

基于高效氧化剂的氨法脱硝亚硝酸盐氧化实验研究

张梦娇, 杨凯翔, 郭超, 刘炳成*
(青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:分别采用 KMnO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂, 以提升 NO_2^- 的氧化效率。重点考察了 2 种氧化剂对 NO_2^- 氧化的影响规律及其在氨法脱硝中的应用。结果表明, 与只含氨水相比, KMnO_4 加入后脱硝率可由 60.13% 提高至 70.11%, NO_3^- 质量浓度由 10.58 mg/L 升至 28.46 mg/L。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可使脱硝率升高至 77.18%, NO_3^- 质量浓度升至 61.52 mg/L, 其氧化效果更为明显。基于响应曲面法 (RSM) 建立的数学模型表明, 氨水的浓度、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度和温度均对脱硝效率具有显著影响, 最佳工艺参数为氨水浓度 0.734 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.0147 mol/L、温度 67.18°C, 在该条件下脱硝效率预测值为 92.394%, 实验值为 91.622%, 与预测值误差仅为 0.772%。

关键词: 氨法脱硝; 亚硝酸盐氧化; 氧化剂筛选; 单变量实验; 响应曲面法

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0199-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.032

Experimental study on nitrite oxidation based on efficient oxidants in ammonia-route denitrification process

ZHANG Meng-jiao, YANG Kai-xiang, GUO Chao, LIU Bing-cheng*

(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: In this study, a new solution is proposed to enhance the oxidation efficiency of NO_2^- in ammonia-route denitrification process by using KMnO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, respectively as oxidant. The study focuses on exploring the impact patterns of these two oxidants on NO_2^- oxidation and their application in ammonia-route denitrification process. The results show that the denitrification rate can be increased from 60.13% to 70.11% due to the addition of KMnO_4 , and NO_3^- concentration increases from 10.58 mg/L to 28.46 mg/L compared with using $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ only. Using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ can improve the denitrification rate to 77.18%, and makes NO_3^- concentration rise to 61.52 mg/L, showing a more obvious oxidizing effect. According to the mathematical model established on the basis of response surface methodology, it is shown that the concentration of ammonia, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration and temperature all have a significant impact on the denitrification efficiency. The optimal process parameters include ammonia concentration of 0.734 mol/L, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration of 0.0147 mol/L, and temperature of 67.18°C. Under these conditions, the predicted denitrification efficiency is 92.394% and the experimental one is 91.622%, representing an error of 0.772% only.

Key words: ammonia-route denitrification; nitrite oxidation; oxidant screening; univariate experiment; response surface methodology

燃煤烟气中 NO_x 的过量排放会对大气污染造成严重的影响, 并与挥发性有机化合物结合形成光化学烟雾, 破坏生态环境。此外, NO_x 还会引起或加重呼吸系统疾病^[1-4]。在湿法脱硝工艺中, 先用臭氧氧化 NO 再用碱性吸收剂从烟气中去除氮氧化合物的方法近年来被广泛使用^[5-6]。 NO_x 的吸收产物

主要以 NO_2^- 的形式 (部分以 NO_3^- 的形式) 存在于液相中, 液相 NO_2^- 不稳定同时具有氧化性和还原性, 在酸性条件 (脱硫吸收液体体系一般为微酸性环境) 下会与 H^+ 结合形成 HNO_2 , HNO_2 易发生歧化反应重新释放 NO 至大气中造成二次污染。亚硝酸盐可被深度氧化成性质稳定的硝酸盐, 是已知的建材、农

收稿日期: 2024-11-01; 修回日期: 2025-05-04

基金项目: 基于有机催化物的低温烟气氨法脱硫脱硝一体化技术研究 (GJNY2030DXDM-19-12.4)

作者简介: 张梦娇 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为燃煤烟气脱硫脱硝, 17860260505@163.com; 刘炳成 (1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向为碳中和与绿氢应用技术研究、节能减排与绿色能源技术及装备, 通讯联系人, bingchengL@163.com。

肥以及相变材料的重要生产原料。冉佳^[7]对 O₃ 氧化 NaOH 吸收工艺展开研究,得出还原性添加剂不适合用来脱除 NO_x。孙云雪^[8]分析了臭氧结合氨水脱硝的反应过程和机理,表明碱性吸收剂氨水脱除 NO_x 效果较好。氨水脱硝工艺适用性强,但吸收产物中大量亚硝酸盐不稳定易造成二次污染^[9]。液相亚硝酸盐的氧化技术目前已有少量报道^[10],但多集中于废水处理领域。Kumar 等^[11]采用金属还原法选用还原性较强的活泼金属去除 NO₂,但易将 NO₂ 过度还原至 NH₄⁺ 或 NH₃,造成水体富营养化等二次污染问题。丁卫等^[12]采用次氯酸钠能快速有效地去除 NO₂,但是会导致新的杂质次氯酸盐的生成。

