

UV/H₂O₂液相氧化净化烟气中 NO 的实验研究

彭敦亮^{1,2}, 李彩亭^{1,2*}, 路培^{1,2}, 崔华飞^{1,2}, 陈玲^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要:采用 UV/H₂O₂ 液相氧化技术净化气体中的 NO, 通过正交实验和单因素实验, 研究了 H₂O₂ 浓度、温度、初始 pH 值、NO 浓度、光照条件、O₂ 含量和气体流量等因素对 NO 去除率的影响. 结果表明, UV/H₂O₂ 液相氧化体系对 NO 有良好的净化效果, 可以获得 80% 左右的 NO 去除率, 温度、H₂O₂ 浓度和初始 pH 值对 NO 去除率具有不同程度的影响, 温度和 H₂O₂ 浓度对 NO 去除率影响较大. 单因素实验结果表明, 当 H₂O₂ 浓度为 0.2 mol/L、初始 pH 值为 6~7 时 NO 去除率较高; 溶液中 H₂O₂ 浓度过高或过低、溶液过酸或过碱均会抑制·OH 的产生而不利于 NO 的去除; 净化 NO 的最佳反应温度为 40 ℃, 低于一般湿法脱硝温度(50 ℃); NO 的去除率随紫外光辐射强度和 O₂ 含量的增加而升高; 同时, NO 的去除也受气液传质面积和气液传质系数的控制.

关键词: UV/H₂O₂; 羟基自由基(·OH); 液相氧化; NO; 脱硝

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-0949-06

Experimental Research of Purification NO-Containing Gas by Aqueous Oxidation with UV/H₂O₂

PENG Dun-liang^{1,2}, LI Cai-ting^{1,2}, LU Pei^{1,2}, CUI Hua-fei^{1,2}, CHEN Ling^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: The influence of some experimental factors on removal efficiency of nitric oxide (NO) under the condition of liquid-phase oxidation with UV/H₂O₂, such as H₂O₂ concentration, solution temperature, initial pH, NO concentration, illumination condition, O₂ content and gas flow rate, were investigated by employing orthogonal experiments and single factor experiments. The results showed that NO could be efficiently removed by the aqueous oxidation technology with UV/H₂O₂ system, and the highest NO removal rate was about 80%. Moreover, H₂O₂ concentration, temperature and initial pH had varying degree effects on purifying NO-containing gas, whereas NO removal rate were more affected by H₂O₂ concentration and temperature. The single factor experimental results showed that high NO removal rate could be obtained when H₂O₂ concentration was 0.2 mol/L and the initial pH was 6-7. H₂O₂ concentration and initial pH should be maintained at an appropriate level or the production of ·OH could be restricted, which would result in lower NO removal rate. The optimum operation temperature was 40 ℃, which is lower than common operating temperature (50 ℃) for the wet scrubber. Enlarging the illumination strength and O₂ content could improve the NO removal rate. Furthermore, the NO removal rate was also controlled by the area and coefficient of gas-liquid mass transfer.

Key words: UV/H₂O₂; ·OH; aqueous oxidation; NO; denitration

选择性催化还原(SCR)法是目前国内外燃煤电厂应用最多且最成熟的烟气脱硝技术之一, 脱硝效率可高达 90% 以上^[1-3]. 但是, 工业应用时要考虑: 催化剂抗水、抗 SO₂ 性能; 飞灰对催化剂的磨损和堵塞; 氨逃逸; 尾部布置 SCR 反应塔时需对烟气再加热; SCR 法脱硝催化剂成本昂贵等问题, 并且我国 SCR 法脱硝技术对国外依赖性大, 这很大程度上限制了 SCR 法在我国的推广和应用.

湿法脱硝方面, 近些年的研究主要包括氧化吸收、络合吸收和还原吸收^[4]. 与 SCR 法脱硝技术相比, 湿法脱硝技术具有无需对烟气再加热、投资和运行成本低、可应用于工业燃煤锅炉的烟气脱硝等优点和特点, 且能取得理想的脱硝效果. 基于现阶段湿

法脱硝的特点和广阔的应用前景, 研究在原有湿法脱硝系统上采用促进 NO_x 净化的脱硝吸收剂是目前脱硝市场的主流趋势之一.

