

# 光催化联合海水 $\text{NaHSO}_3$ 还原脱除船舶烟气中 $\text{NO}$ 的研究

李浩智<sup>1</sup>, 李春虎<sup>1\*</sup>, 魏宝震<sup>1</sup>, 李子真<sup>1</sup>, 刘昌豹<sup>2</sup>, 李 栋<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;  
2. 威海普益船舶环保科技有限公司, 山东 威海 264200)

**摘要:**为减少船舶柴油机烟气中  $\text{NO}$  的排放, 将光催化技术与紫外/ $\text{NaHSO}_3$  高级还原技术联合还原脱除模拟烟气中  $\text{NO}$ 。制备了  $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}$ /泡沫陶瓷光催化剂, 利用自制的光催化海水喷淋反应器考察了温度、液气比、 $\text{NaHSO}_3$  浓度、空速、 $\text{NO}$  浓度对脱硝率的影响。结果表明, 随着温度的升高, 脱硝率提高; 液气比为  $3\sim 6\text{ L}/\text{m}^3$  时, 脱硝率变化较小; 随着  $\text{NaHSO}_3$  浓度的增大, 脱硝率先升后降; 空速和  $\text{NO}$  浓度增大都不利于脱硝。光催化联合海水  $\text{NaHSO}_3$  能还原脱除  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}$  质量浓度为  $1\ 000\text{ mg}/\text{m}^3$  时, 脱硝率可达  $66.6\%$ ,  $\text{N}_2$  选择性为  $67.54\%$ ,  $\text{NH}_4^+$  选择性为  $13.16\%$ 。

**关键词:**光催化; 还原; 脱硝; 紫外光;  $\text{NaHSO}_3$

中图分类号: X51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0192-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.037

## Study on removing $\text{NO}$ from ship flue gas by photocatalysis combined with $\text{NaHSO}_3$ /seawater reduction

LI Hao-zhi<sup>1</sup>, LI Chun-hu<sup>1\*</sup>, WEI Bao-zhen<sup>1</sup>, LI Zi-zhen<sup>1</sup>, LIU Chang-bao<sup>2</sup>, LI Dong<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of the Ministry of Education of PRC, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Weihai Puyi Marine Environmental Protection Technology Co., Ltd., Weihai 264200, China)

**Abstract:** In order to reduce  $\text{NO}$  emission in flue gas from marine diesel engine, a combination of photocatalytic technology and UV/ $\text{NaHSO}_3$  advanced reduction process is proposed to remove  $\text{NO}$  from the simulated flue gas.  $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}$ /foam ceramic photocatalyst is prepared. The effects of temperature, liquid-gas ratio,  $\text{NaHSO}_3$  concentration, space velocity and  $\text{NO}$  concentration on denitration rate are investigated in a self-made photocatalytic seawater spray reactor with the photocatalyst. The results show that the denitration rate increases with the increase of temperature. The denitrification rate changes little when liquid-gas ratio is  $3\sim 6\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ . With the increase of  $\text{NaHSO}_3$  concentration, the denitration rate increases firstly and decreases then. Higher space velocity and  $\text{NO}$  concentration are not conducive to denitration. Photocatalysis combined with  $\text{NaHSO}_3$  in seawater can reduce  $\text{NO}$ . The denitration rate can reach  $66.6\%$ ,  $\text{N}_2$  selectivity is  $67.54\%$ , and  $\text{NH}_4^+$  selectivity is  $13.16\%$  when  $\text{NO}$  concentration is  $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

**Key words:** photocatalysis; denitrification; reduction; ultraviolet light;  $\text{NaHSO}_3$

船舶烟气脱硝技术中, 选择性催化还原法 (SCR) 由于不影响柴油发动机的基本性能、适用范围广, 脱硝率高达  $80\%\sim 90\%$ , 20 世纪 90 年代已在船舶上应用。但该方法存在氨或尿素的随船携带、储运以及氨逃逸超标排放等问题, 给船员生活、港口补给以及船舶航行带来较大地安全隐患与不便。同时存在初始投资成本高、装置尺寸大、反应中间产物异氰酸排放超标和催化剂易中毒失效等问题<sup>[1]</sup>。因此, 开发一种新型脱硝技术是未来船舶脱硝的发展趋势。