Chu 等^[13]研究发现 NO 在强碱性水溶液中可被 KMnO₄ 氧化并形成硝酸盐溶液。Xu 等^[14]将强氧化剂如过氧化氢、KMnO₄、过硫酸钠等添加到吸收液中可以氧化 NO。何辉等^[15]将 (NH₄)₂S₂O₈ 液相高级氧化法应用于烟气中 NO 的深度净化,结果表明,NO 净化率随 (NH₄)₂S₂O₈ 浓度的增大而增大。此外,Kang 等^[16]发现过硫酸盐具有更高的水溶性、更高的效率、更好的选择性,以其低廉的价格、环境友好性和操作安全等特点,已被证明是一种强氧化剂,并可在递送后更长时间内保持活性。

综上,高锰酸根离子与过硫酸根离子在溶液中氧化效果较强,不论是对前期 NO 气体亦或对后期 NO₂ 溶液均能起到氧化作用。(NH₄)₂S₂O₈ 与氨水同属铵盐,当以氨水作为吸收剂时 (NH₄)₂S₂O₈ 作为氧化剂不会产生新的杂质;KMnO₄ 在常用氧化剂中因氧化效果较好而得到广泛应用。本文将 KMnO₄ 和 (NH₄)₂S₂O₈ 两种氧化剂作对比,根据单因素变量(浓度、温度、pH)选出符合实验条件的最佳氧化剂,在此基础上利用响应曲面实验得出多个因素之间的交互关系,从而得出最佳工艺条件。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料与设备

NO₂ (500 mg/L, N₂ 作平衡气,青岛宇燕特种气体有限公司)、N₂ (>99%,青岛合利气体有限公司)。实验中使用的试剂如表 1 所示。

设备:德国德图 testo340 烟气分析仪;HH-6 数显恒温水浴锅;电子天平型号为 JA2003;梅特勒 SevenExcellenceTM 溶液电导率和 pH 测试仪;PIC-10 型离子色谱仪以及转子流量计。

表 1 实验化学试剂

药剂	产地
25%氨水	天津市北辰方正试剂厂
KMnO ₄	烟台三和化学试剂有限公司
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 、氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	坛墨质检
去离子水	泛米科邦实验室科技青岛有限公司
变色硅胶	上海新火硅胶厂

1.2 实验工艺流程

实验开始前,先用烟气分析仪检测气瓶中的气体,防止出现实验误差。将吸收瓶中的液体经过水浴加热。

实验开始后,打开 NO₂ 气体钢瓶减压阀,调节流量计,使气体稳定在所需流量 0.6 L/min。将烟气分析仪与干燥瓶(内置硅胶)出口相连接,采集部分净化后烟气,对排烟气体组分进行实时测量,并将数据结果输入计算机记录,每组实验持续 20 min,每隔 1 min 取一次样,最终取 20 min 内的平均值作为进出口处 NO_x 的浓度。

鼓泡反应器内溶液总体积为 250 mL,先只放吸收剂氨水,研究氨水的浓度、温度、pH 对 NO_x 吸收效率的影响,得出最佳条件作为对照实验。再向吸收液中加入氧化剂,利用烟气分析仪测量吸收后的排烟气体含量,利用离子色谱仪检测氧化后的 NO₂ 和 NO₃ 浓度。实验流程见图 1。

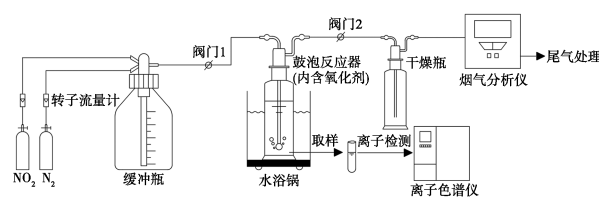


图 1 吸收过程中氧化实验流程图

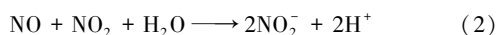
1.3 实验分析方法

在氨水对照实验和氧化实验前,测试空瓶中 NO_x 的浓度,最终 NO_x 的吸收率用公式(1)进行计算:

$$\text{NO}_x \text{ 吸收率}(\%) = \left\{ \left[(C_{\text{NO}_x, \text{in}} + C_{\text{NO}_2, \text{in}}) - (C_{\text{NO}_x, \text{out}} + C_{\text{NO}_2, \text{out}}) \right] / (C_{\text{NO}_x, \text{in}} + C_{\text{NO}_2, \text{in}}) \right\} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $C_{\text{NO}_x, \text{in}} + C_{\text{NO}_2, \text{in}}$ 为测空瓶时烟气分析仪中显示的浓度,即未加入吸收剂之前烟气中 NO_x 的初始质量浓度, mg/L; $C_{\text{NO}_x, \text{out}} + C_{\text{NO}_2, \text{out}}$ 为加入了吸收剂以后烟气分析仪中显示的浓度,即加入吸收剂后 NO_x 的质量浓度, mg/L。

