

响应面法优化亚氯酸钠湿法脱硝工艺的研究

王 谦,张宏波,戴丽雅,孙同华*,贾金平
(上海交通大学环境科学与工程学院,上海 200240)

摘要:应用响应面分析法对亚氯酸钠湿法脱硝工艺中 NaClO_2 浓度、温度和 pH 进行优化。根据中心组合(Box-Behnken)实验设计原理,利用三因素三水平的响应面分析法确定最佳脱硝工艺,以 NO 去除率(%)为指标,得出 NaClO_2 湿法脱硝工艺最佳条件为:pH 为 4.3,温度为 50℃, NaClO_2 浓度为 0.025 mol/L。该条件下脱硝效率预测值为 99.029 4%,实验脱硝效率为 99.108 3%,该方法可很好地应用在 NaClO_2 湿法脱硝工艺中。

关键词:脱硝;响应面分析法;亚氯酸钠;优化

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0151-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.036

Optimization of the absorption of nitric oxide by sodium chlorite in a wet denitrification process by response surface methodology

WANG Qian, ZHANG Hong-bo, DAI Li-ya, SUN Tong-hua*, JIA Jin-ping

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: To approach an optimal removal of NO by sodium chlorite in a wet denitrification process, the concentration of sodium chlorite, pH and the reaction temperature are optimized. The method of response surface analysis with 3 factors and 3 levels is adopted according to the Box-Behnken center-united experimental design principles. The results show that with the removal of NO as an index, the optimum conditions for wet denitrification process by using NaClO_2 are as follows: 4.3 of pH, 50℃ of reaction temperature and 0.025 mol/L of the concentration of NaClO_2 . Under the optimal condition, the predicted removal of NO is 99.029 4%, in good agreement with the experimental value (99.108 3%). It indicates that this method can be applied in the process.

Key words: nitric oxide absorption; response surface methodology; sodium chlorite; optimization

随着我国工业化水平的不断发展,大气环境污染现象日益加重并得到人们的普遍关注^[1]。烟气中的酸性气体,尤其是 NO_x 和 SO_2 对人类居住和生存环境造成严重影响^[2]。作为 NO_x 和 SO_2 主要排放源的燃煤电厂来说,脱硫脱硝任务迫在眉睫。对于 NO_x 的去除总体有 3 种脱硝手段:干法、湿法和微生物法,其中在国内市场占主导地位的是湿法脱硝技术^[3]。国内外许多学者对湿法脱硝技术中吸收剂的选择进行了大量的研究,主要包括高锰酸钾、双氧水、二氧化氯、次氯酸钠和亚氯酸钠等^[4]。亚氯酸钠是其中去除效率最好的吸收剂,但亚氯酸钠湿法脱硝受到许多因素的影响,因此通过实验来找到不同因素对亚氯酸钠脱硝效率的影响有着重要的理论和现实意义^[5-6]。传统优化法对最佳的实验条件的选择需要进行更多的实验,这会使实验效率不高,造成资源浪费,且不能够解释因素之间产生的交

互作用^[7]。

响应曲面分析方法(RSA)是利用合理的实验设计方法并通过实验得到一定数据,采用多元二次回归方程来拟合因素与响应值之间的函数关系,通过对回归方程的分析来寻求最佳工艺参数,解决多变量问题的一种统计方法^[8-10]。以最经济的方式,较少的实验次数和较短的时间对所选的实验参数进行全面研究,从而得出正确结论,其优越性已被越来越多的实验工作者所关注并应用于各种生物化工处理过程^[11-13],但在湿法脱硝的工艺优化研究中却很少被应用。

笔者通过对亚氯酸钠湿法脱硝中亚氯酸钠浓度、反应温度和初始 pH 3 个条件的探索,以找到其脱硝的最优条件。通过 Box-Behnken 设计优化实验,以 NO 的去除率为最优参数值确定的参考,并用响应面分析法分析各种影响因素对 NO 去除率的影

收稿日期:2016-06-20

基金项目:国家自然科学基金(21377083 和 21507082);中国博士后科学基金(2015M581625);上海张江国家自主创新示范区专项发展资金重点项目(21505-QP-B108-006)

作者简介:王谦(1992-),男,硕士生,研究方向为燃煤电厂烟气脱硝处理研究,damonq24@sjtu.edu.cn;孙同华(1963-),男,博士,研究员,研究方向为工业污染控制新技术、固体废弃物处理,通讯联系人,sunth@sjtu.edu.cn。

