

成对电解两级氧化工艺脱除烟气中 NO_x的研究

禹子渊,王立达,孙文,金晶晶,刘贵昌*
(大连理工大学化工学院,辽宁大连116024)

摘要:在隔膜电化学反应器中,通过成对电解同时获得阳极活性氯溶液和阴极H₂O₂溶液,实现了对烟气中NO_x的两级氧化脱除。通过实验验证成对电解所构建的两级氧化的脱除效果,并对影响装置NO_x脱除率的各种因素进行了研究。结果表明,成对电解能够高效脱除烟气中的NO_x;在阴极空气流量为1 L/min、电流密度为1.5 mA/cm²、烟气NO质量浓度为1 000 mg/m³、烟气流量为0.5 L/min的条件下运行60 min,获得了对NO_x 95.6%的脱除率。

关键词:成对电解;两级氧化;烟气;NO_x

中图分类号:X701.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0201-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.040

Removal of NO_x from flue gas by paired electrolysis two-stage oxidation process

YU Zi-yuan, WANG Li-da, SUN Wen, JIN Jing-jing, LIU Gui-chang*
(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Anode electrolyte containing active chlorine and cathode electrolyte containing H₂O₂ are simultaneously obtained by paired electrolysis in a divided electrolytic cell, by which a two-stage oxidation process for removing NO_x in flue gas are constructed. Experiments are carried out to verify the enhancement effect of two-stage oxidation removal of NO_x by the paired electrolysis. Factors that affect NO_x removal efficiency of the device are discussed. The results show that the paired electrolysis can efficiently remove NO_x from flue gas. The removal efficiency of NO_x can reach 95.6% in 60 min when the flow rate of air at cathode is 1 L·min⁻¹, current density is 1.5 mA·cm⁻², NO concentration in flue gas is 1 000 mg·m⁻³, and the flow rate of flue gas is 0.5 L·min⁻¹.

Key words: paired electrolysis; two-stage oxidation; flue gas; NO_x

中国60%的能源消耗来自煤炭,而煤炭的燃烧会向大气中排放大量的NO_x,2018年中国NO_x排放总量达到了1 800万t。NO_x的大量排放造成光化学烟雾、酸雨等环境问题^[1],且对人体健康具有极大威胁。因此目前急需有效的NO_x控制技术。

多种技术被应用于工业烟气中NO_x的控制,其中选择性催化还原和选择性非催化还原是工业上应用最为广泛的技术^[2-3],其极高的设备投资使得其在中小型锅炉上的应用受到限制。而等离子活化^[4]、光催化^[5]等技术的系统较为复杂,难以实现工业应用。湿法洗涤技术由于运行成本低廉、设备及工艺简单,被广泛应用于烟气净化。湿法洗涤技术应用于烟气脱硝需采用合适的氧化剂作为液相有效成分,学者们研究了多种氧化剂对NO_x的脱除效

果,如KMnO₄、NaClO₂、NaClO^[6-9]、H₂O₂^[10-13]、Na₂S₂O₈、Ca(ClO)₂等。湿法洗涤对氧化剂的消耗量巨大,因此该技术在氧化剂的成本和储运方面仍存在问题,而采用电化学技术将低成本原料在线电解生成氧化剂成为湿法洗涤技术的一个改进方向。活性氯即游离氯,是指溶液中的ClO⁻、HClO、Cl₂等具有氧化性的含氯组分,可由海水或NaCl溶液电解获得,广泛应用于水净化和消毒。近年来有研究将其应用于烟气脱硝。此类研究都通过提高电流密度或增加电解时间的方式提高氧化剂浓度进而提高脱除率^[14],这些方法无疑会增加运行成本。此外,H₂O₂也是一种环境友好型氧化剂,可由O₂通过阴极电解制得,然而,将电解制得的H₂O₂用于脱除烟气中NO_x则未见报道。

收稿日期:2021-02-13;修回日期:2021-11-10

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划重大项目(2019BFG02016K2)

作者简介:禹子渊(1996-),男,硕士研究生,研究方向为烟气净化,yzyzyha@qq.com;刘贵昌(1962-),男,博士,教授,研究方向为烟气净化与烟气余热利用,通讯联系人,gchliu@dlut.edu.cn。