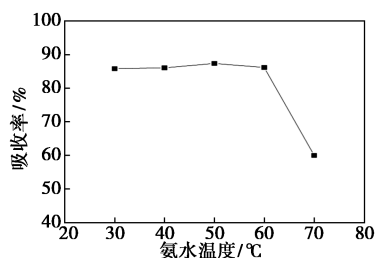
实验结束后取部分鼓泡反应器中的吸收液样品,使用离子色谱仪进行离子浓度检测。氧化实验即鼓泡反应器内同时含有吸收剂和氧化剂[吸收剂为氨水,氧化剂为 KMnO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]。根据式(2),可直接使用吸收率的大小表征氧化情况。采用气相和液相两种结果来进行分析,气相利用烟气分析仪测量吸收后的 NO_x 含量,从而计算出 NO_x 吸收率,检验吸收效果。液相利用离子色谱仪测量 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度,总离子浓度越大,且 NO_3^- 含量越多,则表明吸收效果越好。



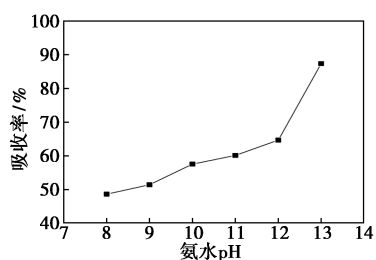
2 单因素实验结果与讨论

2.1 非氧化条件下的氨法脱硝实验

由图 2(a)可以看出,氨水温度在 50°C 以内对脱硝效果的影响不明显,接着升高温度至 60°C ,吸收率会略微下降,再升高温度吸收率降低明显,且此时气管内会出现白雾,考虑到是由于氨水随着温度的升高挥发所致,大部分有效吸收成分吸附在管内壁,导致吸收率下降。较高的温度也可能促进副反应的发生,例如氨和其他气体(如氧气)发生反应,这些副反应不仅消耗了氨,还可能生成对脱硝有害的产物,进一步降低脱硝效率。由图 2(b)可以看出,随着氨水 pH 的升高,吸收率逐渐增大,但对于氨水而言,适宜的 pH 范围通常是在 $8\sim 11$ 之间, pH 过大,氨水浓度较大,造成不必要的浪费,且 pH 为 $11\sim 12$,吸收率提高并不明显,所以后续实验选择 pH 为 11。



(a) 氨水温度对吸收率的影响



(b) 氨水 pH 对吸收率的影响

图 2 氨水温度和氨水 pH 对吸收率的影响

通过单因素变量实验选出氨水最佳吸收浓度为 0.6 mol/L 、最佳吸收温度为 50°C 、最适 pH 为 11,此时脱硝率为 60.13% 。在此基础上将吸收后的液体送入离子色谱仪检测 NO_2^- 和 NO_3^- 质量浓度,结果如图 3 所示。可以看出,总离子质量浓度不高,为 25.68 mg/L ,且 NO_2^- 较多。这说明 NO_x 主要与氨水中的氨发生反应,生成 NO_2^- 的反应较为迅速,而生成 NO_3^- 的反应则较为缓慢。且随着反应的进行吸收剂浓度逐渐降低,吸收率与溶液 pH 下降,溶液呈酸性,亚硝酸盐在酸性条件下较为稳定。

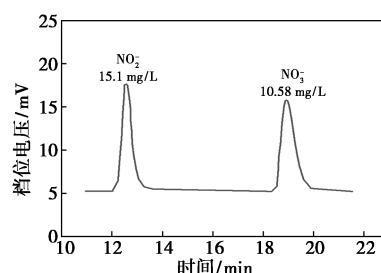
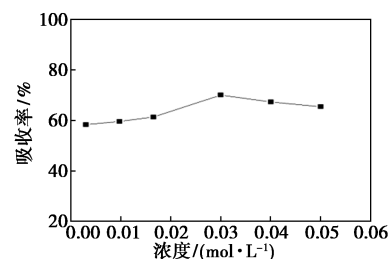


图 3 氨水最佳实验条件下各离子质量浓度

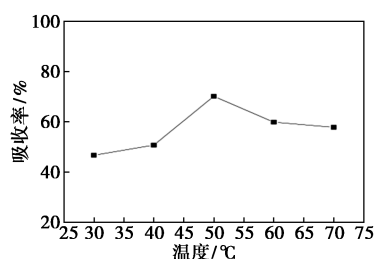
2.2 单因素氧化实验

2.2.1 KMnO_4 氧化实验

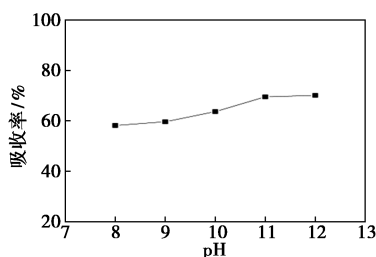
鼓泡反应器内盛有浓度为 0.6 mol/L 的氨水,向其中加入 KMnO_4 溶液,配制成总溶液体积为 250 mL 的吸收液。如图 4(a)所示,从气相吸收率来看,低浓度时对吸收率影响不大,当浓度高于一定值时,吸收率缓慢下降,但变化也不明显。从图 4(b)可以看出,随着温度升高, KMnO_4 氧化效果增强,但是温度越高,氨水蒸发的也越多。所以温度升高,吸收率先增加(此时是因为 KMnO_4 氧化促进),后降低(考虑是因为吸收剂氨水消耗)。在较低温度下,反应速率较慢, NO_x 的吸收和氧化反应不充分,脱硝率相对较低。随着温度升高,反应速率加快,氨水和 KMnO_4 能够更有效地与 NO_x 反应,脱硝率增大。主要是因为化学反应一般随着温度的升高而加速,从而提高了反应的效率。随着温度升高,氨水发生分解或挥发,导致反应体系中有效的氨水浓度降低,进而影响脱硝率。所以吸收率先升高后