紫外光 (UV) 诱导的高级氧化技术在氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 脱除方面有良好的发展前景。其中, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  高级氧化技术以工艺简单可行、氧化能力强、不产生二次污染等优点在烟气净化领域受到广泛关注。 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  能被紫外光活化生成  $\text{O}_3$ 、 $\cdot\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  等强氧化性物质, 将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{HNO}_3$ <sup>[2]</sup>。但国际海事组织规定, 船舶洗舱水处理系统应防止  $\text{NO}_3^-$  的排放超过清除废气中  $12\%$  的  $\text{NO}_x$  所对应的硝酸盐量, 即排放海水中硝酸根质量浓度小于  $60\text{ mg}/\text{L}$ 。因此将  $\text{NO}_x$  还原为  $\text{N}_2$  是最理想的工艺

收稿日期: 2021-04-10; 修回日期: 2022-02-09

基金项目: 青岛市民生科技计划项目 (17-3-3-71-nsh); 威海普益船舶环保科技有限公司合作项目 (20200137)

作者简介: 李浩智 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为船舶废气污染控制排放, lihaozhi@stu.ouc.edu.cn; 李春虎 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为光电催化、污水处理及大气污染排放控制, lichunhu@ouc.edu.cn。

路线。

近年来,UV/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 高级还原技术在水处理领域展现出巨大的潜力<sup>[3]</sup>。但在大气污染治理方面还鲜有报道。研究表明,高级还原技术产生的 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 和 ·H 能将 N<sub>2</sub>O 还原成 N<sub>2</sub><sup>[4]</sup>,将 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 还原成 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sup>[5-6]</sup>。另外,在一定条件下,Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 可将 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub><sup>[7-8]</sup>。但 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 会与海水中的 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 反应生成沉淀,影响脱硝效果。因此,选择 NaHSO<sub>3</sub> 作为还原剂更适合海水喷淋还原脱硝,同时 NaHSO<sub>3</sub> 也是海水法和钠碱法脱硫的产物,价格比 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 更低。光催化技术已被证明是一种有效的处理污染物方法。研究发现,在 TiO<sub>2</sub> 中加入适量的 Ag 能显著提高光生电子-空穴的分离效率,同时能提高 NO<sub>x</sub> 光分解为 N<sub>2</sub> 的选择性<sup>[9]</sup>。Ag/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂不仅在光催化脱除 NO 方面具有优势,而且在抑制 NO<sub>2</sub> 的产生方面也具有显著作用。另外,在 TiO<sub>2</sub> 表面引入氧空位(TiO<sub>2-x</sub>)也有利于提高光还原 NO<sub>x</sub> 生成 N<sub>2</sub> 的选择性<sup>[10]</sup>。

基于此,笔者提出制备 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 光催化剂,并联合光催化与 UV/NaHSO<sub>3</sub> 高级还原技术还原脱除模拟船舶烟气中的 NO。以 NaHSO<sub>3</sub> 作为还原剂,考察 UV 光催化联合海水 NaHSO<sub>3</sub> 的脱硝过程,探究反应温度、液气比、NaHSO<sub>3</sub> 浓度、空速、NO 质量浓度对脱硝率的影响。利用烟气分析仪和三氮水质检测仪分别对模拟烟气中的 NO、NO<sub>2</sub> 及液相中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 进行检测。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

实验材料:钛酸四丁酯、乙醇、乙酸、硝酸银、异丙醇、KH-570、聚乙二醇 1000、硅溶胶、泡沫陶瓷、普通陶瓷、去离子水。

实验仪器:磁力搅拌器、管式炉、烘箱、氙灯、电子天平、柱塞式计量泵、空气泵、185 nm 紫外灯(100 W)、恒温水浴烟气分析仪、水质三氮检测仪、自制光催化海水喷淋反应器等。实验海水取自青岛崂山沙子口。实验气体为 1% 的 NO(N<sub>2</sub>) 和 99.9% 的 N<sub>2</sub>。

### 1.2 光催化剂的制备

#### 1.2.1 光催化剂 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 的制备

将 20 mL 钛酸四丁酯溶于 80 mL 乙醇中,在室温下搅拌 30 min,得到溶液 I。然后将 8 mL 乙酸和 8 mL 去离子水溶解在 20 mL 乙醇中,得到溶液 II。

随后,溶液 II 在剧烈搅拌下滴入溶液 I 中,形成透明的溶胶,在室温下陈化 12 h。然后在 120℃ 下干燥,研磨,在 500℃ 下通 N<sub>2</sub> 煅烧 3 h。得到黑色的 TiO<sub>2-x</sub><sup>[11]</sup>。

