



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003112

中图分类号 X701

文献标识码 A

张浩, 党小庆, 于瑞, 等. NaClO₃ 电解液对工业废气中 NO_x 的去除[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 236-244.

ZHANG Hao, DANG Xiaoqing, YU Rui, et al. Removal of NO_x from industrial flue gas by NaClO₃ electrolyte[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 236-244.

NaClO₃ 电解液对工业废气中 NO_x 的去除

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

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环境研究所, 北京 100012

第一作者: 张浩(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 大气污染控制工程。E-mail: 944753038@qq.com

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

摘要 为研究 NaClO₃ 电解液用于工业废气脱硝的可行性, 采用实验室自制的小型喷淋反应器, 对 NaClO₃ 电解液的脱硝性能进行了探究, 考察了有效氯浓度、pH、温度及 NO 体积分数对脱硝性能的影响, 并探讨了在不同运行条件下, NaClO₃ 电解液的脱硝性能及 NaClO₃ 和有效氯的浓度变化。结果表明: 提高电解液中有效氯浓度、降低 pH 及 NO 体积分数均可有效提高 NO_x 去除率, 但温度超过 45 °C 时不利于去除 NO_x; 电解液在有效氯浓度 2 000 mg·L⁻¹ 条件下 (pH 3.1, 25 °C), NO_x 去除率可达 89.9%。循环喷淋实验结果显示, NaClO₃ 电解液能在 420 min 内保持较高的脱硝效率, NO 和 NO_x 去除率分别保持在 62.5% 与 58.9% 以上。脱硝主要消耗电解液中有有效氯, NaClO₃ 浓度的积累对 NO_x, 因此, NaClO₃ 电解液应用于工业废气脱硝是可行的。以上研究结果可为非电工业炉窑烟气湿法脱硝提供参考。

关键词 脱硝; NaClO₃ 电解液; 有效氯; 工业废气

我国以细颗粒物 (PM_{2.5}) 和臭氧为表征的复合型污染问题日益突出, NO_x 作为重要前体物, 亟需进一步减排^[1]。电力行业首先启动超低排放改造, 应用选择性催化还原法 (SCR) 技术实现了 NO_x 的超低排放。而对于非电力行业众多工业炉窑, 如焦化、砖瓦等, 因其排烟温度低, 工作负荷不稳定的特点, 无法复制电力行业成熟的 SCR 技术。随着这些工业炉窑 NO_x 排放标准的日益严格, 迫切需要探索高效的脱硝方法^[2]。湿式氧化脱硝方法, 因其去除率高、操作管理方便、投资费用低, 并可对废气中的重金属、SO_x、PM 等物质有较好的协同去除作用, 已成为近年来研究的热点之一。

湿式氧化法典型的氧化剂主要有 H₂O₂^[3]、ClO₂^[4]、KMnO₄^[5]、NaClO₂^[6] 等。虽然这些氧化剂有良好的脱硝效果, 但在储存和运输的过程中存在一定的安全隐患, 而且脱硝产生的废液容易造成二次污染, 限制了湿式氧化法的广泛应用。近年来, 部分学者^[7-8] 开始研究如何突破湿法氧化剂的循环利用难题, 如探索通过电解 NaCl 产生具有氧化性的含氯活性物种 (主要指有效氯, 即相当于一定质量的氯气在水中所具有的氧化能力) 用于烟气脱硝。通过循环电解方式, 能在一定程度上减少脱硝废液的二次污染问题, 采用现场制备方式, 可解决氧化剂储存和运输方面的问题。目前,

收稿日期: 2020-03-17; 录用日期: 2020-05-09

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)

相关报道多集中于电解液中有效氯对脱硝效率的影响研究。YANG等^[9]通过电解海水的方法制备含有效氯的氧化液,该氧化液对NO_x的去除率可达98.9%,并发现氧化液中HClO吸收NO的能力强于ClO⁻。肖灵等^[10]也得到了相似的结论,认为脱硝氧化液的活性成分主要是HClO,且pH对HClO的存在形式有重要影响。李艺春^[11]通过电解NaCl溶液,研究了循环条件下的脱硝性能,在最佳条件下,NO_x去除率在60 min内可保持在57.4%左右。以上研究多集中于NaClO电解液的脱硝研究,而针对氯酸钠(NaClO₃)电解液的脱硝研究相对较少,尽管2种电解方式均是基于NaCl的电解,但2种电解液的生产方式及其产生的含氯氧化物种浓度不同。因而,探索基于NaClO₃电解液的烟气脱硝研究,可提供一种湿法氧化剂的循环利用方法,并为非电工业炉窑烟气脱硝提供一种新思路。

