



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003095

中图分类号 X701

文献标识码 A

何学娟, 党小庆, 张艳平, 等. 氨法脱硫产物对制备脱硝氧化剂 ClO_2 的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 245-252.

HE Xuejuan, DANG Xiaoqing, ZHANG Yanping, et al. Effect of ammonia desulfurization products on preparation of denitration oxidant ClO_2 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 245-252.

氨法脱硫产物对制备脱硝氧化剂 ClO_2 的影响

何学娟^{1,2}, 党小庆^{1,*}, 张艳平², 王凌峰³, 张浩^{1,2}, 黄家玉², 张凡²

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 中国环境科学研究院大气污染控制技术研究中心, 北京 100012

3. 菏泽市环境保护科学研究所, 菏泽 274000

第一作者: 何学娟(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 大气污染控制。E-mail: hexihxj@163.com

*通信作者: 党小庆(1964—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气污染控制。E-mail: dangxq@163.com

摘要 为探究氨法脱硫产物亚硫酸铵制备脱硝氧化剂 ClO_2 的可行性及其特性, 采用实验室自行搭建的反应系统, 重点考察了反应温度、反应时间、 H_2SO_4 浓度及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度等因素对吸收液中 ClO_2 浓度、收率及纯度的影响。结果表明: 在反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, H_2SO_4 浓度为 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度为 $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 30 min 的条件下, 吸收液中 ClO_2 的浓度最高可达 $1\ 336\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可满足 ClO_2 氧化脱硝的要求; 在各种影响因素中, H_2SO_4 浓度对 ClO_2 影响最大, 当 H_2SO_4 浓度由 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸收瓶中 ClO_2 浓度由 $222.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $1\ 335.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可升高 83.33% 。以上研究结果可为 ClO_2 氧化脱硝中的氧化剂 ClO_2 的制备提供参考。

关键词 亚硫酸铵; 还原剂; ClO_2 制备

二氧化氯 (ClO_2) 是一种黄绿色的气体, 易溶于水, 在水中的溶解度约为 Cl_2 的 5 倍, 是一种有效的绿色氧化剂, 可用于饮用水的消毒和纸浆漂白等^[1-5]。近年来, 不少研究报道将 ClO_2 应用于烟气脱硫脱硝。李广培等^[6]进行了 ClO_2 对 NO 和 Hg 的气相氧化性能研究, 发现在 ClO_2/NO 为 0.8 时, NO 的氧化效率高达 82%; 潘理黎等^[7]对 ClO_2 液相氧化协同氨法烟气脱硫脱硝进行了研究, 发现其脱硝效率可达 93.2%; 孙淑君等^[8]采用鼓泡反应器进行液相 ClO_2 脱除烟气中 NO_x 的实验研究, 发现相比于其他氧化剂 (KMnO_4 、 NaClO_2 、 H_2O_2), ClO_2 在较低的质量浓度下对 NO 转化效率即可保持 100%。上述研究表明, ClO_2 应用于烟气脱硝可取得较好的效果, 但由于实际中 ClO_2 性质较为活泼, 不易运输与存储, 通常采取现场制备方式, 而在制备过程中又常伴随着副产物氯气的逸出^[1], 具有一定的环境风险, 此外, 目前的 ClO_2 制备工艺也具有较高的经济成本。

关于 ClO_2 的制备, 在 1843 年就有研究提出, 氯酸钾与盐酸反应可生成 ClO_2 和 Cl_2 的混合气体, 其原理为氯酸盐在酸性条件下被还原剂还原而生成 ClO_2 ^[1], 此后便陆续出现了以 NaClO_2 ^[9]、 NaClO_3 ^[10-11] 为原料制备 ClO_2 的方法。目前主流的方法是以 NaClO_3 为原料, 与还原剂在酸性条件下生成 ClO_2 。使用 NaClO_3 还原法制备 ClO_2 , 因使用的还原剂不同, 此法又分为很多种, 如 HCl 法、 SO_2 法、 NaCl 法、 Na_2SO_3 、 CH_3OH 法以及 H_2O_2 法^[12-13] 等。这些方法都各有优势, 但同时也存在一