(a) 浓度对吸收率的影响



(b) 温度对吸收率的影响



(c) pH 对吸收率的影响

图 4 KMnO_4 浓度、温度和 pH 对吸收率的影响

降低。如图 4(c) 所示,氨水吸收液中加入 KMnO_4 以后, NO_x 吸收率依然随着 pH 的增大而增大,且 pH 为 11 以后,增大 pH 对吸收率提高不明显,故最佳 pH 为 11。

KMnO_4 作为氧化剂的最佳实验条件为浓度 0.03 mol/L、温度 50°C、pH 为 11,此时 NO_x 吸收率为 70.11%。从图 5 液相离子色谱仪峰面积及离子浓度来看,加入氧化剂后总离子浓度增大,表明吸收的 NO_x 增多,且 NO_3^- 离子浓度较大,说明 KMnO_4 起到了一定的氧化效果。

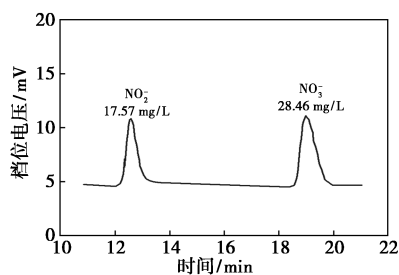
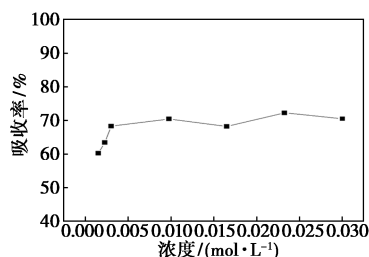


图 5 KMnO_4 最佳实验条件下各离子质量浓度

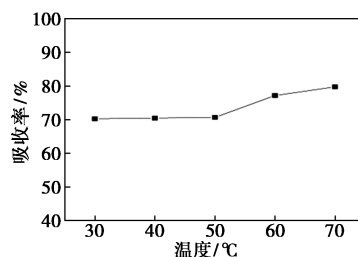
2.2.2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化实验

鼓泡反应器内盛有浓度为 0.6 mol/L 的氨水,向其中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,配制成总溶液体积为 250 mL 的吸收液。如图 6(a) 所示, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度较低时,氧化剂的量可能不足以有效氧化 NO_x ,从而导致脱硝率较低。适量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度由于提供了足够的氧化剂有助于提高脱硝率,以促进 NO_x 的氧化反应。但 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度过高可能会导致副反应增加,产生过量的自由基,这些副反应可

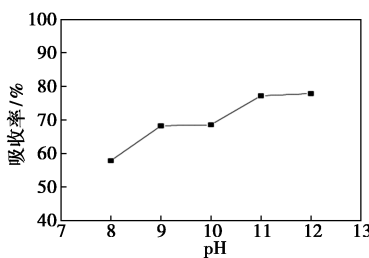
会消耗氨水或生成不利于脱硝的产物,反而降低脱硝率。且高浓度可能导致溶液的黏度增加,从而影响传质效率和反应速率,进而降低脱硝效果。控制 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浓度为 0.009 75 mol/L、pH=11,改变溶液温度对脱硝率的影响如图 6(b) 所示。30~50°C 时对吸收率的影响不明显,而考虑到温度越高氨水越容易蒸发,且温度从 60°C 升至 70°C 对氨水的吸收效果提升并不明显,故最适温度为 60°C。如图 6(c) 所示,过低的 pH 可能导致氨水中的 NH_3 氨化成 NH_4^+ ,减少有效的氨分子数量,降低脱硝效率。而 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在酸性条件下更稳定,促进 NO_x 的氧化反应,但氨水的有效性下降也会抵消这一优点,从而导致酸性条件下脱硝率较低。中性或弱碱性条件有利于氨水保持较高的 NH_3 浓度,同时 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 仍能有效发挥氧化作用,从而提高脱硝率。pH 由 11 升至 12 时吸收率提高并不明显,且考虑到碱性越强所含氨水越多,成本增加,故最适 pH 为 11。