配置一定浓度的 AgNO<sub>3</sub> 溶液,加入 TiO<sub>2-x</sub> 混合搅拌,通过光还原将 Ag 沉积在 TiO<sub>2-x</sub> 上,反应完成后催化剂用乙醇和离心水洗 3 遍,在 60℃ 下干燥得到 Ag/TiO<sub>2-x</sub>。

#### 1.2.2 陶瓷负载型 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 光催化剂的制备

量取 30 mL 泡沫陶瓷,用去离子水反复清洗后,放入鼓风干燥箱中 60℃ 烘干。将适量硅溶胶加入聚乙二醇,搅拌,加入光催化剂及少量去离子水,搅拌形成浆料,涂覆在泡沫陶瓷上,在 160℃ 烘箱中干燥 20 min,反复涂敷干燥,得到 Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷。泡沫陶瓷及 Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷的形貌图见图 1。

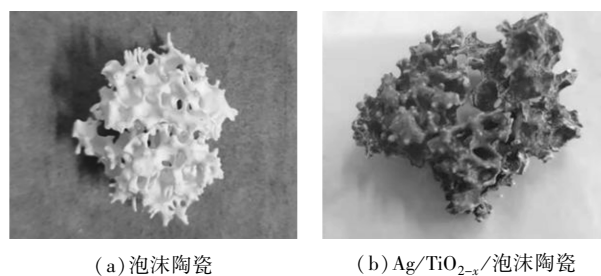


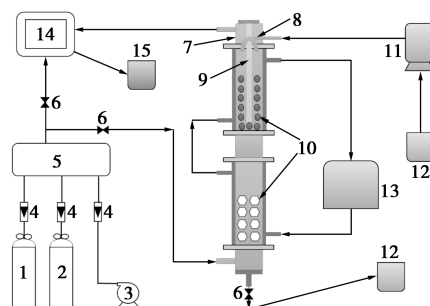
图 1 泡沫陶瓷、Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷的形貌图

### 1.3 表征方法

将负载型光催化剂泡沫陶瓷研磨成粉体,利用 X 射线衍射仪(XRD)对光催化剂和光催化剂泡沫陶瓷粉体进行物相分析;利用扫描电镜(SEM)对光催化剂进行表面微观形貌性质分析。

### 1.4 光催化还原脱硝实验

实验装置流程图如图 2 所示。



1—N<sub>2</sub> 钢瓶;2—NO 钢瓶;3—空气泵;4—转子流量计;  
5—气体缓冲罐;6—截止阀;7—光催化喷淋反应器;  
8—雾化喷头;9—紫外灯;10—陶瓷填料;11—柱塞式计量泵;  
12—储液槽;13—恒温水浴;14—烟气分析仪;15—尾气吸收瓶

图 2 实验装置流程图

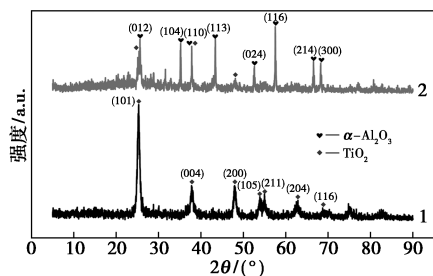
光催化喷淋反应器(Φ50 cm×600 cm)由自主设计和加工制造而成,上部放置紫外灯、Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷填料和雾化喷头,Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷填料 30 mL 均匀装填在紫外灯周围;反应器的下部装填 400 mL 普通陶瓷填料。

实验过程中,将 NO、N<sub>2</sub> 和空气按不同流量比在气体缓冲罐中混合,配置模拟烟气。将配好的 NaHSO<sub>3</sub> 海水溶液加入到储液槽中,打开计量式柱塞泵输送溶液,喷淋量由计量式柱塞泵控制。反应温度由包在反应器外壁的恒温水浴控制。将模拟烟气通入反应器,测定 NO 初始浓度。打开紫外灯,利用烟气分析仪(3022 青岛崂山应用技术研究生产)连续监测 NO 的浓度变化。液相产物 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的离子浓度采用水质三氮分析仪(LH-NC3M,济南连华科技生产)进行定量检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 和 Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷的 XRD 表征

Ag/TiO<sub>2-x</sub> 和 Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷的 XRD 谱图如图 3 所示。