本研究基于NaClO₃电解液的工业废气脱硝,重点考察有效氯浓度、pH、温度和NO体积分数等关键因素对脱硝性能的影响,探究了电解液循环脱硝的可行性及其循环利用方式对脱硝性能的影响规律,明确了NaClO₃电解液应用于工业废气脱硝的可行性,以期为非电工业炉窑烟气湿法脱硝提供参考。

1 实验部分

1.1 实验系统

本研究实验系统如图1所示,系统主要包括无隔膜电解槽、模拟配气系统、自制喷淋塔以及烟气监测仪器。无隔膜电解槽放置于恒温水浴锅中(DF-101S,郑州恒岩仪器有限公司)中,槽体为1 L玻璃烧杯,以RuO₂-IrO₂/Ti电极作为阳极(工业电解NaClO₃常用阳极板),2块钛板作为阴极,电极有效尺寸为93 mm×70 mm×3 mm,3块电极板平行布置,电极间距3 mm,用直流电源电解(CP030015 LW-1530KD,龙威仪器)。模拟配气系统由气体钢瓶、质量流量计、气体混合罐和转子流量计构成。自制喷淋塔高300 mm,内径55 mm,采用单级喷淋,用蠕动泵(BT100-2J,兰格恒流泵)输送喷淋液,塔内填料高度130 mm,填料为直径16 mm聚丙烯材质鲍尔环。填料塔出口烟气检测仪器为1台烟气分析仪(Testo340,德图仪器)。本实验中包括非循环喷淋和循环喷淋2种喷淋形式。非循环喷淋时,喷淋后的废液直接进入储液槽中。循环喷淋是指在非循环喷淋的基础上,省去储液槽,将喷淋的废液直接回流到电解槽中,进而实现电解液的循环使用。

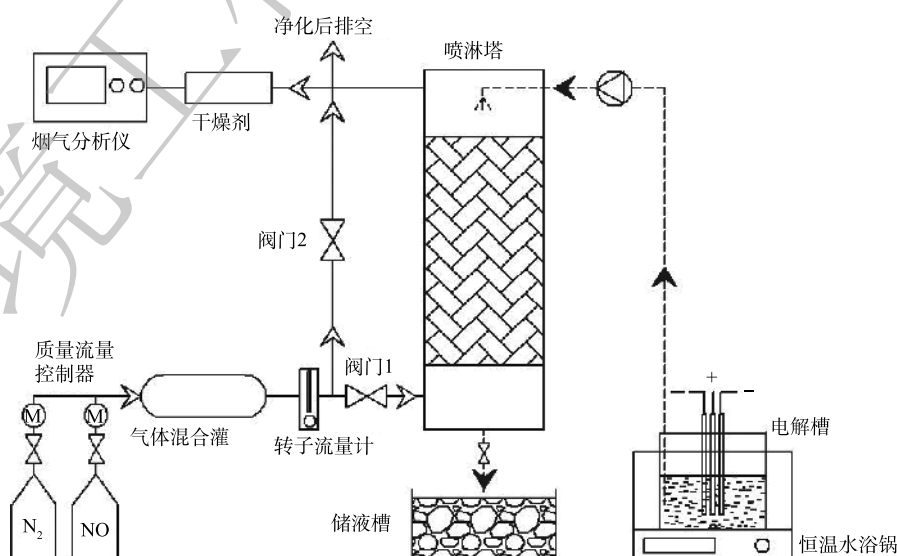


图1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

1.2 实验方法

实验电解质由质量分数为 8%NaCl 与 0.2%Na₂Cr₂O₇ 组成。将含 1 L 溶液的电解槽放置于恒温水浴锅中，温度设置为 20 ℃，转子转速为 520 r·min⁻¹。打开直流电源，启动电解槽电解，电流密度为 2 000 A·m⁻²，电解时间为 60 min，制备 NaClO₃ 电解液。实验所用药品皆为分析纯试剂，实验用水为去离子水。模拟工业烟气通过高纯 N₂ 与 NO 标准气体，经减压阀与流量计后进入气体混合罐混合后制得，气体流量为 2 L·min⁻¹。模拟烟气从喷淋塔底部进入，与通过蠕动泵输送(液体流量为 196 mL·min⁻¹) 至自制喷淋塔顶部的电解液在塔内进行气液反应。反应后的烟气一部分进入烟气分析仪进行气体成分和浓度测量，采样时间为 5 s，其余气体经净化后外排。每组实验结束后，先关闭 NO 阀门，用 N₂ 吹扫喷淋塔及气路，并清洗喷淋塔。用碘量法^[12] 测定电解液中有效氯浓度和 NaClO₃ 浓度。pH 由 pH 计 (PH808, 希玛仪器) 测量。烟气中 NO 浓度由烟气分析仪测量。

NO 和 NO_x 的去除率计算方法如式 (1) 所示。

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为去除率； C_{in} 和 C_{out} 分别表示 NO 或 NO_x 进出口体积分数。