收稿日期: 2020-03-14; 录用日期: 2020-05-07

基金项目: 中国环境科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2020YSKY-019)

定的弊端。HCl法、NaCl法在制备过程中，Cl⁻被氧化后，会有大量Cl₂逸出，造成二次污染^[1,14]；CH₃OH法的副产物甲醛、甲酸会给工厂带来二次水污染^[15]的问题；H₂O₂法中H₂O₂不稳定易分解且价格昂贵；SO₂法虽然能避免Cl₂逸出和二次水污染，但其具有制备过程繁杂、原料购置成本高等缺点，使其在工程应用中受到限制。因此，寻求一种绿色经济的ClO₂制备方法将是ClO₂应用于烟气脱硫脱硝领域的关键。

氨法脱硫使用氨水吸收烟气中的SO₂气体，先进行酸碱中和反应，即氨和SO₂反应生成(NH₄)₂SO₃，因具有脱硫速度快、效率高、能耗低等优点而广受企业欢迎。但由于氨法脱硫在脱硫过程中生成的(NH₄)₂SO₃性能不稳定，会重新分解为SO₂，造成二次污染，因此，将(NH₄)₂SO₃氧化为更稳定的(NH₄)₂SO₄，使其能够直接用作氮肥以实现资源化利用，是目前氨法脱硫中的研究热点。

本研究综合考虑ClO₂的制备原理，在Na₂SO₃法和SO₂法制备ClO₂的基础上，探索将氨法脱硫的产物(NH₄)₂SO₃应用于脱硝剂ClO₂制备的可行性和影响因素，考察H₂SO₄浓度、(NH₄)₂SO₃浓度、反应温度及反应时间对(NH₄)₂SO₃法制备脱硝中氧化剂ClO₂的影响；在研究过程中，将氨法脱硫产物(NH₄)₂SO₃用于ClO₂烟气氧化脱硝中氧化剂ClO₂的制备，为后续烟气脱硝的脱硝剂ClO₂的制备提供廉价还原剂，降低了ClO₂制备过程的成本，同时也解决了氨法脱硫中(NH₄)₂SO₃的氧化问题，为氨法脱硫和ClO₂氧化脱硝工艺的组合运行提供了参考。

1 材料与方 法

1.1 试剂、仪器及装置

试剂包括氯酸钠(AR)、亚硫酸铵(AR)、硫酸(98%)、碘化钾(AR)、硫代硫酸钠(AR)、淀粉(5%)、盐酸(37%)、pH=7的磷酸盐缓冲液；仪器包括四口烧瓶(500 mL)、恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、恒温低温槽(DC-1006)、抽气泵(压力为-68~-92 kPa)。

实验装置如图1所示。实验系统由反应发生装置、ClO₂吸收装置及末端气体吸收装置构成。反应在四口烧瓶中进行，通过恒温加热磁力搅拌器来控制反应温度，H₂SO₄经分液漏斗缓慢滴加入反应器中^[16-17]；制得的ClO₂气体用冷藏的-5~0℃去离子水吸收，尾气用10%的NaOH吸收。系统末端采用气泵抽气，使得系统处于负压状态(-80~-72 kPa)，从而促进ClO₂气体的吸收，同时防止反应中气体的逸出而影响实验结果。