响和他们之间可能产生的交互作用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

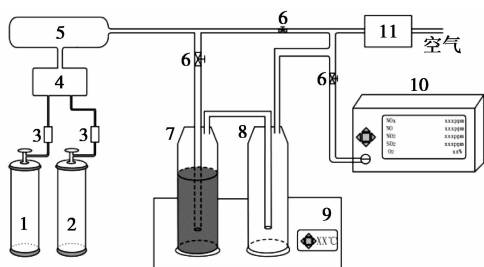
80% 亚氯酸钠、氮气、一氧化氮。

1.2 仪器设备

水浴锅 XMTD-6000, 余姚市上通温控仪表厂生产; 德国 MRU VARIO PLUS 烟气分析仪。

1.3 实验装置与流程

实验装置如图 1 所示, 包括模拟烟气系统、反应系统、烟气分析系统及尾气处理系统。模拟烟气成分为 NO、N₂, 气体体积分数通过质量流量计控制并在混气瓶内混匀后进入反应器, 反应器的温度由恒温水浴锅控制。



1—NO 气瓶; 2—N₂ 气瓶; 3—质量流量计; 4—初级缓冲瓶;
5—次级缓冲瓶; 6—阀; 7—鼓泡反应器; 8—干燥瓶;
9—数显水浴锅; 10—烟气分析仪; 11—尾气处理

图 1 NaClO₂ 湿法脱硝反应装置

1.4 实验方法

1.4.1 脱硝效率的测定

利用 MRU 烟气分析仪进行监测, 以 NO 体积分数(μL/L)为观测数据, 并计算 NO 去除率:

$$\text{NO 去除率}(\%) =$$

$$[(\text{进气 NO 浓度} - \text{出气 NO 浓度}) / \text{进气 NO 浓度}] \times 100\%$$

1.4.2 响应面实验设计

利用软件 Design Expert 8.0.6 中的 Box-Behnken 模型的中心组合实验设计原理, 选取初始 pH(A)、反应温度(B)、NaClO₂ 浓度(C)为自变量, 并以 +1、0、-1 分别代表自变量的高、中、低水平, 以 NO 去除率为响应值, 设计三因素三水平共 17 个实验点的响应面分析, 其中零点重复实验有 5 次, 实验方案中的因素及水平如表 1 所示。

表 1 Box-Behnken 设计方案中因素与水平

因素	水平		
	-1	0	1
初始 pH(A)	3	4	5
反应温度(B)/°C	30	40	50
NaClO ₂ 浓度(C)/(mol·L ⁻¹)	0.015	0.02	0.025

2 结果与分析

2.1 回归模型的建立及其分析

根据表 1 得到实验结果如表 2 所示。

(上接第 150 页)

(3) 生物炭中速效氮、速效磷和有机质质量分数分别为 115.5 mg/kg、287 mg/kg 和 535.63 g/kg, 呈碱性, pH 为 9.88, 重金属质量分数除 Zn 外均远低于农用土壤二级标准, 可作为缺 Zn 土壤的改良剂或肥料。

参考文献

[1] 金溢. 城市污泥与废弃生物质共热解基础研究[D]. 福建: 华侨大学, 2013.
[2] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. 给水排水, 2012, 38(2): 1-5.
[3] 何晶晶, 顾国维, 李笃中. 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 300-308.
[4] 金正宇, 张国臣, 王凯军. 热解技术资源化处理城市污泥的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 1-9.
[5] 尹龙晓, 周兴求, 伍健东, 等. 污泥与秸秆掺烧的燃烧特性研究及应用[J]. 可再生能源, 2013, 31(1): 71-75.
[6] Demirbas A, Arin G. An overview of biomass pyrolysis[J]. Energy

Sources, 2002, 24(5): 471-482.

[7] Bernhard P. Prediction of pyrolysis of pistachio shells based on its components hemicellulose, cellulose and lignin[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(10): 1993-1998.
[8] 成功, 孙蕾, 焦李, 等. 脱水污泥-松木共热解生物炭的制备及吸附性能[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(3): 55-59.
[9] 张双全, 武娜, 董明建, 等. 城市污泥与玉米秸秆共热解制备吸附剂的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(5): 799-803.
[10] 金溢, 李宝霞. 生物质与污水污泥共热解特性研究[J]. 可再生能源, 2014, 32(2): 234-239.
[11] 王志远, 徐宏, 栾小建, 等. SiO₂/S 涂层与乙酸钾抗结焦性能的对比[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(1): 149-154.
[12] 黄利华. 剩余污泥制备活性炭及其应用研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(11): 1555-1559.
[13] 王萌萌, 周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 768-780.
[14] 邵瑞华. 泥质活性炭的制备及污泥热解动力学研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
[15] 王格格, 李刚, 陆江银, 等. 污泥基生物炭的制备及其对 Hg²⁺ 的吸附[J]. 化工环保, 2016, 36(3): 283-287. ■