目前国内外对液相脱硝工艺尚处于研究探索阶段, 未能大规模应用, 研究较多的强氧化剂有氯酸类、KMnO₄、H₂O₂ 等^[5-7]. UV/H₂O₂ 是一种高级氧化技术^[8,9], 能产生氧化能力极强的·OH, 能取得较好的处理效果且不会造成二次污染, 目前该技术主要应用于废水处理方面, 而国内外利用 UV/H₂O₂ 液

收稿日期: 2010-04-29; 修订日期: 2010-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878080); 长沙市科技重大专项(K0902006-31)

作者简介: 彭敦亮(1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: pdll124@163.com

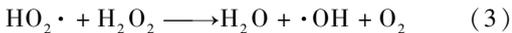
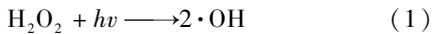
* 通讯联系人, E-mail: ctli@hnu.edu.cn

相氧化技术处理废气的研究还鲜见报道^[10,11]. 因此,在此基础上开展经济合理、简单易行、高效稳定且能与湿法脱硫相结合的湿法脱硝工艺对我国 NO_x 的减排具有重要的战略意义.

本研究在分析其作用原理的基础上,采用 UV/H₂O₂ 液相氧化技术净化 NO 气体,考察 H₂O₂ 浓度、温度、初始 pH 值、O₂ 含量以及气体流量等因素对 NO 去除率的影响,以期为氧化法脱硝提供理论和实践参考.

1 氧化机制

目前,对 UV/H₂O₂ 体系产生 ·OH 的机制尚不十分明确,根据光催化氧化理论,在紫外光辐射条件下,H₂O₂ 发生如下过程:

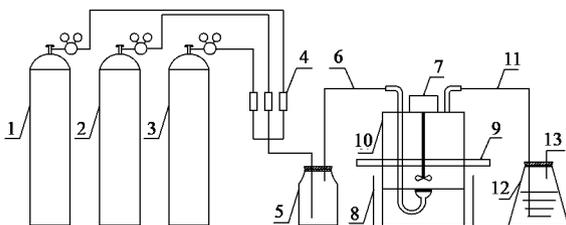


·OH 的氧化还原电位为 2.80V,具有极强的氧化性,是已知氧化性仅次于 F₂ 的氧化剂. ·OH 与目标物反应速率快,一般认为,·OH 与任何分子都以近乎扩散控制的反应速率反应^[12]. 产生的 ·OH、·O₂⁻、·HO₂ 等自由基可将 NO、NO₂ 氧化为 NO₂、NO₃、HNO₂、HNO₃ 等^[13,14].

2 材料与方 法

2.1 实验装置与流程

实验装置与流程如图 1 所示.



1. N₂ 钢瓶; 2. NO 钢瓶; 3. O₂ 钢瓶; 4. 质量流量控制器;
5. 气体混合瓶; 6. 入口气体取样点; 7. 搅拌器; 8. 温控装置;
9. 紫外灯; 10. 鼓泡反应器; 11. 出口气体取样点; 12. 尾气吸收瓶; 13. 净化后气体出口

图 1 实验流程示意

Fig. 1 Diagram of the experimental system

实验模拟气体由普通 N₂、NO 和 O₂ 经质量流量控制器计量后进入气体混合瓶中混合而成,气体总流量 1 L/min. 产生氧化剂 ·OH 的 H₂O₂ 溶液以去离

子水配制,使用时先稀释后用快速质量测量法^[15] 标定其浓度. pH 值由 NaOH 和 HNO₃ 的稀溶液调节 (HI8424 便携式 pH 计). 取稀释好的 H₂O₂ 溶液 1L 置于自制鼓泡反应器 (φ10 cm × 20 cm). 使用筛板和搅拌器分散气泡,使用自动温控装置控制反应温度,在鼓泡反应器两侧放置紫外灯 (254 nm、40 W) 辐射 H₂O₂ 溶液,组成反应系统. 将反应装置套入封闭罩以排除日光对实验结果的干扰. 处理后的气体经尾气吸收瓶后排放. 采用 TESTO350XL 烟气分析仪测量入口、出口气体取样点 NO 浓度的变化,并按公式(1)计算 NO 的去除率:

$$\eta = [(c_{in} - c_{out}) / c_{in}] \times 100\% \quad (1)$$

式中,η 为 NO 去除率,% ; c_{in}、c_{out} 分别为入口、出口气体中 NO 浓度,mg/m³.