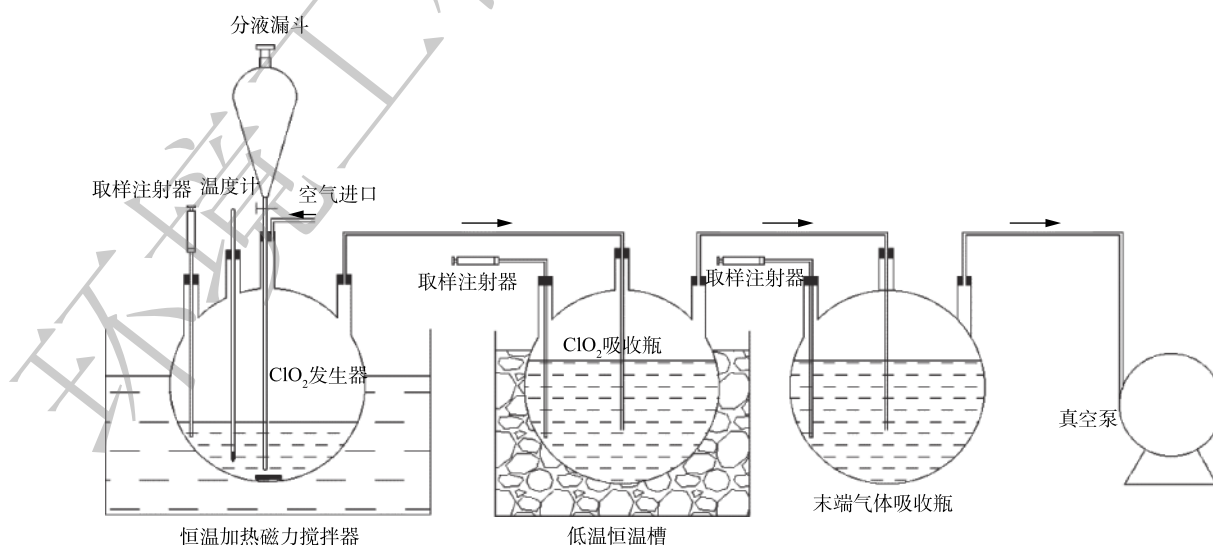
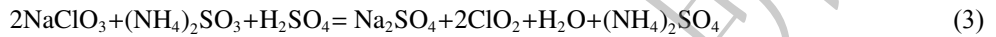
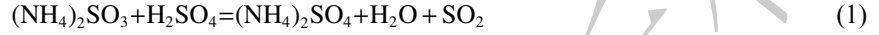


图1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental equipment

1.2 实验及分析方法

在实验中，反应发生器为 500 mL 的四口烧瓶，发生器中反应原液的体积为 50 mL(其中 NaClO₃ 和 (NH₄)₂SO₃ 混合液 25 mL, H₂SO₄ 溶液 25 mL)。ClO₂ 吸收液及末端尾气吸收液的体积均为 500 mL，反应温度为 50 ℃，反应时间为 30 min，抽气泵的压力为 -68~-92 kPa。反应的理论方程式^[12]见式 (1) 和式 (2)，总反应见式 (3)。



实验在固定其他因素不变的情况下，分别考察 H₂SO₄ 浓度、反应温度、(NH₄)₂SO₃ 浓度、反应时间对制备 ClO₂ 的影响，具体工况如表 1 所示。

通过五步碘量法^[18]测定 ClO₂ 吸收液中 ClO₂ 及 Cl₂ 的浓度，ClO₂ 的纯度和收率由式 (4) 和式 (5) 计算。

$$\mu = \frac{C_{\text{ClO}_2}}{C_{\text{ClO}_2} + C_{\text{Cl}_2}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\mu_1 = \frac{m_{\text{ClO}_2\text{实际}}}{m_{\text{ClO}_2\text{理论}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： μ 为 ClO₂ 的纯度； C_{ClO_2} 为吸收液中 ClO₂ 的浓度，mg·L⁻¹； C_{Cl_2} 为吸收液中 Cl₂ 的浓度，mg·L⁻¹； μ_1 为 ClO₂ 的收率； $m_{\text{ClO}_2\text{实际}}$ 为实验条件下实际 ClO₂ 的产量，mg·L⁻¹； $m_{\text{ClO}_2\text{理论}}$ 为实验条件下理论上 ClO₂ 的产量，mg·L⁻¹。

表 1 实验工况

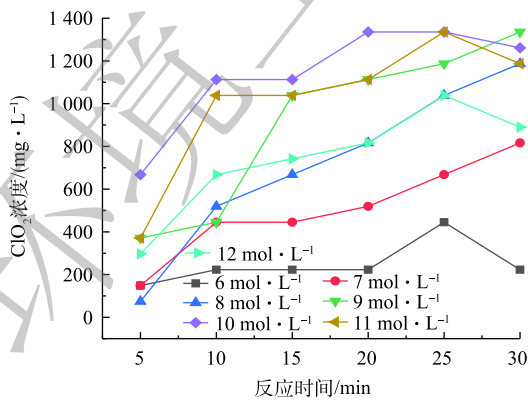
Table 1 Working conditions of the experiment