1—Ag/TiO<sub>2-x</sub>; 2—Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷

图 3 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 和 Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷的 XRD 谱图

由图 3 中可以看出,Ag/TiO<sub>2-x</sub> 在 2θ 为 25.3、37.8、47.9° 等处分别出现 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶型特征衍射峰,泡沫陶瓷的主要成分为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在 2θ 为 25.6、35.2、37.8、43.4、52.6、57.5、66.5、68.2° 处观察到明显的衍射峰。

通过与 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 的 XRD 谱图对比,观察到 Ag/TiO<sub>2-x</sub>/泡沫陶瓷位于 25.3° 的 TiO<sub>2</sub> 特征衍射峰,证明 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 已成功负载到泡沫陶瓷表面。此外,在 XRD 谱图中没有观察到 Ag 特征峰的存在,这是因为负载量太少。

### 2.2 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 的 SEM 表征

Ag/TiO<sub>2-x</sub> 的 SEM 图及 EDX 元素分布图如图 4

所示。

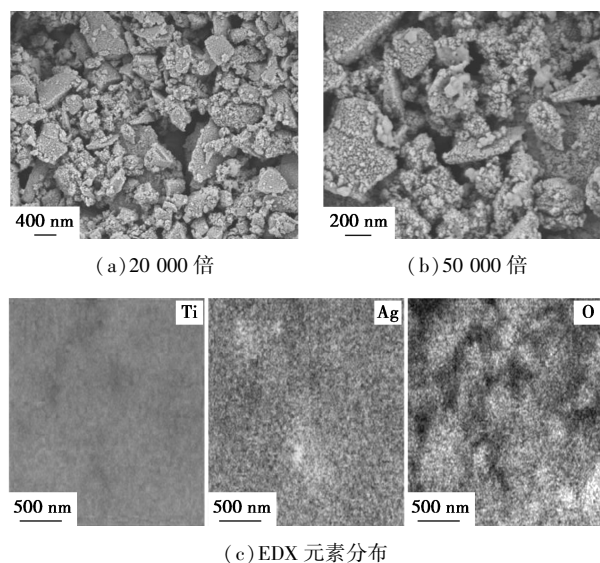


图 4 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 的 SEM 图及 EDX 元素分布

从图 4 中可以看出,EDX 显示 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 中存在 Ti、O、Ag 元素信号,表明 Ag/TiO<sub>2-x</sub> 中存在 TiO<sub>2-x</sub> 和 Ag。块状的 TiO<sub>2-x</sub> 表面可以看到明显的 Ag 纳米颗粒,证明 Ag 已成功沉积到 TiO<sub>2-x</sub> 表面。颗粒粒径较小,且部分发生团聚形成团簇,这是因为光还原的时间较长导致。

### 2.3 不同反应体系对脱硝率的影响

在 NO 质量浓度为 970~1 030 mg/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 的体积分数为 4%、烟气流量为 0.135 m<sup>3</sup>/h、空速为 4 500 h<sup>-1</sup>、NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度为 2.08 g/L、喷淋量为 0.54 L/h、液气比为 4 L/m<sup>3</sup>、循环水温度为 60℃ 的条件下,考察不同体系对脱硝的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同体系对脱硝率的影响

体系	条件	脱硝率/%
A	海水+光催化剂	5.2
B	NaHSO <sub>3</sub> 海水+光催化剂	9.6
C	UV+海水+光催化剂	42.2
D	UV+NaHSO <sub>3</sub> 海水	60.7
E	UV+NaHSO <sub>3</sub> 海水+光催化剂	66.6

由表 1 中可以看出,对比体系 A 和体系 B 可知,NaHSO<sub>3</sub> 能促进海水对 NO 的吸收。对比体系 B 和体系 E 可知,UV 使脱硝率提高了 57.0%。这是因为 UV 能光解 O<sub>2</sub> 产生 O<sub>3</sub>,将 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>,促进 NaHSO<sub>3</sub> 还原 NO<sub>x</sub>;且 UV 能活化 NaHSO<sub>3</sub> 产生强还原性的 H· 和 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>,还原脱除 NO。对比体系 C 和体系 E 可知,NaHSO<sub>3</sub> 使脱硝率提高了 24.4%。