2 NaClO₃ 电解制备原理及其电解液脱硝过程

2.1 NaClO₃ 电解制备原理

表 1 为电解液成分比较。通常采用无隔膜电解槽电解制备 NaClO₃，电解质为含有少量 Na₂CrO₇ 的 NaCl 溶液。在电解过程中，阳极析出的 Cl₂ 与阴极所产生的 OH 发生歧化反应，反应见式 (2)。同时在溶液中发生水解及歧化反应，反应见式 (3) 和式 (4)。

表 1 电解液成分比较

Table 1 Comparison of electrolyte components

编号	电解质	电解条件	有效氯浓度/(mg·L ⁻¹)	NaClO ₃ 浓度/(mg·L ⁻¹)	来源
1	8%NaCl+0.2%Na ₂ Cr ₂ O ₇	电流密度2 000 A·m ⁻²	17 000	3 800	本研究
		电极间距3 mm			
		电解时间60 min			
2	模拟海水	电流密度1 500 A·m ⁻²	2 400	—	[15]
		电极间距2.5 mm			
		电解时间30 min			
3	2.4%NaCl+0.6%其他溶液	电流密度2 000 A·m ⁻²	≈7 000	—	[16]
		电极间距10 mm			
		电解时间60 min			
4	模拟海水30‰	电流密度2 000 A·m ⁻²	4 210	—	[17]
		电极间距20 mm			
		电解时间30 min			
5	模拟海水4‰	电流密度2 220 A·m ⁻²	600	—	[18]
		电极间距1 mm			
		电解时间10 min			
6	110 g·L ⁻¹ NaCl	电流密度421 A·m ⁻²	≈5 000	≈500	[11]
		电解时间60 min			



HClO 和 ClO⁻ 是合成 NaClO₃ 的重要中间体, NaClO₃ 的合成主要通过式 (3) 和式 (4) 的反应^[13]。Na₂Cr₂O₇ 的添加抑制了 HClO 和 ClO⁻ 在阴极的还原, 反应见式 (5)~式 (7), 提高了阴极的析氢反应效率, 使有效氯浓度提高, 进一步大幅提高了 NaClO₃ 的产率^[14]。



本研究基于工业电解制备 NaClO₃ 的电解质, 在自制小型无隔膜电解槽内电解 NaCl, 制备 NaClO₃。由表 1 可知, 相比其他同样为实验室水平的电解槽装置, 本研究在制备 NaClO₃ 过程中, 选用析氧电位高的 RuO₂-IrO₂/Ti 电极作为阳极, 且电解液中的 Na₂Cr₂O₇ 可提高阴极的析氢效率, 使得本实验系统中的有效氯浓度较高, NaClO₃ 浓度也远大于其他小型电解槽。本研究使用特定的稀释比例, 考察 NaClO₃ 电解液中有效氯、pH、温度、NO 体积分数对 NO_x 去除率的影响, 并讨论了 NaClO₃ 电解原液的脱硝特性。该结果对真实的 NaClO₃ 电解液脱硝具有一定的参考意义。

2.2 NaClO₃ 电解液脱硝过程

表 2 和表 3 反映了 NO_x 氧化还原电对及标准电极电位和 NaClO₃ 电解液中氧化剂、反应式及标准电位^[19]。

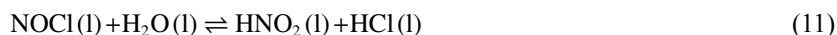
表 2 NO_x 氧化还原电对及标准电极电位

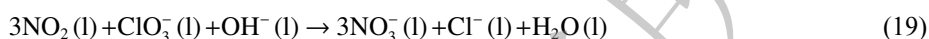
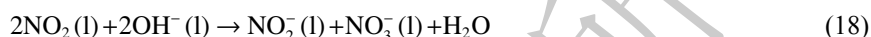
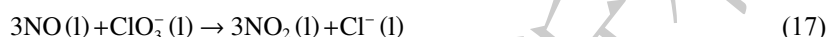
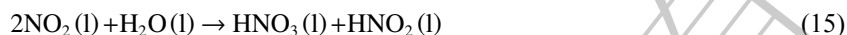
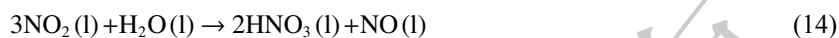
编号	电对	标准电位/eV
7	NO ₂ /NO	1.049
8	NO ₃ ⁻ /NO	0.957
9	NO ₂ ⁻ /NO	0.996
10	N ₂ O ₄ /NO ₂ ⁻	1.077
11	NO ₃ ⁻ /N ₂ O ₄	0.803
12	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	0.940