H ₂ SO ₄ 浓度/ (mol·L ⁻¹)	反应 温度/℃	(NH ₄) ₂ SO ₃ 浓度/ (mol·L ⁻¹)	反应时间/ min
6	10	0.5	20
7	20	0.75	40
8	30	1.0	60
9	40	1.25	80
10	50	—	100
11	—	—	120
12	—	—	—

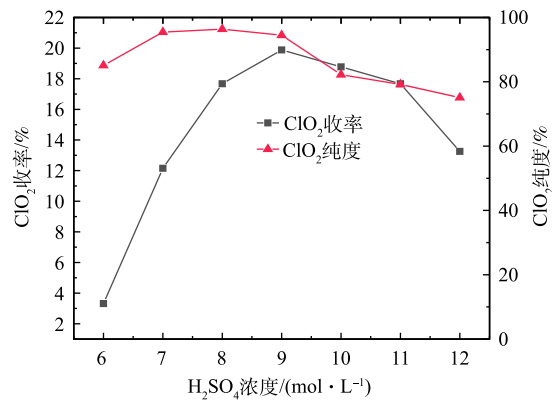
2 结果与讨论

2.1 H₂SO₄ 浓度对 ClO₂ 制备的影响

实验固定 NaClO₃ 浓度为 2 mol·L⁻¹，(NH₄)₂SO₃ 浓度为 1.25 mol·L⁻¹，反应温度为 50 ℃，分别在 H₂SO₄ 浓度为 6、7、8、9、10、11、12 mol·L⁻¹ 的条件下，考察了 H₂SO₄ 浓度对 ClO₂ 制备的影响，结果如图 2 所示。由图 2(a) 可看出，ClO₂ 吸收液中的 ClO₂ 浓度随着硫酸浓度的增加呈现先上升后



(a) 对吸收液中 ClO₂ 浓度的影响



(b) 对吸收液中 ClO₂ 收率和纯度的影响

图 2 H₂SO₄ 浓度对 ClO₂ 制备的影响

Fig. 2 Effect of H₂SO₄ concentration on the preparation of ClO₂

下降的趋势,其中硫酸浓度在 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的效果最好,制备的 ClO_2 浓度最高可达 $1\,336 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,各种硫酸浓度下吸收液中的 ClO_2 浓度均随反应时间呈逐渐上升的趋势,大部分在 30 min 时浓度最高。硫酸浓度为 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在反应时间由 5 min 延长至 30 min 时, ClO_2 吸收液中 ClO_2 浓度由 $74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $1\,187 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,升高了 93.77% 。

由图 2(b) 可以看出, ClO_2 的收率及纯度均随着 H_2SO_4 浓度的增加呈先上升后下降的趋势。 H_2SO_4 浓度由 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸收液中 ClO_2 的收率由 3.3% 增至 19.9% ,纯度由 85.09% 增至 96.4% ,说明硫酸对此反应的影响很大,这与 DESHWAL 等^[1]的研究结果一致。但 H_2SO_4 浓度大于 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, ClO_2 的收率和纯度便开始下降。这可能是因为:随着 H_2SO_4 投加量的逐渐增大,产生的 SO_2 逐渐增多,继而产生的 ClO_2 逐渐增多;而当 H_2SO_4 投加量继续增大时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 与 H_2SO_4 反应速度加快,产生大量 SO_2 , SO_2 一部分未来得及参与 NaClO_3 的液相反应而从液相中逃逸,另一部分则与 ClO_2 发生副反应,生成 H_2SO_4 和 HCl ^[19-21],其反应方程见式(6)。



2.2 反应温度对 ClO_2 制备的影响

在实验中,设置 NaClO_3 浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度为 $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2SO_4 浓度为 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,分别在反应温度为 10 、 20 、 30 、 40 、 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,考察了反应温度对 ClO_2 制备的影响,结果如图 3 所示。