NaHSO<sub>3</sub> 能还原 NO<sub>2</sub>, 促进 NO 的氧化脱除, 也能被 UV 激发产生强还原性自由基还原 NO。对比体系 D 和体系 E 可知, 光催化剂对脱硝率的贡献为 5.9%, Ag/TiO<sub>2-x</sub> 表面的大量氧空位有利于捕获和分解 NO 分子, 在 UV 照射下能有效分离光生电子和空穴, 促进 NO 的氧化还原。Ag 纳米粒子沉积在半导体表面作为电子捕捉剂, 能提高光催化效率, 有利于提高 N<sub>2</sub> 的选择性。但光催化剂的光照面积有限, 光生电子和空穴利用率较低。负载后部分活性位点被覆盖占据, 导致光催化活性偏低。

### 2.3.1 反应温度对脱硝率的影响

在 NO 质量浓度为 970~1 030 mg/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 体积分数为 4%、烟气量为 0.135 m<sup>3</sup>/h、空速为 4 500 h<sup>-1</sup>、NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度为 2.08 g/L、喷淋量为 0.54 L/h、液气比为 4 L/m<sup>3</sup> 的条件下, 测定不同反应温度下的脱硝率, 结果如图 5 所示。

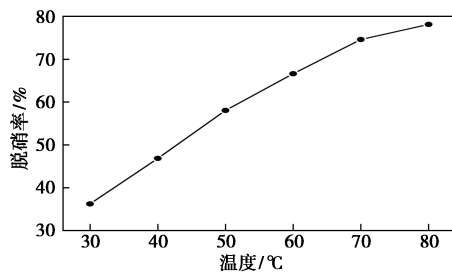


图 5 不同反应温度对脱硝率的影响

由图 5 可知, 随着温度的提高, 脱硝率逐渐增大, 温度对脱硝率的影响较大, 温度超过 70°C 后, 脱硝率升高幅度变小。升高温度能促进 UV 光解 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 产生 O<sub>3</sub> 和 ·OH 等强氧化性物质氧化 NO, 同时也促进 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 活化生成 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 和 H· 等强还原性物质还原 NO, 体系中的活性自由基数量增加, 有利于 NO 的脱除, 也能促进界面电子转移, 提高光催化反应速率。但温度提高也使光催化剂对 NO 的吸附量降低, NO 和 NO<sub>2</sub> 在液相中的溶解度降低, 导致传质推动力降低, 因此温度较高时脱硝率升高幅度变小。

### 2.3.2 液气比对脱硝率的影响

在 NO 质量浓度为 970~1 030 mg/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 体积分数为 4%、烟气量为 0.135 m<sup>3</sup>/h、空速为 4 500 h<sup>-1</sup>、NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度为 2.08 g/L、循环水温度为 60°C 的条件下, 测定不同液气比下的脱硝率, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 在液气比为 3 L/m<sup>3</sup> 和 4 L/m<sup>3</sup> 时脱硝效果较好, 液气比为 5 L/m<sup>3</sup> 和 6 L/m<sup>3</sup> 时脱硝率有所下降, 在液气比为 7 L/m<sup>3</sup> 时脱硝率大幅下

降。增大液气比能提高塔内的喷淋密度, 增加体系

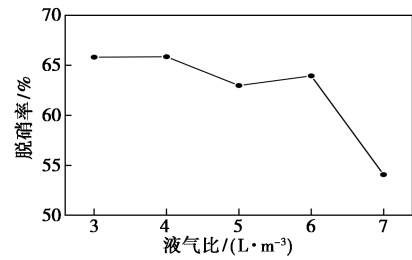


图 6 不同液气比对脱硝率的影响

中 NaHSO<sub>3</sub> 的质量浓度, 提高气液传质效率。但也使喷淋的海水增加, 活性物质会和海水中的天然有机物和微生物等反应, 影响 NO 的脱除效果。同时, 液气比过大会形成大量水雾, 强烈吸收紫外线, 导致紫外灯和催化剂的表面形成液膜, 阻碍活性物质的产生, 导致光催化脱硝效率降低。

### 2.3.3 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度对脱硝率的影响

在 NO 质量浓度为 970~1 030 mg/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 体积分数为 4%、烟气量为 0.135 m<sup>3</sup>/h、空速为 4 500 h<sup>-1</sup>、喷淋流量为 0.54 L/h、液气比为 4 L/m<sup>3</sup>、循环水温度为 60°C 的条件下, 测定不同 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度下的脱硝率, 结果如图 7 所示。