表 3 NaClO₃ 电解液中氧化剂、反应式及标准电位

编号	氧化剂	反应式	标准电位/eV
13	Cl ₂	Cl ₂ (aq)+2e ⁻ =2Cl ⁻	1.358
14	HClO	HClO+H ⁺ +2e ⁻ =Cl ⁻ +H ₂ O	1.611
15	NaClO	ClO ⁻ +H ₂ O+2e ⁻ =2OH ⁻ +Cl ⁻	0.890
16	NaClO ₃	ClO ₃ ⁻ +6H ⁺ +6e ⁻ =Cl ⁻ +3H ₂ O	1.450
17	Na ₂ CrO ₄ (0.1 mol·L ⁻¹ NaOH)	CrO ₄ ²⁻ +4H ₂ O+3e ⁻ = Cr(OH) ₄ ⁻ +4OH ⁻	-0.130

根据 NO 在溶液中溶解度低的特性, 由表 2、表 3 可以看出, 若要将 NO 氧化为溶解度高、利于吸收的 NO₂, 所需氧化剂的还原电势需高于 1.049 eV。此外, 由表 2 可知, 还原电势高于 1.049 eV 的氧化剂亦可将 NO 氧化为最高价态, 最终转化为 NO₃⁻。理论上, NaClO₃ 电解液中能够将 NO 氧化为 NO₂ 的物质有 Cl₂、HClO 和 NaClO₃。NO 的主要去除途径^[10,20-21] 见反应式 (8)~式 (19)。Cl₂ 氧化反应见式 (8)~式 (11), HClO 氧化反应见式 (12)~式 (16), NaClO₃ 氧化反应见式 (12) 和式 (17), NaOH 吸收去除 NO₂ 的反应见式 (18), NaClO₃ 吸收去除 NO₂ 的反应见式 (19)。





3 结果与讨论

3.1 有效氯浓度对 NO_x 去除率的影响

图2反映了在非循环喷淋条件下, NO 体积分数为 0.09%, 电解液温度 (T) 为 25 °C, pH 为 3.1 时 NaClO_3 电解液中有有效氯浓度对 NO_x 去除率的影响。可以看出, 随有效氯浓度的增加, NO_x 去除率不断提高。这是因为溶液的氧化能力在一定程度上由有效氯浓度决定。有效氯浓度从 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NO_x 去除率增长明显, 从 17.5% 迅速增加到 87.0%。继续提高有效氯浓度至 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, NO_x 去除率增幅变小, 相比 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时只增加了 2.9%。有效氯浓度低于 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液氧化能力不足以氧化吸收烟气中的 NO_x , 所以随着有效氯浓度的增加, NO_x 去除率显著增加。而当有效氯浓度高于 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电解液氧化能力充足, NO_x 的去除率主要受气液传质速率控制, 与液相中氧化物质浓度无关^[22], 此时继续提高有效氯浓度对提升 NO_x 去除率的效果有限。

3.2 pH 对 NO_x 去除率的影响

在湿式氧化脱硝工艺中, 脱硝液 pH 是一个重要的运行参数。图3反映了在非循环喷淋条件下, NO 体积分数为 0.09%, T 为 25 °C, 有效氯浓度为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 NaClO_3 电解液 pH 对 NO_x 去除率的影响。可以看出, 随着 pH 的不断增大, NO_x 去除率呈下降趋势。pH 由 3.1 增加至 5 时, NO_x 去除率下降了 67.6%, 继续增大至 pH 为 8.5 时, NO_x 去除率仅为 11.7%。这是因为 NaClO_3 电解液中的有效氯以 Cl_2 、 HClO 和 ClO^- 的形式存在, 而 pH 对电解液中有有效氯的氧化还原电位有显著影响, 随着 pH 的改变, 电解液中有有效氯中各成分占比发生改变^[23]。当 pH 为 3.1 时, Cl_2 和 HClO 在有效氯中占比大, 溶液的氧化还原电位高, 且 Cl_2 易挥发到气相中,

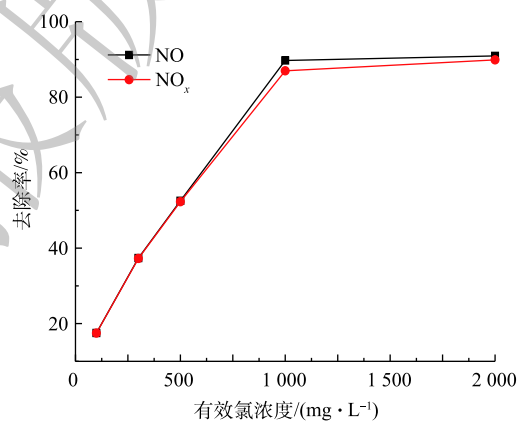


图2 有效氯浓度对 NO_x 去除率的影响

Fig. 2 Effect of available chlorine concentration on NO_x removal efficiency

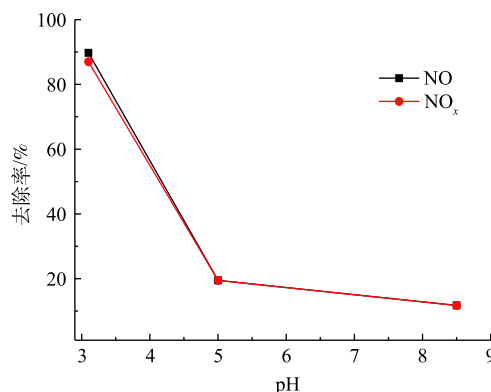


图3 pH 对 NO_x 去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH on NO_x removal efficiency