由图 3(a) 可看出,反应温度由 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,吸收液中的 ClO_2 浓度由 $1\,262 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $965 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而温度继续增至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,吸收液中的 ClO_2 浓度会再次呈现升高趋势。由图 3(b) 可看出,随反应温度的升高, ClO_2 收率呈现逐渐下降的趋势。当温度由 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, ClO_2 的收率则由 18.8% 下降至 14.4% ,下降了 4.4% 。这可能是由于反应温度过高,反应比较剧烈,瞬时产生的 ClO_2 量过大, ClO_2 气体来不及进入后续吸收装置,从而导致分解^[22]。

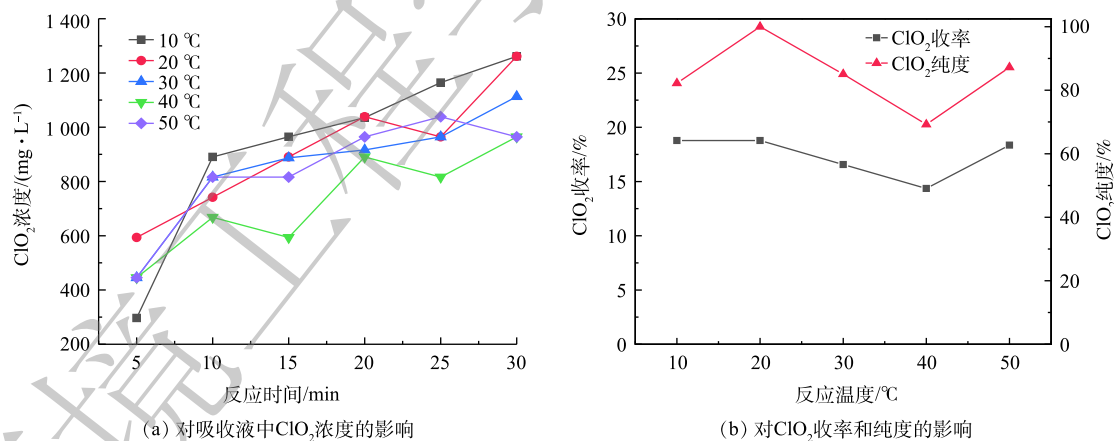


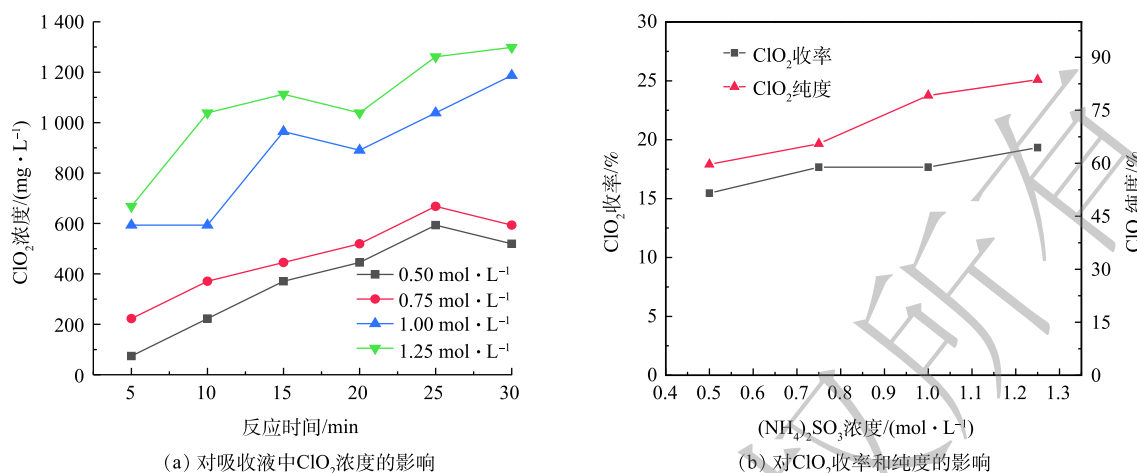
图 3 反应温度对 ClO_2 制备的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the preparation of ClO_2

2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度对 ClO_2 制备的影响

在实验中,设置 NaClO_3 浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2SO_4 浓度为 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,分别在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度为 0.5 、 0.75 、 1.0 、 $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,考察了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度对 ClO_2 制备的影响,结果如图 4 所示。