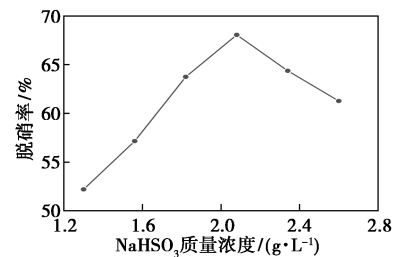


图 7 不同 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度对脱硝率的影响

由图 7 可知, 随着 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度的提高, 脱硝率先升高后降低。这是因为 NaHSO<sub>3</sub> 不仅能还原氧化生成的 NO<sub>2</sub>, 而且能被 UV 活化生成强还原性自由基。提高 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度, 能增加体系中强还原性自由基 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 和 H· 的产量, 进而促进 NO 的还原脱除。但 NaHSO<sub>3</sub> 也会和体系中的氧化性物质反应, 影响 NO 光催化氧化脱除, 因此 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度过高时脱硝率降低。NaHSO<sub>3</sub> 脱硝的最佳质量浓度是 2.08 g/L。

### 2.3.4 空速对脱硝率的影响

在 NO 质量浓度为 970~1 030 mg/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 体积分数为 4%、NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度为 2.08 g/L、液气比为 4 L/m<sup>3</sup>、循环水温度为 60°C 的条件下, 测定不同空速下的脱硝率, 结果如图 8 所示。

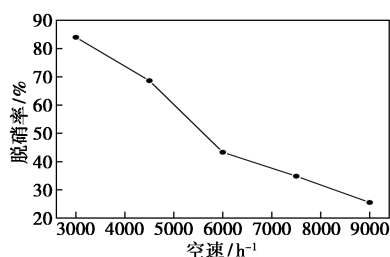


图 8 不同空速对脱硝率的影响

由图 8 可知,空速对脱硝率的影响较大,脱硝率随空速的增大而大幅降低。这是因为空速增大,烟气流量增加,体系单位时间内需处理的 NO 数量变多,NaHSO<sub>3</sub> 与 NO 的相对摩尔比降低,不利于 NO 的脱除。同时,空速越大,NO 在反应器内的停留时间越短,NO 不能充分被光催化剂吸附,也不能充分和活性物质反应,因此光催化脱除效率降低。

### 2.3.5 NO 质量浓度对脱硝率的影响

在烟气量为 0.135 m<sup>3</sup>/h、空速为 4 500 h<sup>-1</sup>、O<sub>2</sub> 体积分数为 4%、NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度为 2.08 g/L、喷淋量为 0.54 L/h、液气比为 4 L/m<sup>3</sup>、循环水温度为 60℃ 的条件下,测定不同 NO 初始质量浓度下的脱硝率,结果如图 9 所示。

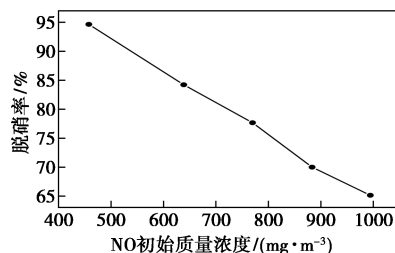


图 9 不同 NO 初始浓度对脱硝率的影响

由图 9 可知,脱硝率随 NO 初始质量浓度的提高而逐渐下降,当 NO 初始质量浓度为 458.2 mg/m<sup>3</sup>,脱硝率可达 94.7%,但是当 NO 初始质量浓度提高至 994.8 mg/m<sup>3</sup> 时,脱硝率仅为 65.1%。这是因为提高 NO 初始质量浓度导致单位时间内通过反应器的 NO 量增加,反应器单位时间内 NO 的处理量增加,而光催化效率和体系产生的活性物质的能力有限,且提高 NO 初始质量浓度也会降低 NaHSO<sub>3</sub> 与 NO 的相对摩尔比。因此会降低 NO 的脱除效率,不利于 NO 的脱除。

### 2.4 液相产物分析及脱硝产物选择性

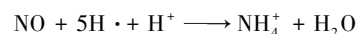
在 NO 质量浓度为 970~1 030 mg/m<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 体积分数为 4%、烟气量为 0.135 m<sup>3</sup>/h、空速为 4 500 h<sup>-1</sup>、NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度为 2.08 g/L、喷淋量为 0.54 L/h、液气比为 4 L/m<sup>3</sup>、循环水温度为 60℃、反应时间为 1 h 的条件下,脱硝前后的三氮质量浓度检测结果