(a) 浓度对吸收率的影响



(b) 温度对吸收率的影响



(c) pH 对吸收率的影响

图 6 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度、温度和 pH 对吸收率的影响

考虑到 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度较低时对吸收率提高

不太明显,故离子检测样品从浓度 0.003 mol/L 开始。结合离子色谱仪检测出的 NO_2^- 和 NO_3^- 情况(图 7),当 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.009 75 mol/L (0.556 2 g)时, NO_2^- 含量最少, NO_3^- 含量最多,此时吸收率为 70.46%,高于未加氧化剂时纯氨水的吸收率,故选择 0.009 75 mol/L 作为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的最适浓度。结合液相色谱分析结果,虽然 pH 增加吸收率增大,但碱性过强 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化效果降低,故出现 pH=12 比 11 时吸收率增加,但 NO_2^- 比 NO_3^- 含量多,故最适 pH 为 11。因此,最佳条件为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.009 75 mol/L(0.556 2 g)、温度 60℃、pH 为 11,此时吸收率为 77.18%。

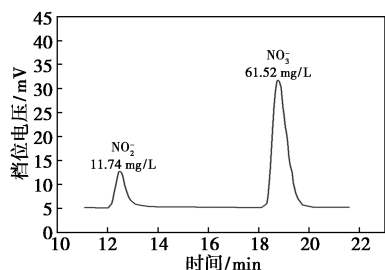
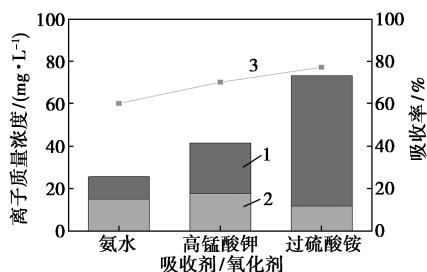


图 7 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 最佳实验条件下各离子质量浓度

从气相烟气分析仪计算结果以及液相离子色谱仪检测结果来看(图 8),氧化剂 KMnO_4 和过硫酸铵均能对氨水吸收 NO_x 起到促进作用,且使溶液中总离子浓度增加的同时 NO_2^- 浓度减少, NO_3^- 浓度增加。但同样是最佳实验条件, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 相比于 KMnO_4 而言对吸收率的促进作用更加明显,使脱硝率从 60.13% 升高至 77.18%,同时液相总离子质量浓度可从 25.68 mg/L 升高至 73.26 mg/L, NO_3^- 浓度大大增加。而 KMnO_4 只可提高至 46.03 mg/L,且液相中 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度相差不大。



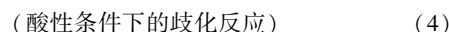
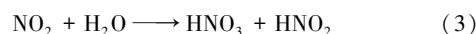
1— NO_3^- 离子浓度;2— NO_2^- 离子浓度;3—吸收率

图 8 加入氧化剂后最佳实验条件下各离子质量浓度及吸收效率

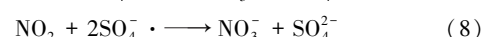
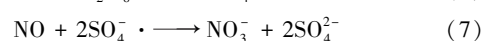
加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KMnO_4 后,氨水吸收 NO_x 的效果变好,并且溶液中 NO_3^- 增多,主要由于

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KMnO_4 都是强氧化剂,能够氧化 NO_x (如 NO 和 NO_2),将其转化为更易溶于水的 NO_x 。

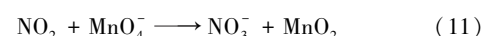
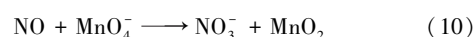
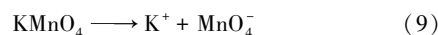
NO_2 在溶液中发生式(3)、式(4)的反应:



$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在水中会分解产生 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,进一步生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),该自由基具有很强的氧化能力,氧化机制如公式(5)~(8)所示^[17]。



KMnO_4 在水中会生成高锰酸根离子(MnO_4^-),其氧化能力也很强,氧化机制如公式(9)~(11)所示^[13]。



氨水能吸收 NO_2 ,生成亚硝酸铵和硝酸铵,亚硝酸铵在溶液中不稳定, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KMnO_4 的氧化作用使更多的 NO 和 NO_2 转化为更易溶解和稳定的 NO_3^- ,提高了氨水吸收 NO_x 的效率。因此,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KMnO_4 后,氨水对 NO_x 的吸收效果显著增强, NO_3^- 的增加主要是氧化剂将 NO_x 氧化为 NO_3^- 、氨水的吸收作用和氧化反应共同作用的结果。使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不会产生新的杂质,且其脱硝率与氧化效果均高于 KMnO_4 ,故后续响应曲面实验采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂。

3 响应曲面分析

3.1 模型建立与方差分析

利用响应曲面法,通过 Design Expert 软件 Box-Behnken 设计建立 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /氨水体系湿法脱硝氧化亚硝酸盐的回归模型,选择氨水浓度、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度 3 个对体系脱硝效率影响较大的因素,每个因素选 3 个水平,进行 3 因素 3 水平响应面实验,并考察 3 个因素两两交互作用对脱硝效率的影响,对预测模型得到的最优实验条件进行实验验证。各因素的取值范围详见表 2。其中“-1”和“1”分别代表着此最优区域的最小值和最大值,“0”则是此最优区域最小值和最大值的平均值。进行排列组合后,共得到 17 组实验方案