由图 4(a) 可看出,随着反应器中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度的不断增大,吸收液中的 ClO_2 浓度越来越高,反应器中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的浓度由 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸收液中 ClO_2 的浓度由

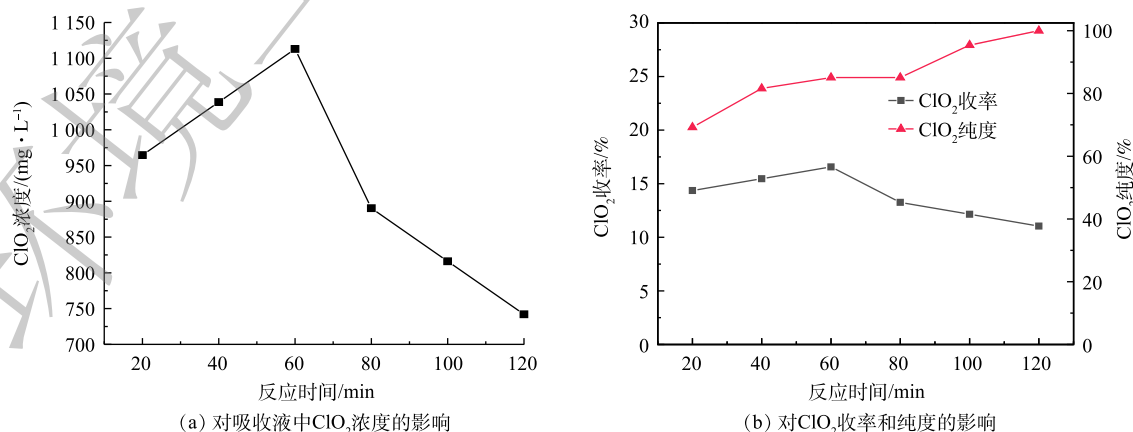
图 4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度对 ClO_2 制备的影响Fig. 4 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ concentration on the preparation of ClO_2

$519.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $1336 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 升高了 61%。由图 4(a) 中的数据趋势可以看出, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度由 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸收液中的 ClO_2 浓度变化最为明显。图 4(b) 显示, 随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度的增高, ClO_2 的收率逐渐增高, 此外 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的浓度由 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ClO_2 的纯度可由 60% 增加至 84%。这是因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的增加会使 SO_3^{2-} 的浓度增加, 从而与 H_2SO_4 反应, 产生更多的 SO_2 , SO_2 与 NaClO_3 反应, 产生更多的 ClO_2 气体。

2.4 反应时间对 ClO_2 制备的影响

在实验中, 设置 NaClO_3 浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度为 $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_4 浓度为 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 分别使反应原料在发生器中反应 20、40、60、80、100、120 min, 测定反应后吸收液中 ClO_2 的浓度, 考察反应时间对 ClO_2 制备的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5(a) 可看出, 吸收液中 ClO_2 的浓度随反应的进行呈现先升高而后降低的趋势。在反应开始至 60 min 时, 吸收液中 ClO_2 浓度由 $965 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速上升至 $1113 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而当反应时间由 60 min 继续延长至 120 min 时, 吸收液中 ClO_2 浓度由 $1113 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $742 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是因为, 随反应时间的延长, 反应物料逐渐消耗, 反应速率逐渐降低, 从而产生的气体量逐渐减少, 但系统仍处于负压状态, 产生的气体被抽出, 溶解于吸收液中的 ClO_2 也有部分随之逸出; 也有可能是因为产生的 ClO_2 与 SO_2 发生了化学反应。此外, Cl_2 在水中的溶解度远小于 ClO_2 , 因此, 随着反应系

图 5 反应时间对 ClO_2 制备的影响Fig. 5 Effect of reaction time on the preparation of ClO_2

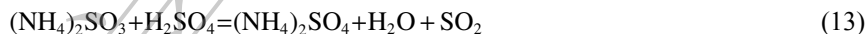
统在负压条件下的运行, Cl_2 更容易由水溶液中逸出, 故 ClO_2 的纯度会呈现上升趋势。