与 NO 发生反应, 反应见式 (8) 和式 (9), 因此, 提高了 NO_x 的去除率。当 pH 为 5 时, 电解液中 Cl₂/HOCl 的摩尔比迅速下降, 生成越来越多的 ClO⁻, 而 ClO⁻ 的氧化还原电位仅为 0.89 eV, 不仅不利于氧化 NO, 也导致 NO_x 去除率下降。当进一步将 pH 提高到 8.5 时, 根据反应式 (20), 电解液中 HClO/ClO⁻ 的摩尔比逐渐降低, 电解液的氧化性进一步减弱, 因此 NO_x 去除率随之下降。



3.3 温度对 NO_x 去除率的影响

电解液温度是影响 NO_x 去除率的关键因素之一。图 4 反映了在非循环喷淋条件下, NO 体积分数为 0.09%, pH 为 3.1, 有效氯浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 时 NaClO₃ 电解液温度对 NO_x 去除率的影响。可以看出, 随着温度由 25 °C 升高至 65 °C, 脱硝效率呈先增大后降低的趋势。在 25 °C 时, 电解液对 NO_x 的去除率为 87.0%; 当电解液温度由 25 °C 升高到 45 °C 时, NO_x 去除率增加了 6.6%; 继续升高温度至 65 °C 时, NO_x 去除率相比于温度为 45 °C 时下降了 2.8%。这是由于电解液温度升高有助于提高化学反应速率, 加强液相组分的扩散传质。而温度升高导致溶液中 HClO、ClO⁻ 按照式 (3) 和式 (4) 合成 NaClO₃, 导致 NO_x 去除率降低。同时, 温度也影响 NO 的溶解度, 当温度升至 65 °C 时, NO 溶解度降低, NO_x 去除率相应地降低。

图 5 反映了 NaClO₃ 电解液在有效氯浓度为 9.31 g·L⁻¹, NaClO₃ 浓度为 2.97 g·L⁻¹, 不同温度的条件下, 电解液中有效氯和 NaClO₃ 浓度随反应时间的变化规律。可以看出, 有效氯浓度随反应时间的延长而逐渐降低, 电解液为 80 °C 时有效氯浓度下降趋势最明显, 100 min 内下降了 57.5%。这可能因为高温促进了有效氯组分合成 NaClO₃ 的反应, 反应见式 (3) 和式 (4), 从而导致 NaClO₃ 浓度升高。电解液温度为 40 °C 时, 有效氯浓度呈缓慢的下降趋势, 对应的 NaClO₃ 浓度增量最少。温度升高至 60 °C 和 80 °C 时, 电解液中 NaClO₃ 浓度不断提高, 说明电解液温度越高越有利于有效氯组分向 NaClO₃ 的转化。

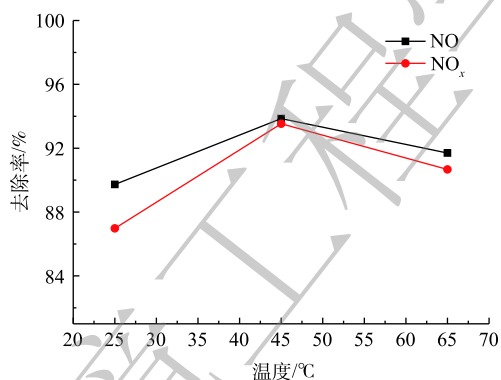


图 4 温度对 NO_x 去除率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on NO_x removal efficiency

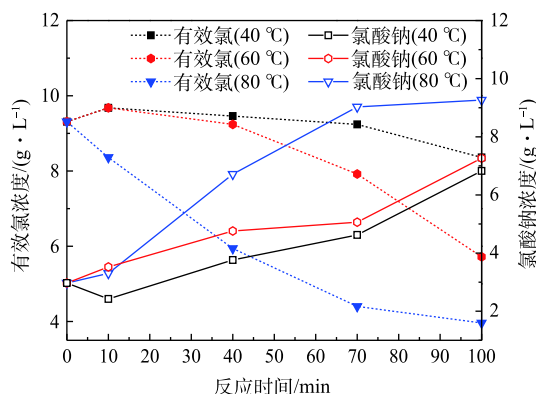


图 5 有效氯和 NaClO₃ 浓度随温度和反应时间的变化

Fig. 5 Change of available chlorine and NaClO₃ concentration with temperature and reaction time