2.2 正交实验

为研究各实验条件对 NO 去除率的影响,采用 L₉(3⁴) 正交实验表,正交实验设计见表 1.

表 1 正交实验的因素及水平选择

Table 1 Choice of factors and level of orthogonal experiment

水平	因素			
	H ₂ O ₂ 浓度 / mol·L ⁻¹	pH	NO 浓度 / mg·m ⁻³	T/°C
1	0.1	4	250	20
2	0.2	7	500	40
3	0.3	10	750	60

将配制好的 H₂O₂ 溶液装入鼓泡反应器中,通入按比例混合的气体,在不同的反应条件下进行实验.

3 结果与讨论

3.1 正交实验结果分析

正交实验结果及极差分析见表 2.

表 2 实验结果和极差分析

Table 2 Experiment result and range analysis

实验序号	H ₂ O ₂ 浓度 / mol·L ⁻¹	pH	NO / mg·m ⁻³	T/°C	η/%
1	0.1	4	250	20	34.7
2	0.1	7	500	40	57.7
3	0.1	10	750	60	26
4	0.2	4	500	60	35.7
5	0.2	7	750	20	69.7
6	0.2	10	250	40	66
7	0.3	4	750	40	39.5
8	0.3	7	250	60	29.9
9	0.3	10	500	20	41
K _{1j} /%	39.467	36.633	43.533	48.467	
K _{2j} /%	57.133	52.433	44.800	54.400	
K _{3j} /%	36.800	44.333	45.067	30.533	
R _j /%	20.333	15.800	1.534	23.867	

从表 2 可见,温度、H₂O₂ 浓度以及 pH 值对 NO 去除率影响较大,其极差分别为 23.867、20.333 和 15.800. 而在此气体流量下,NO 浓度在 250 ~ 750 mg/m³ 范围内,对 NO 的去除率影响不大.

根据正交实验结果,本研究对温度、H₂O₂ 浓度以及 pH 值分别进行实验并加以分析,同时考察了光照条件、O₂ 含量和气体流量对 NO 去除率的影响.

3.2 温度对 NO 去除率的影响

在湿法脱硝过程中,吸收体系的温度是影响 NO 氧化的关键因素之一,对自由基的激活以及反应速率都有着重要影响. 在初始 pH = 7、H₂O₂ 浓度 0.2 mol/L、气体流量 1 L/min、入口 NO 浓度 500 mg/m³、2 个紫外灯照射的条件下,以恒温水浴控制反应体系温度分别为 30、40 和 50 °C,实验结果如图 2 所示.