2.5 反应机理分析

本研究以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 为还原剂, 在酸性条件下 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 与 NaClO_3 发生间接的氧化还原反应, 从而制备 ClO_2 , 研究是在 SO_2 以还原剂制备 ClO_2 的基础上进行的。根据 LENZI 等^[23] 给出的还原剂在酸性条件下还原氯酸钠制备的普遍化机理, 可知本研究的反应机理, 反应见式(7)~式(12)。



为验证此反应机理与本实验反应机理的一致性, 实验中将 NaClO_3 溶液与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液混合加入反应器, 在不加入 H_2SO_4 的情况下, 观察到反应器内无黄绿色气体产生, 此时在对应的 ClO_2 吸收液中也并未测得 ClO_2 ; 在不加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的情况下, 仅在反应器中加入 NaClO_3 溶液, 再缓慢加入 H_2SO_4 , 也并未在吸收液中测得 ClO_2 ; 而将 NaClO_3 溶液与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液混合加入反应器, 再逐渐加入 H_2SO_4 , 反应器内便会开始产生黄绿色气体, 对 ClO_2 吸收液进行测定也发现其中含较高浓度的 ClO_2 和少量的 Cl_2 。综上所述, 本实验的反应机理与式(7)~式(11)保持一致, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 在有 H_2SO_4 存在的条件下被氧化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 同时产生了 SO_2 。产生的 SO_2 作为有效还原剂, 与 NaClO_3 反应, 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 ClO_2 (式(13)和式(14)), 总反应见式(15)。



3 结论

1) 实验结果表明, 使用 NaClO_3 、 H_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 制备脱硝氧化剂 ClO_2 的方法是可行的。在 NaClO_3 浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2SO_4 浓度为 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度为 $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, ClO_2 吸收液中的 ClO_2 浓度可达 $1336 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足 ClO_2 氧化脱硝要求。

2) 在反应过程中, 吸收液中 ClO_2 的浓度随着反应器中 H_2SO_4 的加入量、反应时间的升高呈现先升高后降低的趋势, 随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度的增加呈现不断上升状态, 随反应温度的增高呈波动变化状态; 在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前呈上升趋势, $20\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 呈下降趋势, 之后再回升, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时均具有较好的实验效果。为避免温度过高导致 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的分解, 因此, 选择温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 实验中硫酸浓度对制备 ClO_2 的反应有很大的影响。 H_2SO_4 浓度由 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸收瓶中 ClO_2 浓度由 $222.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $1335.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 升高了 83.33% ; 反应器中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的浓度由 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸收液中 ClO_2 的浓度可由 $519.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $1298.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 升高了 60% 。

参考文献

- [1] DESHWAL B R, LEE H K. Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorate: State of the art[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2005, 11(3): 330-346.

