimental study on desulfurization and denitration of oxygen-enriched coal-fired flue gas with  $\text{CO}_2$  capture[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(5): 1382-1388.
- [7] 王文杰, 刘敦禹, 李 伟, 等. 高压鼓泡反应器中  $\text{NO}_x$  吸收过程及建模[J]. 燃烧科学与技术, 2020, 26(5): 482-492.  
WANG Wen-jie, LIU Dun-yu, LI Wei, et al.  $\text{NO}_x$  absorption process and modeling in high pressure bubbling reactor[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2020, 26(5): 482-492.
- [8] INGALE N D, CHATTERJEE I B, JOSHI J B. Role of nitrous acid decomposition in absorber and bleacher in nitric acid plant[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 851-858.
- [9] KANKANI V G, CHATTERJEE I B, JOSHI J B, et al. Process intensification in manufacture of nitric acid:  $\text{NO}_x$  absorption using enriched and pure oxygen[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 278: 430-446.
- [10] HÜPEN B, KENIG E Y. Rigorous modelling of  $\text{NO}_x$  absorption in tray and packed columns[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(22): 6462-6471.
- [11] NORMANN F, JANSSON E, PETERSSON T, et al. Nitrogen and sulphur chemistry in pressurised flue gas systems; a comparison of modelling and experiments[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 12: 26-34.
- [12] 陈 珂. 富氧燃烧烟气加压脱硫脱硝过程的动力学模拟[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.  
CHEN Ke. Dynamics simulations of desulfurization and denitration process pressurized of flue gas from oxy-fuel combustion[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [13] CHENG Q, LIU D, CHEN J, et al. Gas-phase oxidation of NO at high pressure relevant to sour gas compression purification process for oxy-fuel combustion flue gas[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(4): 884-895.
- [14] LIU D, LI W, CHENG Q, et al. Measurement and modeling of nitrogen oxides absorption in a pressurized reactor relevant to  $\text{CO}_2$  compression and purification process[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 100: 103107.
- [15] 周 栋, 张立麒, 黄 强, 等. 富氧燃烧烟气压缩脱硫脱硝的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2017, 38(12): 2738-2744.  
ZHOU Dong, ZHANG Li-qi, HUANG Qiang, et al. Experimental



- study on the removal of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  in the process of oxy-fuel combustion flue gas compression [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2017, 38(12): 2738 – 2744.
- [16] 陈 曦,李玉平,韩 婕,等. 加压条件下氮氧化物的水吸收研究[J]. *火炸药学报*, 2009, 32(4): 84 – 87.  
CHEN Xi, LI Yu-ping, HAN Jie, et al. Study of pressurized absorption of nitrogen oxides in water [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4): 84 – 87.
- [17] 赵 瑞,李延兵,陈寅彪,等. 富氧燃烧模拟烟气一体化压缩脱硫脱硝试验研究[J]. *中国电力*, 2016, 49(9): 170 – 174.  
ZHAO Rui, LI Yan-bing, CHEN Yin-biao, et al. Experimental study on integrated compression, desulfurization and denitrification with simulated gas in oxy-fuel combustion [J]. *Electric Power*, 2016, 49(9): 170 – 174.
- [18] TING T, STANGER R, WALL T, et al. Laboratory investigation of high pressure  $\text{NO}$  oxidation to  $\text{NO}_2$  and capture with liquid and gaseous water under oxy-fuel  $\text{CO}_2$  compression conditions [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18: 15 – 22.
- [19] AKITA K, YOSHIDA F. Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. Effects of liquid properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1973, 12(1): 76 – 80.
- [20] AKITA K, YOSHIDA F. Bubble size, interfacial area and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1974, 13(1): 84 – 91.
- [21] SADA E, KUMAZAWA H, LEE C H, et al. Gas-liquid interfacial area and liquid-side mass-transfer coefficient in a slurry bubble column [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987, 26(1): 112 – 116.
- [22] TSUKAHARA H, ISHIDA T, MAYUMI M. Gas-phase oxidation of nitric oxide: chemical kinetics and rate constant [J]. *Nitric Oxide: Biology and Chemistry*, 1999, 3(3): 191 – 198.
- [23] ARMITAGE J W, CULLIS C F. Studies of the reaction between nitrogen dioxide and sulfur dioxide [J]. *Combustion & Flame*, 1971, 16(2): 125 – 130.
- [24] ATKINSON R, BAULCH D L, COX R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI; IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, 26: 1329 – 1499.
- [25] ENGLAND C, CORCORAN W H. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1974, 13(4): 373 – 384.
- [26] SCHWARTZ S, WHITE W. Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution [J]. *Advances in Environmental Science and Technology*, 1983, 12: 1 – 116.
- [27] DAMSCHEN D E, MARTIN L R. Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Atmospheric Environment*, 1983, 17(10): 2005 – 2011.

(姜雪梅 编辑)