表2 Box-Behnken 设计方案及 NO 去除率的响应值

实验号	pH(A)	温度(B)	NaClO ₂ 浓度(C)	NO 去除率/%
1	-1	0	-1	56.59
2	-1	-1	0	78.09
3	0	1	1	99.77
4	0	0	0	83.46
5	0	0	0	83.47
6	0	-1	-1	68.51
7	1	0	1	93.84
8	1	0	-1	63.02
9	-1	1	0	70.03
10	0	0	0	83.46
11	0	0	0	83.47
12	1	-1	0	80.40
13	0	-1	1	92.98
14	-1	0	1	87.58
15	0	1	-1	70.41
16	0	0	0	83.47
17	1	1	0	78.14

表3 响应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	1980.99	9	220.11	28.65	0.0001
A	66.76	1	66.76	8.69	0.0215
B	0.33	1	0.33	0.043	0.8412
C	1671.58	1	1671.58	217.59	<0.0001
AB	8.41	1	8.41	1.09	0.3302
AC	7.225×10^{-3}	1	7.225×10^{-3}	9.405×10^{-4}	0.9764
BC	5.98	1	5.98	0.78	0.4070
A ²	220.13	1	220.13	28.65	0.0011
B ²	0.78	1	0.78	0.1	0.7598
C ²	4.03	1	4.03	0.52	0.4925
残差	53.78	7	7.68		
失拟项比 F 值	53.78	3	17.93	5.975×10^5	<0.0001
绝对误差	1.200×10^{-4}	4	3.000×10^{-5}		
总和	2034.76	16			

2.2 响应曲面分析与优化

依据实验数据建立的回归方程绘制响应面图,响应面图是响应值在各工艺条件的交互作用下得到的结果,构成了1个3D曲面,能够为各影响因素之间可能产生的相互作用及对响应值的预测分析提供直观的依据。当初始 pH、温度和 NaClO₂ 浓度中有一个因素固定时,另外2个因素及其交互作用对 NO 去除率的影响可通过响应曲面观察到。根据回归方程得到模型的响应曲面及其等高线图如图2~图4所示。

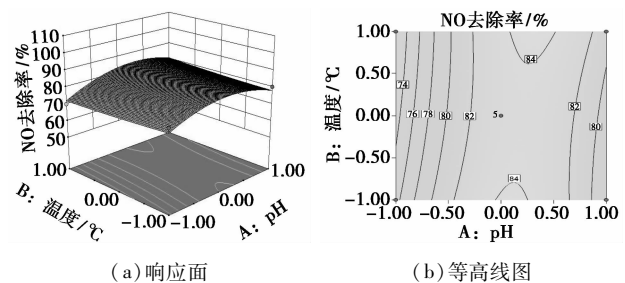


图2 初始 pH 与反应温度对 NO 去除率影响的响应面和等高线图

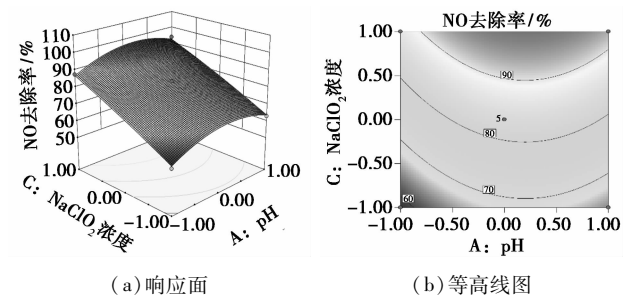


图3 初始 pH 与 NaClO₂ 浓度对 NO 去除率影响的响应面和等高线图

利用 DesignExpert 8.0.6 统计软件对表2中的数据进行多项式回归分析,建立亚氯酸钠湿法脱硝工艺参数回归模型,NO 去除率对编码自变量 A、B 及 C 二次多项回归方程为:

$$\text{NO 去除率}(\%) = 83.47 + 2.89A - 0.20B + 14.46C + 1.45AB - 0.042AC + 1.22BC - 7.23A^2 + 0.43B^2 - 0.98C^2$$

对该模型进行方差分析及模型系数进行显著性检验,结果如表3所示。 $P < 0.05$ 即表示该项指标显著,由表3可知,对该模型进行方差分析及模型系数进行是否为0的统计检验,结果证明 $P < 0.05$,即自变量的系数不全为0,可认为该模型有意义。预测值与实验值之间具有高度的相关性,说明建立的模型有意义,模型的残差可能是随机误差产生的,可用此模型和方程来分析和预测 NO 的去除率。

由方差分析结果可知,对回归方程进行检验,建模的校正决定系数 R_{Adj}^2 为 0.939 6,说明此模型能解释 93.96% 响应值的变化,即此模型与数据拟合度较高,实验误差较小。