3.4 NO 体积分数对 NO_x 去除率的影响

部分工业企业工作负荷不稳定, 加之我国的煤质多变、品种众多, 可导致烟气中 NO 体积分数波动。图 6 反映了在非循环喷淋条件下, T 为 25 °C, pH 为 3.1, 有效氯浓度为 500 mg·L⁻¹ 时 NO 体积分数对 NO_x 去除率的影响。可以看出, NO_x 去除率随 NO 体积分数的增加呈下降趋势。随着 NO 体积分数从 0.012% 增加到 0.09%, NO 去除率迅速从 90.7% 下降至 52.6%, NO_x 去除率从 87.8% 下降至 25.3%。其原因可能是: 由于有效氯浓度的限制, 在高浓度 NO 的条件下, 溶液中参与脱硝反应的活性组分 (主要为 Cl₂、HClO) 含量相对较少。尽管随着 NO 体积分数的增加, NO 在

气液界面的传质驱动力增大,但此时 NO_x 去除过程主要受液膜控制,导致 NO_x 去除率不断下降。当 NO 体积分数大于0.07%时, NO_x 去除率大幅下降。而 NO 体积分数为0.012%~0.05%时, NO_x 去除率保持在82.3%以上,并且 NO_x 去除率变化不明显。以上实验结果表明, NaClO_3 电解液对工业废气中 NO 体积分数在0.05%以内波动时有良好的适应性。

3.5 NaClO_3 电解液循环喷淋的效果

为避免脱硝液造成二次污染,本研究探讨了 NaClO_3 电解液循环喷淋的可行性及其对 NO_x 去除效果。图7反映了在循环喷淋条件下, NO 体积分数为0.12%, T 为25℃, pH 为8.5,有效氯浓度为 $14.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时脱硝时间对 NO_x 去除率的影响。可以看出,在0~420 min内, NaClO_3 电解液对 NO 和 NO_x 去除率随时间的延长缓慢下降,分别保持在62.5%与58.9%以上,这表明 NaClO_3 电解液能在较长的时间内保持较高的 NO_x 去除率。随着循环电解液中有效氯的消耗, NO 和 NO_x 去除率逐渐下降。这可能是因活性分子 HClO 浓度降低,影响了 NO 的吸收速率,并且亚硝酸的积累和分解影响了 NO_2 的吸收速率。另外,在循环脱硝420 min后, NaClO_3 浓度与尚未脱硝时的浓度接近,证明脱硝过程尚无 NaClO_3 的消耗。这可能是因为在电解液条件下 NaClO_3 氧化电位低,几乎不参与脱硝反应。GUO等^[21]研究也发现 NaClO_3 对 NO_x 的氧化吸收能力差。循环脱硝后,电解得到的 NaClO_3 浓度为 $13.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,与直接电解2次后的 NaClO_3 浓度接近,两者只有5.4%的差距,说明溶液中脱硝过程对电解制备 NaClO_3 没有显著的影响。

3.6 电解-脱硝次数对 NO_x 去除率的影响

为研究电解次数对 NO_x 去除率的影响,本研究考察了多次电解-脱硝对 NO_x 去除率的影响以及电解-脱硝对含氯物种浓度的影响规律。实验中使用同一个1 L溶液进行多次电解、脱硝实验,整个过程中不补充其他物质,一次电解后进行一次脱硝。图8反映了在非循环喷淋条件下, NO 体积分数为0.12%, T 为25℃, pH 为8.5,有效氯浓度为 $17.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时电解-脱硝次数对 NO_x 去除率的影响。可以看出,随着 NaClO_3 电解液电解次数的增多,电解液的 NO_x 去除率无显著变化,保持在63.2%以上。其原因可能是,电解液有较高的有效氯浓度,其中脱硝活