- [2] GORDON G, ROSENBLATT R G K A. The chemistry of chlorine dioxide[J]. *Progress in Inorganic Chemistry*, 2007, 15: 201-286.
- [3] COUNCIL T A C. Chlorine Dioxide[M]. Denver, CO: The Foundation and American Water Works Association, 2002.
- [4] VENKATNARAYANAN S, SRIYUTHA MERTHY P, KIRUBAGARAN R, et al. Chlorine dioxide as an alternative antifouling biocide for cooling water systems: Toxicity to larval barnacle *Amphibalanus reticulatus* (Utinomi)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(2): 803-810.
- [5] BERG E M A A. A Review of chlorine dioxide in drinking water treatment[J]. *American Water Works Association*, 1986, 6: 62-72.
- [6] 李广培, 秘密, 董勇, 等. 二氧化氯对NO和Hg的气相氧化性能的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(13): 3324-3330.
- [7] 潘理黎, 李玲, 金月祥, 等. ClO_2 液相氧化协同氨法烟气脱硫脱硝研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2018, 46(6): 683-686.
- [8] 孙淑君, 马素霞, 杨秉川, 等. 液相 ClO_2 脱除烟气中 NO_x 的实验研究[J]. *化学工程*, 2020, 48(2): 1-5.
- [9] 莫正波, 胡松涛, 胡德栋. 低浓度下亚氯酸钠与盐酸制备二氧化氯的试验研究[J]. *山东大学学报(工学版)*, 2017, 47(2): 100-105.
- [10] 鞠婷, 戈学珍, 韩明贺, 等. 我国氯酸钠还原法制备高纯二氧化氯的研究进展及应用[C]//全国化工标准物质委员会二氧化氯专业委员会, 中国城镇供水排水协会科学技术委员会, 中国二氧化氯学会. 2017年全国水质安全与二氧化氯应用技术研讨会论文集. 青岛, 2017: 3-7.
- [11] 闫云涛, 马春元. 二氧化氯制备过程中氯酸盐控制技术[J]. *净水技术*, 2018, 37(8): 56-60.
- [12] 钱宇, 陈赟, 江燕斌, 等. 过氧化氢法制备二氧化氯的反应机理及动力学[J]. *化工学报*, 2004, 55(10): 1719-1722.
- [13] 姚诚毅. 化学法二氧化氯制备方法的比较[J]. *科学之友*, 2012(11): 37-38.
- [14] TILAK B V, RADER K V A C. On the mechanism of sodium chlorate formation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(6): 1228-1232.
- [15] 陈赟. 过氧化氢法制备环境友好氧化剂二氧化氯工艺及反应动力学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [16] 杜小旺, 张燕. 乙醇还原法制备消毒剂二氧化氯的研究[J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 30(4): 119-122.
- [17] 朱明新, 朱媛, 徐炎华. 过氧化氢法制备高纯度二氧化氯的研究[J]. *工业水处理*, 2006, 26(8): 38-41.
- [18] AIETA E M, ROBERTS P V, HERNANDEZ M. Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite, and chlorate in water[J]. *American Water Works Association*, 1984, 76(1): 64-70.
- [19] 潘理黎, 文静, 章晶晓, 等. ClO_2 湿法同时脱硫脱硝试验及反应过程分析[J]. *浙江工业大学学报*, 2017, 45(2): 195-199.
- [20] CHIEN T W, CHU H, HSUEH H T. Kinetic study on absorption of SO_2 and NO_x with acidic NaClO_2 solutions using the spraying column[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(11): 967-974.
- [21] DESHWAL B R, JIN D S, LEE S H, et al. Removal of NO from flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 649-655.

[22] 吴建春, 杨佳财. 二氧化氯制备方法研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(7): 92-95.

[23] LENZI F, RAPSON W H. Further studies on the mechanism of formation of chlorine dioxide[J]. *Pulp and Paper Canada*, 1962, 63(9): 442-448.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Effect of ammonia desulfurization products on preparation of denitration oxidant ClO_2

HE Xuejuan^{1,2}, DANG Xiaoqing^{1,*}, ZHANG Yanping², WANG Lingfeng³, ZHANG Hao^{1,2}, HUANG Jiayu², ZHANG Fan²

1. School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China

2. Air Pollution Control Technology Research Center, Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Heze Environmental Protection Research Institute, Heze 274000, China

*Corresponding author, E-mail: dangxq@163.com

Abstract In order to explore the feasibility and characteristics of denitration oxidant ClO_2 preparation from ammonia desulfurization product of ammonium sulfite, the self-made reaction system in lab was used to study the effects of reaction time, H_2SO_4 concentration and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ concentration and other factors on the concentration, yield and purity of ClO_2 in absorption liquid. The results showed that at the reaction temperature of $50\text{ }^\circ\text{C}$, H_2SO_4 concentration of $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ concentration of $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and reaction time of 30 min, the highest concentration of ClO_2 in the absorption solution was up to $1\ 336\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which could meet the requirements of ClO_2 oxidative denitration; among various influencing factors, H_2SO_4 concentration had the greatest influence on ClO_2 . When the H_2SO_4 concentration increased from $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the concentration of ClO_2 in the absorption bottle increased from $222.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $1\ 335.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with an increase ratio of 83.33%. The above research results can provide reference for the preparation of ClO_2 oxidant in ClO_2 oxidative denitration.

Keywords ammonium sulfite; reducing agent; preparation of ClO_2