和结果,如表 3 所示。以 20 min 为一个测量周期,对每组实验方案进行 3 次平行实验,取平均值作为最终脱硝效率。

表 2 Box-Behnken 设计及各因子水平

变量	变量代号	变化半径	编码水平		
			-1	0	1
氨水浓度/(mol·L ⁻¹)	A	0.3	0.2	0.5	0.8
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 浓度/(mol·L ⁻¹)	B	0.0135	0.003	0.0165	0.03
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 温度/°C	C	20	30	50	70

表 3 Box-Behnken 设计方案及脱硝率的响应值

实验次数	氨水浓度(A)/(mol·L ⁻¹)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 浓度(B)/(mol·L ⁻¹)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 温度(C)/°C	脱硝率/%
1	0.2	0.003	50	66.91
2	0.8	0.003	50	81.19
3	0.2	0.03	50	71.31
4	0.8	0.03	50	83.98
5	0.2	0.0165	30	57.65
6	0.8	0.0165	30	70.13
7	0.2	0.0165	70	72.57
8	0.8	0.0165	70	89.59
9	0.5	0.003	30	66.33
10	0.5	0.03	30	68.15
11	0.5	0.003	70	79.57
12	0.5	0.03	70	87.75
13	0.5	0.0165	50	68.86
14	0.5	0.0165	50	71.25
15	0.5	0.0165	50	67.15
16	0.5	0.0165	50	70.13
17	0.5	0.0165	50	69.71

拟合得到脱硝效率(Y)与各因素的回归方程:

$$Y = 69.42 + 7.06A + 2.15B + 8.4C - 0.4025AB + 1.14AC + 1.59BC + 1.73A^2 + 4.7B^2 + 1.33C^2 \quad (12)$$

表 4 显示了模型方差分析结果。回归方程 P 值小于 0.000 1,表明二次多项式模型是显著的。一次项系数 A (氨水浓度)、 B [(NH₄)₂S₂O₈ 浓度]和 C [(NH₄)₂S₂O₈(温度)]的 P 值均小于 0.05,具有统计学意义。交互影响中 AB 、 AC 和 BC 的 P 值分别为 0.549 9、0.119 9、0.042 1 均大于 0,不显著。影响因素大小顺序为: C [(NH₄)₂S₂O₈(温度)]> A (氨

水浓度)> B [(NH₄)₂S₂O₈ 浓度]。 R^2 值达到 0.990 0,这说明有 99%的响应值变化可以由该模型解释。因此,分析后选择使用二次多项式回归方程。 R^2_{Pre} 为 0.958,模型校准决定系数(R^2_{Adj})为 0.977 1,可以解决 97.71%的响应值变化,两者差异小于 0.2,信噪比(R_{Adeq})为 31.450 8。因此,利用该回归方程对脱硝效率进行的预测和分析是可信的。

表 4 响应曲面二次模型及其回归系数的方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1137.49	9	126.39	76.93	<0.0001
A	398.33	1	398.33	242.46	<0.0001
B	36.94	1	36.94	22.48	0.0021
C	564.82	1	564.82	343.80	<0.0001
AB	0.6480	1	0.6480	0.3945	0.5499
AC	5.15	1	5.15	3.14	0.1199
BC	10.11	1	10.11	6.16	0.0421
A ²	12.62	1	12.62	7.68	0.0276
B ²	92.86	1	92.86	56.53	0.0001
C ²	7.49	1	7.49	4.56	0.0701
残差	11.50	7	1.64		
失拟项	2.10	3	0.6988	0.2972	0.8267
绝对误差	9.40	4	2.35		
总和	1148.99	16			

$R^2 = 0.9900$; $R^2_{Adj} = 0.9771$; $R^2_{Pre} = 0.9580$

图 9 显示了脱硝效率的实验结果和预测结果。脱硝率实验值和预测值高度线性相关,说明该回归模型可以准确地预测(NH₄)₂S₂O₈/氨水氧化吸收体系中的脱硝效率。

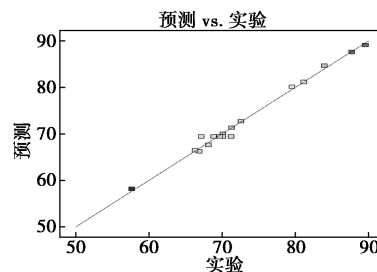


图 9 脱硝效率实验值与预测值的对比

3.2 NO_x 吸收率的响应曲面分析

根据响应曲面分析模型,得到氨水浓度、(NH₄)₂S₂O₈ 浓度与(NH₄)₂S₂O₈ 温度及其相互作用对脱硝率的响应曲面,见图 10~12,此回归模型也用于后续的参数优化实验。

如图 10 所示, 氨水浓度保持不变时, 沿着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度变化方向, 响应曲面先缓慢减小后缓慢增大但趋势不明显, 曲率几乎为零, 这说明相对于氨水浓度这个因素, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对脱硝效率的影响很小。