基于湿式洗涤技术,通过在隔膜电化学反应器中阴阳极成对电解,同时在阳极生成活性氯溶液,阴极生成 H_2O_2 溶液,在吸收装置中对烟气进行两级氧化脱除。通过实验验证成对电解所构建的两级氧化的脱除效果,并对阴极空气流量、电流密度、烟气 NO 浓度及流量等关键参数对 NO_x 脱除率的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 系统组成

脱硝系统及电化学反应器结构如图 1 所示。实验系统由 3 部分组成:模拟气体系统、电解系统以及吸收系统。模拟气体系统主要由 1 瓶高纯度氮气瓶(大连化物所,99.9%)、1 瓶高纯 NO 瓶(大连化物所 99.9%)、流量计(晟节仪表,安徽)以及 1 个气体混合罐、3 个 UPVC 塑料制成的气体检测罐组成。所有的管路、阀门和连接都是由 316L 不锈钢或 Teflon 制成。

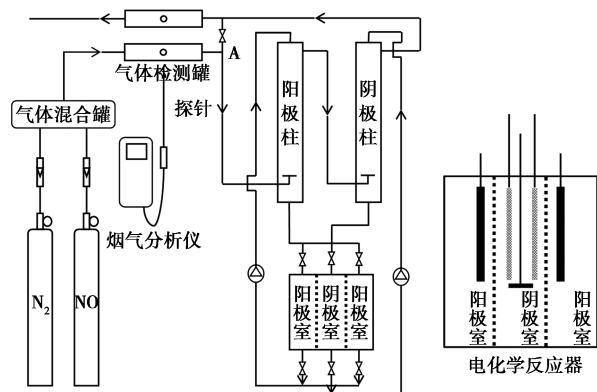


图 1 脱硝系统及电化学反应器结构

成对电解系统主要由电化学反应器、循环管路以及直流电源组成。反应器被异相聚丙烯离子交换膜(杭州绿河环境科技有限公司生产)分隔成 3 个极室,两侧为容积 0.1 L 的阳极室,中间为容积 0.1 L 阴极室。两侧阳极室各有 1 块 75 mm × 100 mm 的 DSA 阳极采用并联的方式连接电源,阴极室有 2 块阳极化石墨毡气体扩散电极采用并联的方式连接电源,2 块阴极中间有 2 个鼓泡器与空气泵(海利,广东)连接。吸收系统由 2 个串联鼓泡吸收柱组成,通过液相循环管路与阳极室相连的鼓泡柱记为阳极柱,通过液相循环管路与阴极室相连的鼓泡柱记为阴极柱。

1.2 氧还原阴极制备

阴极制备方法参照文献[15]中所述的方法。

将 75 mm × 100 mm 的比表面积 0.6 m^2/g 的石墨毡先后在丙酮和去离子水中超声脱脂 20 min,随后在 80℃ 下干燥 12 h。预处理后的石墨毡在三电极体系中以 0.05 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液为支持电解质,在 45 mV/s 的扫速下在 0~3 V 的电压范围之间扫描 15 个循环,最后在 80℃ 下干燥 12 h,最终获得阳极化石墨毡阴极。

1.3 实验流程

试验前,反应器 2 个阳极室中各加入 0.1 L 一定浓度的 NaCl 溶液,与其相连的阳极柱中加入 0.2 L 相同浓度的 NaCl 溶液,溶液在反应器阳极室和阳极柱之间以 0.1 L/min 的流量循环。反应器的阴极室中加入 0.1 L 的 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液,与其相连的阴极柱中加入 0.1 L 相同浓度的 Na_2SO_4 溶液,溶液在反应器阴极室和阴极柱之间以 0.1 L/min 的流量循环。保持阀门 A 打开,高纯 N_2 和高纯 NO 流量通过气体流量计控制,在气体混合罐中混合,随后经过入口气体检测罐,利用便携式烟气分析仪(KANE905,英国生产)从气体检测罐的开口处测量混合气体的浓度,通过调节两气体流量获得指定 NO 浓度的混合气体。