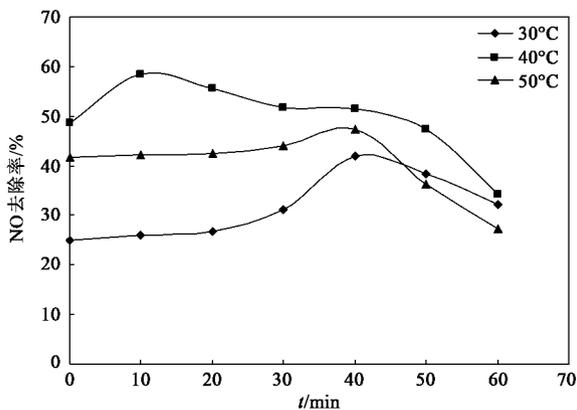


图 2 温度对 NO 去除率的影响

Fig. 2 Influence of temperature on the NO removal rate

结果表明,溶液温度为 40 °C 时,NO 去除率高,与正交实验结果一致. 该结果与 Sada 和 Shu 等^[16,17] 研究类似,增加反应温度,能够提高反应速度,增加 NO 去除率;同时 NO_x 溶解度随温度的上升而减小, H₂O₂ 也会随温度的上升而加快挥发,这种相反的影响有可能相互抵消,从而导致在 50 °C 时 NO 去除率下降;但是与通常湿法脱硝研究不同的是,本研究的湿法脱硝的最佳反应温度是 40 °C,较通常湿法操作温度(50 °C)低,这应该与吸收液的种类和性质有关. 在中温条件下降低湿法脱硝反应操作温度,可以大大节省费用,对实际工业应用具有重要的现实意义.

3.3 H₂O₂ 浓度对 NO 去除率的影响

H₂O₂ 作为体系中·OH 的来源,对去除率起着决定性的作用. 在 40 °C、初始 pH = 7、气体流量 1

L/min、入口 NO 浓度 500 mg/m³、2 个紫外灯照射的条件下,不同 H₂O₂ 浓度对 NO 的去除率如图 3 所示. 这与利用 H₂O₂/UV 进行水处理类似,过高或过低浓度的 H₂O₂ 溶液都会影响 NO 的脱除效率. 从图 3 可以看出,当 H₂O₂ 浓度 0.1 mol/L 时,NO 去除率随着时间的推移而下降,这主要是由于 H₂O₂ 浓度过低,产生的·OH 浓度较低所致;当 H₂O₂ 浓度 0.3 mol/L 时,NO 处理效率的峰值较 0.2 mol/L 延后,原因是激发产生的·OH 浓度过高,双氧水既能淬灭·OH,又使自身无效分解^[18]:



即在·OH 来不及与 NO 发生反应之前 H₂O₂ 与·OH 重新结合,抑制了 NO 的氧化,使得反应开始阶段去除率相对较低,此结果与 Christoph 等^[19] 对 H₂O₂/UV 产生·OH 的研究结果相似. 因此,合理调节 H₂O₂ 浓度,对提高 H₂O₂ 的利用率、降低运行成本有着重要意义.

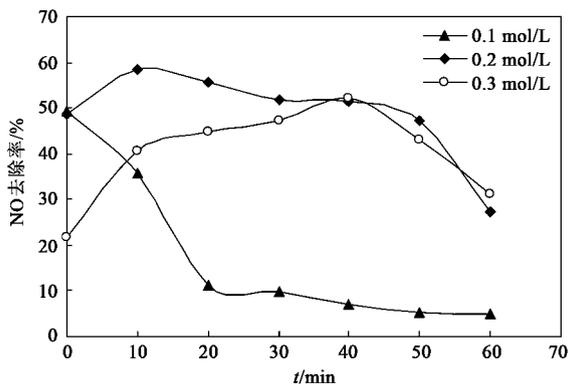


图 3 H₂O₂ 浓度对 NO 去除率的影响

Fig. 3 Influence of H₂O₂ concentration on the NO removal rate

3.4 初始 pH 值对 NO 去除率的影响

不同的湿法脱硝体系都有各自适宜的 pH 值,以提高去除率. pH 值对液相中 H₂O₂ 的存在形态、分解以及反应速率都有着重要影响. 在 40 °C、H₂O₂ 浓度 0.2 mol/L、气体流量 1 L/min、入口 NO 浓度 500 mg/m³、2 个紫外灯照射的条件下,研究了不同初始 pH 值对 NO 去除率的影响,实验结果如图 4 所示. 从图 4 中可以发现,中性条件下 NO 的处理效果最好. 而酸性条件下 NO 的去除率要高于碱性条件下的,这主要是因为 H₂O₂ 溶液在强酸性条件下过于稳定,降低了其氧化能力,同时溶液中大量的 H⁺ 也会抑制 NO 的氧化;在碱性条件下, H₂O₂ 易与 OH⁻ 结合,分解为 H₂O 和 O₂.