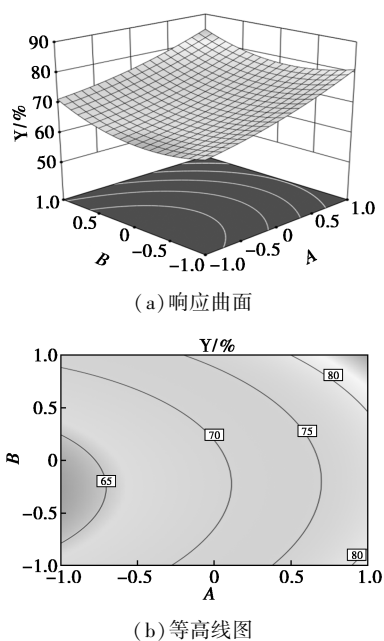


图 10 氨水浓度与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对脱硝效率的影响

如图 11 所示, 随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度的升高, 脱硝效率均逐渐增大。增加氨水的浓度, 脱硝效率亦逐渐增加。

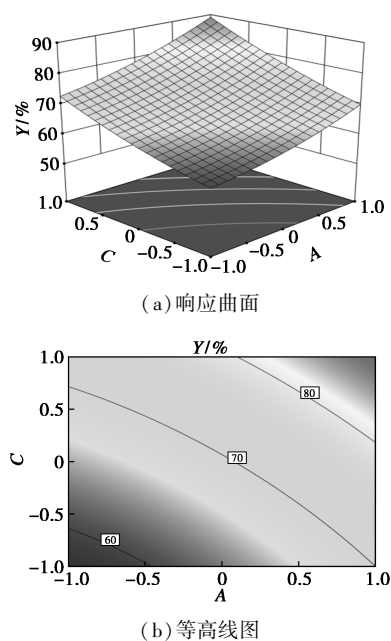


图 11 氨水浓度与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度对脱硝效率的影响

如图 12 所示, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度一定时, 浓度变化对于脱硝率的影响并不显著。而当 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度一定时, 随着温度的升高, 脱硝效率逐渐增大。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度是 3 个因素中对脱硝率影响最大的, 也表明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /氨水氧化体系对氨水浓度以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的变化适应性较好。

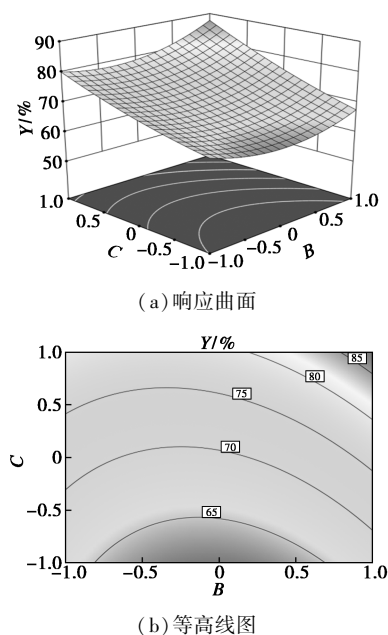


图 12 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度对脱硝效率的影响

3.3 模型预测结果与验证

利用 DesignExpert 统计软件进行优化, 以脱硝率为响应值并限定其变化范围为 50%~100%, 得到最优条件为: 氨水浓度 0.734 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.014 7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度 67.18℃。在此条件下, 脱硝率预测值为 92.394%。为验证实验结果, 参考最佳工艺条件并结合实验实际操作情况, 最终在氨水浓度为 0.7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.014 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 温度为 67.1℃ 下进行 3 次检测实验, 平均脱硝率为 91.622%, 与预测值基本吻合, 实验结果与预测结果之间的误差率为 0.772%, 表明最优条件可靠, 二次模型预测准确。加入氧化剂后相较于最适条件下的纯氨水脱硝效率提升了约 31%, 有较大的预测和指导意义。

4 结论

通过单因素变量实验选出氨水最佳吸收浓度为 0.6 mol/L、最佳吸收温度为 50℃、最适 pH 为 11, 此时脱硝率为 60.13%。 KMnO_4 作为氧化剂, 最佳实验条件为浓度 0.03 mol/L、温度 50℃、pH 为 11, 此

时 NO_x 吸收率为 70.11%。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂,最佳实验条件为浓度 0.009 75 mol/L(0.556 2 g)、温度 60℃、pH 为 11,吸收率为 77.18%。

模型预测的脱硝效率最佳工艺条件为:氨水浓度 0.734 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.014 7 mol/L、温度 67.18℃。在该条件下预测的最佳脱硝效率为 92.394%,经 3 次平行实验验证,得到平均脱硝效率的实验值为 91.622%,与预测值误差仅为 0.772%,证明模型准确可靠。