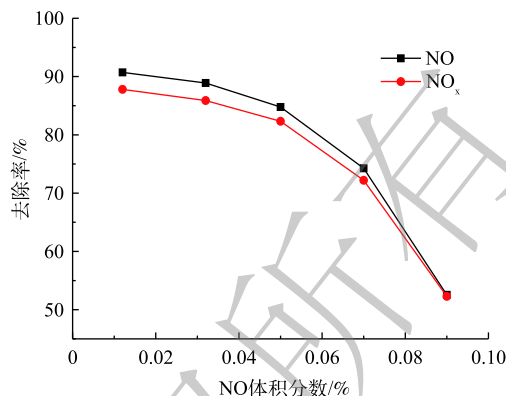


图6 NO 体积分数对 NO_x 去除率的影响

Fig. 6 Effect of NO volume fraction on NO_x removal efficiency

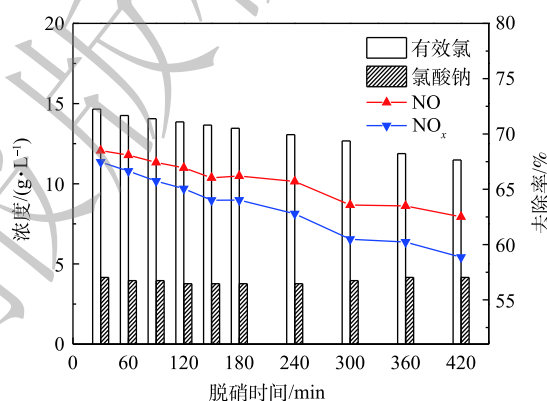


图7 脱硝时间对 NO_x 去除率的影响

Fig. 7 Effect of denitrification time on NO_x removal efficiency

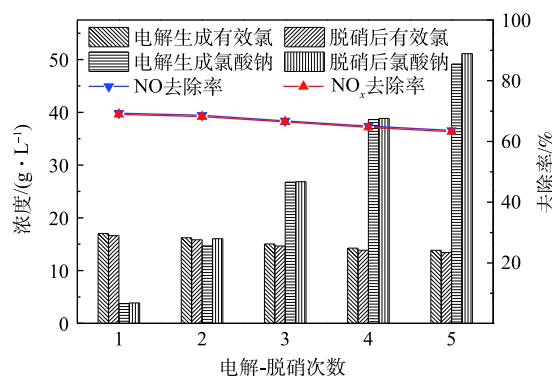


图8 电解-脱硝次数对 NO_x 去除率的影响

Fig. 8 Effect of electrolysis-denitrification times on NO_x removal efficiency

性成分充足。同时,随着电解次数的增多,累计电解时间延长,电解液有效氯浓度逐渐下降,NaClO₂浓度逐步升高。有效氯浓度由初次电解产生的17.0 g·L⁻¹降至第5次电解后的13.9 g·L⁻¹。NaClO₃浓度从初次电解产生的3.8 g·L⁻¹增至第5次电解的49.1 g·L⁻¹,NaClO₃浓度相比初次电解增加了近11.9倍。有效氯浓度下降一方面是由于脱硝消耗有效氯成分,另一方面是由于有效氯发生反应转化为NaClO₃,反应见式(3)和式(4)。所以,在本研究实验系统电解制备NaClO₃的工艺中加入脱硝过程后,随着累计电解时间的延长,NaClO₃浓度仍呈增长趋势。

本研究的NaClO₃电解液脱硝可为工业NO_x废气的治理提供了一种新思路,基于其可实现脱硝废液的再利用、节约资源的特性,可结合其他工艺可以作为一种深度脱硝工艺,对于部分工业NO_x废气也可以作为一种预脱硝工艺。此外,本节电解-脱硝系统制备的NaClO₃是绿色氧化剂ClO₂的原料,对于基于含氯氧化剂脱硝的组合工艺应用也提供了一种氧化剂来源。

4 结论

1) 在本实验条件下,采用NaClO₃电解液的脱硝工艺是可行的。提高电解液中有效氯浓度、降低电解液pH、减少NO体积分数均可有效地提高NO_x去除率。在有效氯浓度2 000 mg·L⁻¹条件下(pH 3.1, 25 ℃),NO_x去除率高达89.9%。