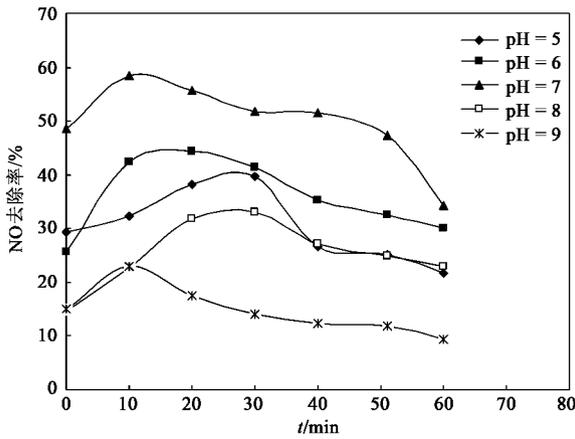


图 4 初始 pH 值对 NO 去除率的影响

Fig. 4 Influence of initial pH on the NO removal rate

3.5 光照条件对 NO 去除率的影响

紫外光辐射是促使 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的能量来源. 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、初始 $\text{pH} = 7$ 、 H_2O_2 浓度 0.2 mol/L 、气体流量 1 L/min 、入口 NO 浓度 500 mg/m^3 的条件下, 考察了光照条件对 NO 去除率的影响, 如图 5 所示. 从图 5 中可以看出, 在无紫外光辐射下 NO 去除率很低, 主要是由于 H_2O_2 浓度不足所致, 而在紫外光的辐射下, NO 去除率明显提高, 在 2 个紫外灯辐射下时 NO 去除率可高达 60%. 紫外光促进 NO 的净化主要表现在以下两方面: 一方面, 为光解产生 $\cdot\text{OH}$ 提供能量来源; 另一方面, 通过对出口气体 NO_2 的浓度监测发现, 一个紫外灯时, 出口处 NO_2 平均浓度约为进口 NO 浓度的 1.5%, 当用 2 个紫外灯时, 这一数值下降到 0.8%, 这与 Jeong 和张竹青等^[20,21]的研究相同, 即紫外光辐射强度增大能促进 NO 净化.

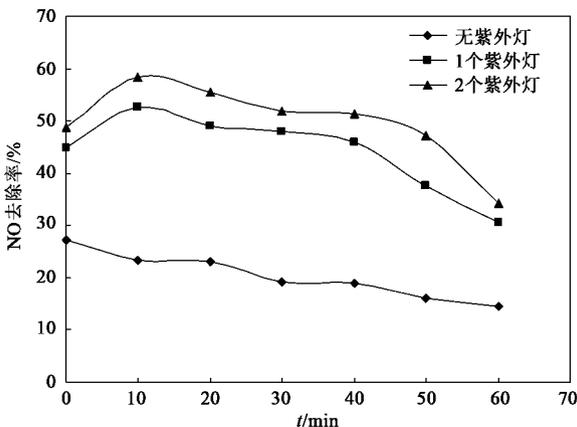
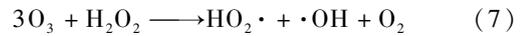


图 5 光照条件对 NO 去除率的影响

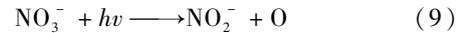
Fig. 5 Influence of illumination condition on the NO removal rate