参考文献

- [1] Wang H, Zhuang Z, Sun C, *et al.* Numerical evaluation of the effectiveness of NO_2 and N_2O_5 generation during the NO ozonation process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41(3): 51-58.
- [2] Zhang Y, Wang Z, He Y, *et al.* Experimental study on three additives used for the removal of nitrite, a byproduct of ozone oxidation denitration technology[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32: 103236.
- [3] Wen Z, Jin J, Wang Z, *et al.* Using Chlorine dioxide to remove NO_x in low-temperature flue gas[J]. *Environmental Engineering Science*, 2023, 40(4): 167-176.
- [4] Zheng C, Xu C, Zhang Y, *et al.* Nitrogen oxide absorption and nitrite/nitrate formation in limestone slurry for WFGD system[J]. *Applied Energy*, 2014, 129: 187-194.
- [5] Rezaei F, Rownaghi A A, Monjezi S, *et al.* SO_x/NO_x removal from flue gas streams by solid adsorbents: A review of current challenges and future directions[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 5467-5486.
- [6] Glomba M, Hałat A, Kordylewski W, *et al.* Research on products of simultaneous removal of SO_2 and NO_x from flue gas by ozonation and alkaline absorption[J]. *Environment Protection Engineering*, 2016, 42(2): 125.
- [7] 冉佳. 臭氧氧化结合碱液吸收法脱硫脱硝过程研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2020.
- [8] 孙云雪. 臭氧氧化结合氨水吸收实现多污染物控制的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.
- [9] 应孟悦. 液相亚硝酸盐高级氧化工艺实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [10] Oguz M T, Robinson K G, Layton A C, *et al.* Volatile fatty acid impact on nitrite oxidation and carbon dioxide fixation in activated sludge[J]. *Water Res*, 2006, 40(4): 665-674.
- [11] Kumar M, Chakraborty S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1): 112-121.
- [12] 丁卫, 胡小芳, 张建国. 次氯酸钠氧化法去除水体中亚硝酸盐的应急技术研究[J]. *供水技术*, 2010, 4(3): 9-11.
- [13] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1/2/3): 127-135.
- [14] Xu Z H, Xiao X, Jia Y, *et al.* Simultaneous removal of SO_2 and NO by O_3 oxidation combined with wet absorption[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(11): 5844-5853.
- [15] 何辉, 祁贵生, 刘有智, 等. 过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 的实验研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(6): 133-137, 144.
- [16] Kang X, Ma X, Yin J, *et al.* A study on simultaneous removal of NO and SO_2 by using sodium persulfate aqueous scrubbing[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(7): 1536-1544.
- [17] Adewuyi Y G, Sakyi N Y. Simultaneous absorption and oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide by aqueous solutions of sodium persulfate activated by temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11702-11711. ■
- (上接第 198 页)
- [3] 欧阳素芳, 周道伟, 黄伟, 等. 新型耐迁移橡胶防老剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3708-3719.
- [4] Cataldo F. Early stages of p-phenylenediamine antiozonants reaction with ozone: Radical cation and nitroxyl radical formation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147: 132-141.
- [5] 须辑, 张智亮, 张雁. 橡胶助剂制备新工艺[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2022: 208-212.
- [6] Higham L T, Konno K, Scott J L, *et al.* One-step synthesis of N,N' -dialkyl-p-phenylenediamines[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(1): 80-84.
- [7] Ismael M, Parveen B, Dogar S S, *et al.* Comparing green and conventional methods for schiff base synthesis and unveiling environmental stability applications: A review[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2024, 77(9): 921-959.
- [8] Younus H A, Saleem F, Hameed A, *et al.* Part-II: An update of schiff bases synthesis and applications in medicinal chemistry-A patent review (2016-2023)[J]. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 2023, 33(12): 841-864.
- [9] Dechasa T, Arasu P T, Lealem A A. A review on the synthesis, characterization and application of Schiff bases containing resorcinol moieties and their first row transition metal complexes[J]. *Results in Chemistry*, 2024, 9: 101596.
- [10] Mäki-Arvela P, Kumar N, Paseka I, *et al.* Support effects in nerol hydrogenation over Pt/SiO_2 , $\text{Pt}/\text{H-Y}$ and $\text{Pt}/\text{H-MCM-41}$ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 98(4): 173-179.
- [11] Gao H, Liu F, Xue D, *et al.* Study on sulfur-tolerant benzene hydrogenation catalyst based on Pt-encapsulated sodalite zeolite[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2018, 124(2): 891-903.
- [12] Li F, Cao B, Zhu W, *et al.* Hydrogenation of phenol over Pt/CNTs : The effects of Pt loading and reaction solvents[J]. *Catalysts*, 2017, 7(5): 145.
- [13] Li F, Liang J, Zhu W, *et al.* In-situ liquid hydrogenation of m-chloronitrobenzene over Fe-modified $\text{Pt}/\text{carbon nanotubes}$ catalysts[J]. *Catalysts*, 2018, 8(2): 62.
- [14] Kato S, Ohyama J, Machida M, *et al.* Gas-phase synthesis of morphology-controlled Pt nanoparticles and their impact on cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(9): 2097-2102. ■