如表 2 所示。

表 2 脱硝前后三氮质量浓度检测结果

项目	pH	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
反应前	7	1.045	0.024	1.484
脱硝后	5	16.05	0.024	11.71

NO 平均质量浓度为 1 000 mg/m<sup>3</sup>,脱硝率为 66.6%,通过计算,1 h 内共脱除 89.91 mg 的 NO,其中 N 元素为 41.96 mg。由表 2 可知,脱硝后的溶液中产生大量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,这是 NaHSO<sub>3</sub> 还原 NO<sub>x</sub> 无法产生的产物,说明体系中一定存在 UV 活化 NaHSO<sub>3</sub> 的高级还原技术。液相中增加的 N 的质量为 13.62 mg, N 元素物料不守恒,尾气中未检测到 NO<sub>2</sub> 的存在,推测剩余 28.34 mg 的 N 元素主要转化为 N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub> 为光催化脱硝主要的还原产物,经计算 N<sub>2</sub> 选择性为 67.54%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 选择性为 13.16%,体系的还原脱硝效果较好。推测 NO 还原机理如下:



## 3 结论

(1) 在光催化 NaHSO<sub>3</sub> 脱硝体系中,UV 和 NaHSO<sub>3</sub> 对 NO 的脱除影响最大。UV 能光解 O<sub>2</sub> 产生强氧化性的 O<sub>3</sub>,将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>,再被 NaHSO<sub>3</sub> 还原;UV 也能联合 NaHSO<sub>3</sub> 通过高级还原技术产生强还原性的 H·和 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>,将 NO 还原为 N<sub>2</sub>。

(2) 探究影响烟气脱硝效率的影响因素发现,在实验范围内,提高温度有利于提高脱硝率;液气比为 3~6 L/m<sup>3</sup> 时,脱硝效果较好;脱硝最佳的 NaHSO<sub>3</sub> 质量浓度是 2.08 g/L;提高空速和 NO 初始质量浓度都不利于 NO 的脱除。

(3) 通过对脱硝产物分析表明,光催化联合海水 NaHSO<sub>3</sub> 还原脱硝效果较好,能将 NO 还原脱除,产物中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较低,主要还原产物是 N<sub>2</sub>,次要产物是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。该技术条件温和,不产生二次污染,且能利用脱硫产物脱硝,是值得开发利用的脱硝新技术。

### 参考文献

- [1] Guan B, Zhan R, Lin H, et al. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 66(1-2): 395-414.

(下转第 201 页)

体积分数为 1.0%、交联温度为 45℃ 条件下,制备所得到的 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒抑菌效果最好,形态较优。对抑菌颗粒进行损耗测试发现,其具有长效抑菌效用。并且此材料在机洗应用过程中不会造成污染,具有良好的抗菌效果。