实验开始,启动直流电源,以恒电流模式运行,同时打开空气泵向阴极之间鼓入空气,关闭阀门 A 使模拟烟气进入吸收系统。每 10 min 分别从反应器阳极室和阴极室上方取样口取电解液测量阳极活性氯浓度和阴极 H_2O_2 浓度,并用烟气分析仪测量出口烟气检测罐内烟气的浓度。采用碘量法测量阳极电解液中的活性氯浓度。采用草酸钛钾为显色剂的紫外分光光度法测量阴极电解液中 H_2O_2 浓度。阳极电位和阴极电位的测量采用三电极体系,以甘汞电极为参比电极,阳极或阴极为工作电极, Pt 带为对电极,在电化学反应器稳定工作时进行测量。

1.4 分析方法

系统的 NO_x 脱除率计算式为:

$$\eta = [(C_{\text{inlet}} - C_{\text{outlet}}) / C_{\text{inlet}}] \times 100\% \quad (1)$$

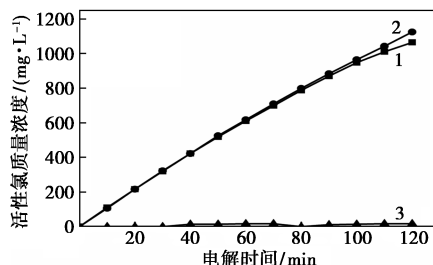
式中: η 为 NO_x 脱除效率; C_{inlet} 为入口气体检测罐中测得的 NO_x 质量浓度, mg/m^3 ; C_{outlet} 为出口气体检测罐中测得的 NO_x 质量浓度, mg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 成对电解脱硝比较实验

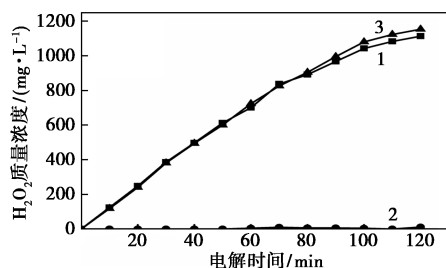
比较成对电解、单一阳极电解和单一阴极电解的脱硝效果。单一阳极电解即阴极室不通入空气,单一阴极电解即阳极溶液电解质由 NaCl 换为

Na₂SO₄。在总电流为 425 mA、烟气 NO 初始质量浓度为 1 000 mg/m³、烟气流量为 2 L/min 的条件下进行实验。成对不同电解方式溶液活性氯及 H₂O₂ 质量浓度随时间的变化分别如图 2 和图 3 所示。



1—阴/阳极同时电解;2—单一阳极电解;3—单一阴极电解

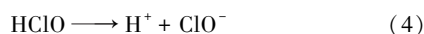
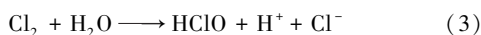
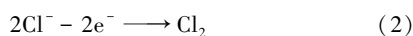
图2 阳极电解液活性氯质量浓度随时间的变化



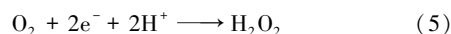
1—阴/阳极同时电解;2—单一阳极电解;3—单一阴极电解

图3 阴极电解液 H₂O₂ 质量浓度随时间的变化

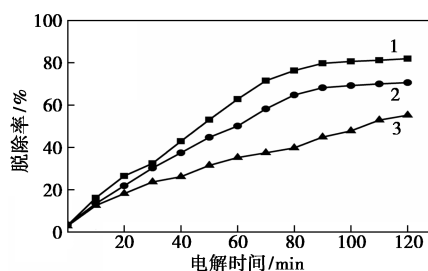
由图 2 中可以看出,成对电解和单一阳极电解的阳极电解液中活性氯质量浓度都随时间呈线性增加,在 120 min 时分别达到 1 064 mg/L 和 1 124 mg/L,而单一阴极电解的阳极室电解液中只检测出了极低质量浓度的活性氯,主要因为阳极溶液发生析氯反应需要一定质量浓度的 Cl⁻ 来发生如下电极反应:



由图 3 中可以看出,成对电解和单一阴极电解的阴极电解液中 H₂O₂ 质量浓度随时间积累速度逐渐减缓,在 120 min 时分别达到 1 113 mg/L 和 1 153 mg/L,单一阳极电解方式的阴极电解液中几乎未检测到 H₂O₂,阴极上 H₂O₂ 的生成主要依靠空气中的 O₂ 在阴极上发生的二电子还原反应^[16]:



结果表明,成对电解可以同时获得较高浓度的阳极活性氯溶液和阴极 H₂O₂ 溶液。3 种电解方式的 NO_x 脱除率如图 4 所示。



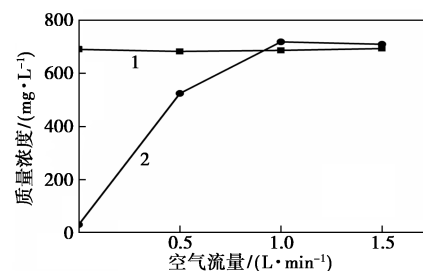
1—阴/阳极同时电解;2—单一阳极电解;3—单一阴极电解

图4 NO_x 脱除率随时间的变化

由图 4 中可以看出,成对电解获得了最高的 NO_x 脱除率为 81.9%,单一阳极电解的脱除率达到 70.6%,而单一阴极电解的脱除率最低为 49.1%。结果表明,成对电解获得的 2 种氧化剂在吸收系统中对 NO_x 实现两级氧化,可获得更高的 NO_x 脱除率。

2.2 阴极室空气流量的影响

阴极上发生二电子还原反应所需的 O₂ 主要由鼓入阴极室的空气提供,因此空气流量对 H₂O₂ 的产量有显著影响,进而对 NO_x 脱除率造成影响。装置在总电流为 425 mA、阳极电解液初始 NaCl 质量分数为 10%、烟气 NO 初始质量浓度为 1 000 mg/m³、烟气流量为 2 L/min 的条件下运行 60 min,阳极活性氯质量浓度、阴极 H₂O₂ 质量浓度、NO_x 脱除率与阴极鼓入空气流量的关系如图 5 所示。阴极室电解液的 H₂O₂ 质量浓度随鼓入空气流量的增加先增大后减小,在 1 L/min 时最大,达到 718 mg/L。NO_x 去除率与阴极鼓入空气流量的关系如图 6 所示。由图 6 中可以看出,NO_x 去除率的变化趋势与 H₂O₂ 质量浓度近乎一致,在 1 L/min 时达到 69.2%。因为空气流量的增加,导致阴极表面附近的溶液中溶解氧的浓度升高,同时流量的增大还会加快阴极表面附近液相的湍动,提高了 O₂ 的传质速率^[17]。而当空气流量大于 1.5 L/min 时,电化学反应器阴极室发



1—活性氯;2—H₂O₂

图5 阴极室空气流量对阴阳极电解液氧化剂质量浓度的影响

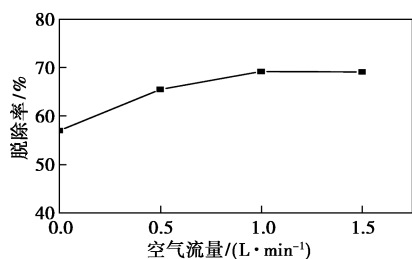


图 6 阴极室空气流量对 NO_x 脱除率的影响

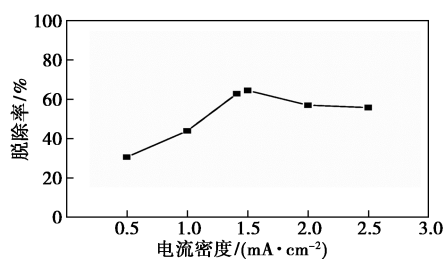
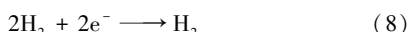
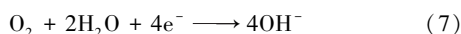