3.6 O_2 含量对 NO 去除率的影响

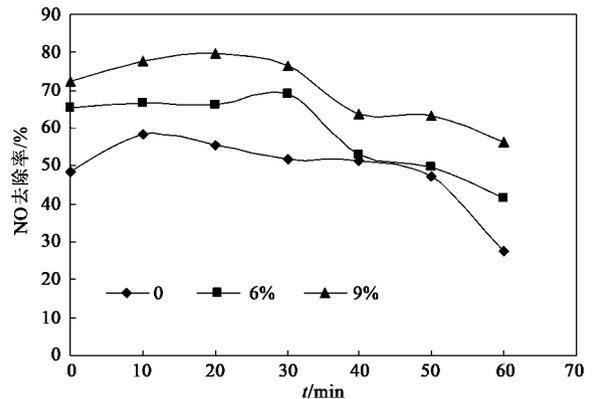
烟气中剩余 O_2 的存在也会对湿法脱硝产生一定影响. 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、初始 $\text{pH} = 7$ 、 H_2O_2 浓度 0.2 mol/L 、气体流量 1 L/min 、入口 NO 浓度 500 mg/m^3 、2 个紫外灯照射的条件下, 考察了不同 O_2 含量对 NO 去除率的影响, 实验结果如图 6 所示. 结果表明, O_2 含量的升高有利于 NO 的湿法净化, 从图 6 中可见, 在反应前 30 min 内氧气的含量从 0% 提高到 9% 使 NO 的去除率提高了 20%, 主要是因为 O_2 的存在促使了 NO_2^- 向 NO_3^- 的转化. 同时, O_2 吸收紫外光后, 生成不稳定的 O , 以及与 O_2 结合形成的 O_3 , 与 H_2O_2 具有协同作用^[22], 发生下列反应, 增加了 $\cdot\text{OH}$ 的浓度:



且在紫外光的照射下, NO_3^- 光解也会产生 $\cdot\text{OH}$ ^[23]:



由此可以发现, 反应 (6) ~ (11) 的存在可以有效提高 NO 向 NO_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 的转化. 因此, 适当提高烟气中剩余 O_2 含量对 NO 的净化有良好的促进作用.

图 6 O_2 含量对 NO 去除率的影响Fig. 6 Influence of O_2 content on the NO removal rate

3.7 气体流量对 NO 去除率的影响

气体流量的大小对气液传质效果影响较大, 设置最佳反应条件, 研究了气体流量对 NO 去除率的影响. 图 7 中, 当气体流量在 1.1 L/min 以下时, NO 去除率基本上可以保持在 70% 以上; 气体流量再继续

续增大,去除率急剧下降. 这表明较小的气体流量有利于提高 NO 去除率. 从气液传质理论分析,当含 NO 烟气进入吸收液时,打破之前界面气液相平衡状态,NO 分子通过扩散穿过气膜到达界面,界面上 NO 分子增加,使得气液传质面积和气液传质系数也略微增加,但其增加的幅度小于气体流量的增加幅度,致使气液传质效果变差,降低了 NO 的去除率. 此外,从化学反应角度分析,气体流量增大,缩短了烟气中 NO 和 O₂ 的停留时间;同时氧化剂·OH 的消耗量也随之增大,致使·OH 的消耗与再生不能快速达到一个动态平衡,使得 NO 氧化不完全,也会降低 NO 的去除率. 由此可见,气体流量增大使 NO 去除率下降的主要原因还是在于传质效果变差所致,NO 去除率除受扩散速率控制外,主要受气液传质面积和气液传质系数的控制,在实际操作过程中可以通过调节液气比来控制.

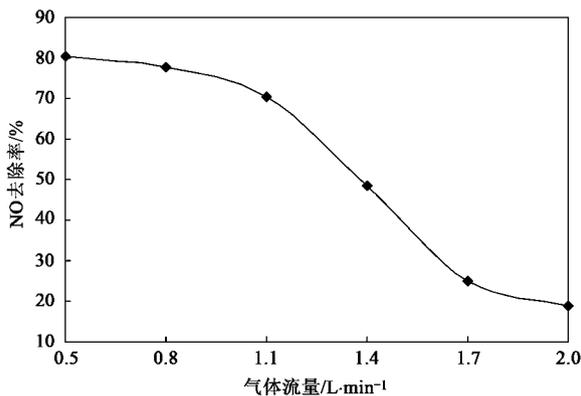


图7 气体流量对 NO 去除率的影响

Fig. 7 Influence of gas flow rate on the NO removal rate

4 结论

(1) UV/H₂O₂ 液相氧化体系对 NO 有良好的净化效果,经济可行条件下可达到 80% 左右的脱硝效率,是值得探讨的湿法脱硝新方法.

(2) H₂O₂ 浓度、温度、初始 pH 值等因素对 NO 去除率影响大,净化 NO 最佳操作温度为 40 ℃,较通常湿法脱硝温度(50 ℃)低;H₂O₂ 浓度为 0.2 mol/L、初始 pH 值为中性或弱酸性时 NO 去除率高.