### 参考文献

- [1] 李炎,梁辰,孙惠惠,等.普通民用洗衣机微生物污染状况[J].中国感染控制杂志,2016,5(15):313-316.
- [2] Stapleton K, Hill K, Day K, et al. The potential impact of washing machines on laundry malodour generation [J]. Applied Microbiology, 2013, 56: 299-306.
- [3] Dirk P B, Jan S, Laura R. Laundry and textile hygiene in healthcare and beyond [J]. Microbial Cell, 2019, 7(6): 299-306.
- [4] 王莹莹,李伟伟,刘振华,等.洗衣机抗菌、除菌技术综述[J].家电科技,2018,7:32-34.
- [5] Younes I and Rinaudo M. Chitin and chitosan preparation from marine sources, structure, properties and applications [J]. Marine Drugs, 2015, 13(3): 1133-1174.
- [6] Li J H and Zhuang S L. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria; Current state and perspectives [J]. European Polymer Journal, 2020, 138: 1-12.
- [7] Lou C W, Chen A P, Lic T T, et al. Antimicrobial activity of UV-induced chitosan capped silver nanoparticles [J]. Materials Letters, 2014, 128: 248-252.
- [8] Malini M, Thirumavalavan M, Yang W Y, et al. A versatile chitosan/ZnO nanocomposite with enhanced antimicrobial properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 80: 121-129.
- [9] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Recovery of gold (III) and silver (I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties [J]. Hydrometallurgy, 2007, 87: 197-206.
- [10] Krishnan S K, Prokhorov E, Iturriaga M H, et al. Chitosan/silver nanocomposites: Synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions [J]. European Polymer Journal, 2015, 67: 242-251.
- [11] Mallick S, Sanpui P, Ghosh S S, et al. Synthesis, characterization and enhanced bactericidal action of a chitosan supported core-shell copper-silver nanoparticle composite [J]. RSC Advances, 2015, 5(16): 12268-12276.
- [12] Khan A, Mehmood S, Shafiq M, et al. Structural and antimicrobial properties of irradiated chitosan and its complexes with zinc [J]. Radiation Physics Chemistry, 2013, 91: 138-142.
- [13] Masayuki I, Vinh Q N, Yasutaka M, et al. Adsorption of silver nanoparticles onto different surface structures of chitin/chitosan and correlations with antimicrobial activities [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 36: 13973-13988.
- [14] An J, Ji Z, Wang D, et al. Preparation and characterization of uniform sized chitosan/silver microspheres with antibacterial activities. Materials Science and Engineering: B, 2014, 36: 33-41.
- [15] 喻弘,李发彩,彭春,等.戊二醛/SiO<sub>2</sub>/壳聚糖复合膜的制备及其特性[J].食品工业,2019,40(6):87-91.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB 21551.5—2010 家用和类似用途电器的抗菌、除菌、净化功能 洗衣机的特殊要求[S].北京:中国标准出版社,2011-01-14.
- [17] Li B, Shan C L, Zhou Q, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. Marine Drugs, 2013, 11: 1534-1552.
- [18] Prashanth K V H, Kittur F S, Tharanathan R N. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50: 27-33.
- [19] Liu C, Thormann E, Claesson P M, et al. Surface grafted chitosan gels. Part II. gel formation and characterization [J]. Langmuir, 2014, 30(29): 8878-8888.
- [20] Mitra T, Sailakshmi G, Gnanamani A, et al. Preparation and characterization of malonic acid cross-linked chitosan and collagen 3D scaffolds; An approach on non-covalent interactions [J]. Journal of Materials Science, 2012, 23: 1309-1321.
- [21] Yao W J, Jiao Y, Luo J, et al. Practical synthesis and characterization of mannose-modified chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50: 821-825.
- [22] Zhao Y, Jiang Y, Fang Y. Spectroscopy property of Ag nanoparticles [J]. Spectrochimica Acta Part: Molecular Biomolecular Spectroscopy, 2006, 65(5): 1003-1006.
- [23] Li L H, Deng J C, Deng H R, et al. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160: 378-382.
- [24] Varma A J, Deshpande S V, Kennedy J F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55: 77-93. ■

(上接第 196 页)

- [2] Lasek J, Yu Y, Wu J C S. Removal of NO<sub>x</sub> by photocatalytic processes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 14: 29-52.
- [3] 杨世迎,张宜涛,郑迪.高级还原技术:一种水处理新技术[J].化学进展,2016,28(6):934-941.
- [4] 朱杰,张仁熙,潘循哲,等.水相中溴苯与 OH 自由基、H 原子及水合电子 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 的反应机理 [J]. 环境科学, 2002, (S1): 69-72.
- [5] Bensalah N, Nicola R, Abdel-Wahab A. Nitrate removal from water using UV-M/S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> advanced reduction process [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(6): 1733-1742.
- [6] Moussavi G, Shekoohian S. Simultaneous nitrate reduction and acetaminophen oxidation using the continuous-flow chemical-less VUV process as an integrated advanced oxidation and reduction process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 329-338.
- [7] 王娇.配二氧化氮调节氮氧化物氧化度湿法吸收氮氧化物实验研究[D].湘潭:湘潭大学,2012.
- [8] 文少飞.沿面放电臭氧氧化联合 NaOH-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 吸收还原烟气脱硝研究:[D].大连:大连理工大学,2017.
- [9] Xu M, Wang Y, Geng J, et al. Photodecomposition of NO<sub>x</sub> on Ag/TiO<sub>2</sub> composite catalysts in a gas phase reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 181-188.
- [10] Duan Y, Zhang M, Wang L, et al. Plasmonic Ag-TiO<sub>2-x</sub> nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: The role of oxygen vacancies [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 67-77.
- [11] Zeng Y, Wang Y, Zhang S, et al. A study on the NH<sub>3</sub>-SCR performance and reaction mechanism of a cost-effective and environment-friendly black TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2018, 20(35): 22744-22752. ■