图 8 电流密度对 NO_x 脱除率的影响

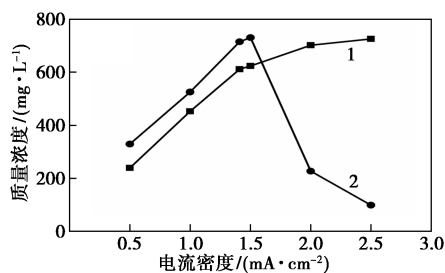
生液泛。此外,阴极鼓入空气流量对阳极活性氯浓度几乎没有影响。

2.3 电流密度的影响

在阳极电解液初始 NaCl 质量分数为 10%、阴极空气流量为 1 L/min、烟气 NO 初始质量浓度为 1 000 mg/m³、烟气流量 2 L/min 的条件下进行实验。不同电流密度下装置运行 60 min 时对阳极活性氯质量浓度和阴极 H₂O₂ 质量浓度的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,在电流密度从 0.5 mA/cm² 增加到 2.5 mA/cm² 时阳极活性氯质量浓度从 239 mg/L 增加到 725 mg/L。阴极 H₂O₂ 质量浓度则呈现先增加后减小的趋势,在电流密度为 1.5 mA/cm² 时质量浓度达到最高 730 mg/L。不同电流密度下阳极和阴极的电位如表 1 所示。由表 1 中可以看出,随着电流密度的增加,阴极电位降低,使得 O₂ 在更负的电位下发生四电子还原反应生成 H₂O [见式(7)]以及氢离子的还原生成 H₂ [见式(8)]等副反应^[18],因此在更高的电流密度下 H₂O₂ 的产量反而降低。



此时,NO_x 脱除率的变化情况如图 8 所示。由图 8 中可以看出,NO_x 脱除率随电流密度的增大先增大后减小,在电流密度为 1.5 mA/cm² 时脱除率最高为 64.5%。因为阳极活性氯溶液质量浓度随电流密度从 1.5 mA/cm² 增加到 2.5 mA/cm² 仅增



1—活性氯;2—H₂O₂

图 7 电流密度对阴阳极电解液氧化剂质量浓度的影响

表 1 不同电流密度下阳极和阴极的电位

电流密度/ (mA·cm ⁻²)	电位/V	
	阳极	阴极
0.5	0.86	-0.44
1.0	1.30	-0.66
1.5	1.56	-0.93
2.0	1.74	-1.21
2.5	1.88	-1.55

加了 102 mg/L,而阴极 H₂O₂ 质量浓度下降了 613 mg/L,电流密度在超过 1.5 mA/cm² 后对阴极 H₂O₂ 质量浓度的影响更为显著,导致脱除率下降。

2.4 烟气流量的影响

吸收系统的操作参数对 NO_x 脱除率也有显著影响。在电流密度为 1.5 mA/cm²、阳极电解液初始 NaCl 质量分数为 10%、阴极空气流量为 1 L/min、烟气 NO 初始质量浓度为 1 000 mg/m³ 的条件下,烟气进气流量对 NO_x 脱除率的影响如图 9 所示。由图 9 中可以看出,NO_x 脱除率随着烟气流量在 2.5 L/min 到 0.5 L/min 的范围内减小而增加,烟气流量为 0.5 L/min 时 NO_x 脱除率达到 95.6%。烟气流量对 NO_x 脱除率有很大影响,这是因为烟气流量决定了烟气在阳极塔和阴极塔中的电解液的接触时间,接触时间越长,氧化剂与 NO_x 反应的时间越充分,脱除率就越高^[19]。

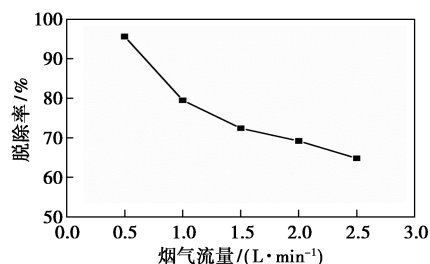


图 9 烟气流量对 NO_x 脱除率的影响

2.5 烟气初始 NO 质量浓度的影响

烟气中初始的 NO 质量浓度对 NO_x 脱除率的影

响如图10所示。由图10中可以看出,烟气质量浓度从100 mg/m³增加至1 000 mg/m³,烟气的脱除率从35.6%增加至95.6%。烟气中的NO质量浓度对NO_x脱除性能的影响明显,这是因为烟气中NO的质量浓度影响了气相中NO的分压,进而影响了NO与氧化剂的反应速度,NO分压越高与氧化剂的反应速度越快。