2) 在NaClO₃电解液温度超过45 ℃时,较高的温度可促进电解液中NaClO₃合成,导致有效氯浓度降低,不利于NO_x的去除。

3) 在循环喷淋脱硝时,NaClO₃电解液可在长时间内保持较高的脱硝效率,NO和NO_x去除率在420 min内分别保持在62.5%与58.9%以上。

4) 脱硝主要消耗电解液中有效氯,NaClO₃浓度对NO_x去除率的影响小,NaClO₃能在电解-脱硝系统中保持稳定积累。

参 考 文 献

- [1] 马振,万皓.燃煤烟气同时脱硫脱硝方法的研究进展及分析[J].环境工程,2017,35(2):78-82.
- [2] 闫武装,谢桂龙,周景伟,等.低温氧化法用于烧结烟气脱硝的可行性探析[C]/河北省金属学会,山东金属学会,江苏省金属学会,等.2018年烧结烟气脱硝及综合治理技术研讨会论文集.唐山,2018:171-177.
- [3] YANG B C, MA S X, CUI R J, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ catalyzed by alkali/magnetism-modified fly ash: High efficiency, low cost and catalytic mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 359(3): 233-243.
- [4] 潘理黎,文静,章晶晓,等. ClO₂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.
- [5] LI Y, ZHONG W Q, JU J, et al. Experiment on simultaneous absorption of NO and SO₂ from sintering flue gas by oxidizing agents of KMnO₄/NaClO[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2014, 12(1): 539-547.
- [6] POURMOHAMMADBAGHER A, JAMSHIDI E, ALE-EBRAHIM H, et al. Study on simultaneous removal of NO_x and SO₂ with NaClO₂ in a novel swirl wet system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 8278-8284.
- [7] 张欢,钟鹭斌,苑志华,等.隔膜电解海水氧化耦合吸收脱硫脱硝净化船舶尾气技术[J].环境工程学报,2018,12(1):164-171.
- [8] 杨少龙,王卓,韩志涛.基于电解海水的模拟船舶废气脱硝试验[J].中国航海,2019,42(1):104-118.
- [9] YANG S L, HAN Z T, PAN X X, et al. Nitrogen oxide removal using seawater electrolysis in an undivided cell for ocean-going vessels[J]. RSC Advances, 2016, 6: 114623-114631.
- [10] 肖灵,程斌,莫建松,等.次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究[J].环境科学学报,2011,31(6):1175-1180.
- [11] 李艺春. NaCl循环电解法脱除低温工业废气中NO_x的研究[D].广州:暨南大学,2017.

- [12] 马雷. 含氯化物的化学及电化学转化[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [13] TILAK B V, ATHAN K, RADER C G. On the mechanism of sodium chlorate formation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128: 1228-1232.
- [14] ENDRÓDI B, SIMIC N, WILDLOCK M, et al. A review of chromium(VI) use in chlorate electrolysis: Functions, challenges and suggested alternatives[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 234: 108-122.
- [15] 于景奇. 电解海水法脱除船舶柴油机废气中NO_x的实验研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
- [16] 刘纯玮, 冯莉, 冯一纳. 无隔膜法电解制备次氯酸钠及其稳定性研究[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5246-5255.
- [17] 杨少龙. 基于紫外/电解海水的船舶废气脱硝性能与机理研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
- [18] JUNG Y, YOON Y, KWON M, et al. Evaluation of energy consumption for effective seawater electrolysis based on the electrodes and salinity[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57: 1-10.
- [19] DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[J]. *Advanced Manufacturing Processes*, 2010, 5(4): 687-688.
- [20] HAN Z T, YANG S L, PAN X X, et al. New experimental results of NO removal from simulated flue gas by wet scrubbing using NaClO solution[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(3): 3047-3054.
- [21] GUO R T, GAO X, PAN W G, et al. Absorption of NO into NaClO₃/NaOH solutions in a stirred tank reactor[J]. *Fuel*, 2010, 89(11): 3431-3435.
- [22] 何雷晶, 武斌, 陈葵, 等. Fe³⁺强化NaClO₃溶液脱硝过程研究[J]. *化工环保*, 2019, 39(6): 653-659.
- [23] 周相武, 汪晓军, 刘姣, 等. 次氯酸钠溶液的氧化性研究[J]. *氯碱工业*, 2006, 8(8): 28-30.
- (本文编辑: 郑晓梅)

Removal of NO_x from industrial flue gas by NaClO₃ electrolyte

ZHANG Hao^{1,2}, DANG Xiaoqing^{1,*}, YU Rui², HUANG Jiayu², ZHANG Fan², ZHANG Yanping², HE Xuejuan^{1,2}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Atmospheric Environment Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

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

Abstract The feasibility of the principle that controls industrial flue gas NO_x emissions through NaClO₃ electrolyte scrubbing is evaluated with a lab-scale scrubber. The effects of concentration of available chlorine concentration, pH, temperature as well as NO volume fraction on NO_x removal efficiency was investigated. The NO_x removal performance of NaClO₃ electrolyte and the concentration changes of NaClO₃ and available chlorine under different operating conditions were discussed. The results showed that NO_x removal efficiency was improved by increasing the available chlorine, reducing the pH and the NO volume fraction, while solution temperature higher than 45 °C was not beneficial for NO_x removal. When the available chlorine concentration was 2 000 mg·L⁻¹ (pH 3.1, 25 °C), the NO_x removal efficiency reached 89.9%. In recirculating scrubbing mode, the NaClO₃ electrolyte could maintain high denitrification efficiency within 420 min, and the removal efficiencies of NO and NO_x maintained above 62.5% and 58.9%, respectively. Denitrification mainly consumed available chlorine in the electrolyte, and the accumulation of NaClO₃ concentration had an insignificant effect on the NO_x removal efficiency. Further analysis showed that the application of NaClO₃ electrolyte on denitrification from industrial flue gas was feasible. The above results can provide a reference for the wet DeNO_x from flue gas of non-electric industrial furnaces.

Keywords denitrification; NaClO₃ electrolyte; available chlorine; industrial flue gas