(3) 紫外光辐射强度、气体 O₂ 含量的增加均可提高 NO 的去除率;NO 去除率受气液传质面积和气液传质系数的控制,为保证脱硝效率可适当控制气体流量.

参考文献:

[1] 赵毅,朱洪涛,安晓玲,等. 燃煤电厂 SCR 烟气脱硝技术的研究[J]. 电力环境保护,2009,25(1):7-10.

[2] 姚桂焕,张琦,秦焯,等. 低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝的实验研究[J]. 环境科学,2009,30(10):2852-2857.

[3] 李彩亭,路培,曾光明,等. 活性炭纤维负载氧化铜催化净化 NO 的实验研究[J]. 环境科学,2008,29(11):3280-3284.

[4] 乔慧萍,杨柳. 湿法同时脱硫脱硝工艺中脱硝吸收剂的研究现状[J]. 电力环境保护,2009,25(1):1-3.

[5] Jin D S, Deshwal B R, Park Y S, *et al.* Simultaneous removal of SO₂ and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 135(1-3): 412-417.

[6] Wei J C, Luo Y B, Yu P, *et al.* Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with NaClO₂/(NH₂)₂CO solutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(1):16-22.

[7] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions [J]. Science of the Total Environment, 2001, 275(1-3):127-135.

[8] 田森林,莫虹,蒋蕾,等. Fenton 试剂液相氧化法净化含 H₂S 的气体[J]. 中国环境科学,2008,28(11):1052-1056.

[9] Masahiro T, Rina N, Hussein T Z, *et al.* Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction [J]. Chemosphere, 2008, 73(5):768-775.

[10] Alibegic D, Tsuneda S, Hirata A. Kinetics of tetrachloroethylene (PCE) gas degradation and byproducts formation during UV/H₂O₂ treatment in UV-bubble column reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(21-22):6195-6203.

[11] 马双忱,马京香,赵毅,等. 紫外/过氧化氢同时脱硫脱硝的研究[J]. 热能动力工程,2009,26(4):792-795.

[12] Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, *et al.* Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation [J]. Water Research, 2002, 36(4):1034-1042.

[13] 邵敏,任信荣,王会祥. 城市大气中 OH 和 HO₂ 自由基生成和消除的定量关系[J]. 科学通报,2004,49(17):1716-1721.

[14] 钱一鸣,李来才. NO 与 OH 自由基反应机理的理论研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2007,27(4):399-401.

[15] 潘勇军,谢洪泉,谭晓明,等. 碘量滴定法测定过氧化氢溶液浓度的改进[J]. 理化检验(化学分册),2003,39(7):404-405.

[16] Sada E, Kumazawa H, Kudo I, *et al.* Absorption rates of NO in mixed aqueous solutions of NaClO₂ and NaOH [J]. Chemical Engineering Science, 1978, 33(3):315-318.

[17] Shu H Y, Chang M C, Hsieh W P. Remedy of dye manufacturing process effluent by UV/H₂O₂ process [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 128(1):60-66.

[18] 钟萍,杨曦,赵贵来,等. 光助 Fenton 试剂法氧化处理煤油废水溶液[J]. 中国环境科学,2002,22(5):460-463.

[19] Christoph K S, Fritz H F. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation /hydrogen peroxide/oxygen [J]. Water Research, 1995, 29(10):2346-2352.

[20] Jeong J, Jurng J, Jin S, *et al.* Optimization of the removal efficiency of nitrogen oxides in the air using a low-pressure Hg lamp [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 197(1):50-54.

- [21] 张竹青,安从俊,丁宗洲,等. 室内环境条件下促进 NO 氧化的主要因素解析[J]. 武汉大学学报(理学版), 2003, **49**(6): 697-700.
- [22] Lucas M S, Peres J A, Puma G L. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **72**(3):235-241.
- [23] Sorensen M, Frimmel F H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/ H_2O_2 process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonate [J]. Water Research, 1997, **31**(11): 2885-2991.