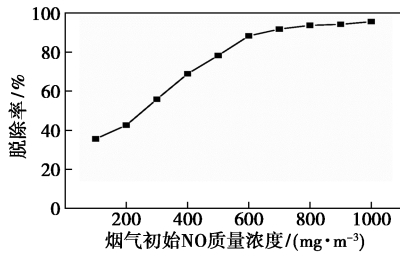


图10 烟气初始NO质量浓度对NO_x脱除率的影响

3 结论

通过在隔膜电解槽中成对电解,同时构建阳极含活性氯和阴极含H₂O₂的电解液,在2个串联的吸收塔中对烟气中的NO_x进行两级氧化脱除。结果表明,成对电解相比单一电极电解能够获得更高的NO_x脱除率。装置在阴极空气流量为1 L/min、电流密度为1.5 mA/cm²、烟气NO质量浓度为1 000 mg/m³、烟气流量为0.5 L/min的条件下运行60 min,对NO_x的脱除率达到95.6%。通过成对电解对NO_x进行两级氧化去除有望成为一种有效的氮氧化物控制技术。

参考文献

- [1] Wang H, Yuan B, Hao R L, *et al.* A critical review on the method of simultaneous removal of multi-air-pollutant in flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122155.
- [2] Damma D, Ettireddy P, Reddy B, *et al.* A review of low temperature NH₃-SCR for removal of NO_x [J]. *Catalysts*, 2019, 9(4): 349.
- [3] Hu Z, Jiang E, Ma X. Numerical simulation on operating parameters of SNCR process in a municipal solid waste incinerator [J]. *Fuel*, 2019, 245: 160–173.
- [4] Yu Q, Gao Y, Tang X, *et al.* Removal of NO from flue gas over HZSM-5 by a cycling adsorption-plasma process [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 110: 18–22.
- [5] Chen M, Li X, Huang Y, *et al.* Synthesis and characterization of Bi-BiPO₄ nanocomposites as plasmonic photocatalysts for oxidative NO removal [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145775.
- [6] Mondal M K, Chelluboyana V R. New experimental results of combined SO₂ and NO removal from simulated gas stream by NaClO as low-cost absorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217: 48–53.
- [7] Yang S, Han Z, Dong J, *et al.* UV-enhanced NaClO oxidation of nitric oxide from simulated flue gas [J]. *Journal of Chemistry*, 2016, 2016: 1–8.
- [8] Han Z, Yang S, Pan 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.
- [9] Chen L, Hsu C H, Yang C L. Oxidation and absorption of nitric oxide in a packed tower with sodium hypochlorite aqueous solutions [J]. *Environmental Progress*, 2005, 24(3): 279–288.
- [10] Liu Y, Zhang J, Sheng C, *et al.* Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 1006–1011.
- [11] Liu Y, Zhang J, Sheng C. Kinetic model of NO removal from SO₂-containing simulated flue gas by wet UV/H₂O₂ advanced oxidation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 183–189.
- [12] Liu Y, Pan J, Wang Q. Removal of Hg⁰ from containing-SO₂/NO flue gas by ultraviolet/H₂O₂ process in a novel photochemical reactor [J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(6): 2275–2285.
- [13] Luo H, Li C, Wu C, *et al.* Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 486–493.
- [14] 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.
- [15] Luo H J, Li C L, *et al.* In situ electrosynthesis of hydrogen peroxide with an improved gas diffusion cathode by rolling carbon black and PTFE [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(80): 65227–65235.
- [16] Han Feng, Li Wenfeng, Yu Fei, *et al.* Industrial metabolism of chlorine: A case study of a chlor-alkali industrial chain [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(9): 5810–5817.
- [17] Zhou L, Hu Z, Zhang C, *et al.* Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 111: 131–136.
- [18] Yu X, Zhou M, Ren G, *et al.* A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 92–100.
- [19] Jin D, Deshwal B, Park Y, *et al.* Simultaneous removal of SO₂ and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1–3): 412–417. ■