回归模型系数显著性检验结果中可以看出,A(初始 pH)、C(NaClO₂ 浓度)、A² 系数不为0,且 $P < 0.05$,具有统计学意义,交互影响中 AB、BC 显著。由此可知,各影响因素对 NO 去除率的影响不是简单的线性关系。

依据表3,在所选取的各因素水平范围内,A 和 C 的 P 值均小于 0.05,P 值越小,说明此项对实验结果产生的影响意义重大,最终影响因素大小为:NaClO₂ 浓度 > 初始 pH > 温度。

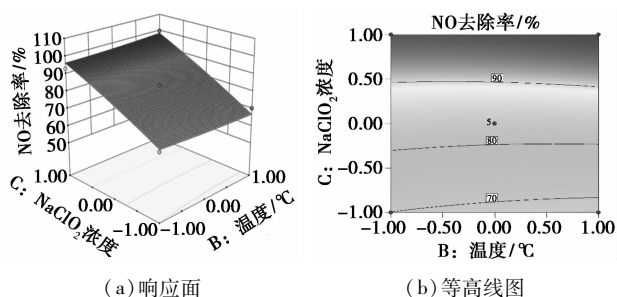


图 4 反应温度与 NaClO_2 浓度对 NO 去除率影响的响应面和等高线图

从图 2(a) 可以看出, 当反应温度较低时, 随着 pH 的提高, NO 去除率呈先上升后下降的趋势。这是由于亚氯酸钠在酸性溶液中受光照影响会产生爆炸性的分解, 产生 ClO_2 气体, 酸性越大, 分解速度越快, 从而对 NO 的去除效果越好, 但达到最佳点后, 随着酸性的减弱, 分解速率变慢, 从而导致了 NO 去除率的下降。当 pH 处于较低水平时, 随着温度的升高, 去除率呈现微弱上升趋势, 由于本实验中温度梯度设置不大, 所以显示差别不大。从图 2(b) 中可以看出, 在 pH 取 4 ~ 4.3 之间, 反应温度在 30 ~ 35℃ 及 45 ~ 48℃ 之间的 NO 去除率达到最大值。

从图 3(a) 中可看出, 当 pH 固定时, 亚氯酸钠浓度的提高能明显提高脱硝效率, 这是因为随着亚氯酸钠的增多, 热解反应产生的 ClO_2 增多, 因而对 NO 的氧化作用加强。当亚氯酸钠浓度固定时, 可发现类似温度与 pH 的现象, 即当 pH 增加到 4 后, NO 去除率即开始下降, 说明 pH = 4 是此时最优的一个条件。图 3(b) 的等高线能够很明确地看出上述结论。

从图 4(a) 中可看出, 当温度固定时, 亚氯酸钠浓度提高也能使脱硝效率提高。对于不同浓度梯度的亚氯酸钠, 温度发生变化时, NO 去除率没有发生明显的提高或降低, 说明温度和亚氯酸钠浓度之间没有很大的交互作用。

2.3 最佳脱硝工艺确定及验证实验

利用 DesignExpert 8.0.6 统计软件进行优化, 以 NO 去除率为指标并限定其范围为 50% ~ 100%, 得到最优条件为: pH = 0.3, 温度 = 1.00, NaClO_2 浓度 = 1.00, 分别对应 pH = 4.3, 温度 = 50℃, $C(\text{NaClO}_2) = 0.025 \text{ mol/L}$, 此条件下, NO 去除率预测值为 99.029 4%。依据最佳的反应条件进行验证 ($n = 3$), 得到 NO 去除率平均为 99.108 3%, 与预测值相近。因此, 采用 Box-Behnken 的中心组合实验设计优化得到的亚氯酸钠湿法脱硝工艺条件准确可

靠, 有实用价值。

3 结论

采用湿法脱硝, 用亚氯酸钠氧化吸收 NO, 在单因素实验的基础上, 应用响应面分析法优化亚氯酸钠湿法脱硝工艺。结果表明, pH 和亚氯酸钠浓度对于脱硝效率的影响最为显著, 并得出脱硝反应的最佳工艺为: pH 为 4.3, 温度为 50℃, 亚氯酸钠浓度为 0.025 mol/L, 并在该条件下得到 NO 去除率为 99.108 3%, 与模型预期值相近, 说明该方法可以很好地应用于亚氯酸钠湿法脱硝中。

参考文献

- [1] 印建朴, 熊源泉. 湿法烟气脱除 NO_x 的研究进展[J]. 能源研究与利用, 2008, (4): 6-9.
- [2] 张银玲, 王中合, 郝鸿云, 等. 湿法脱硝治理氮氧化物的研究现状[J]. 材料开发与应用, 2014, (3): 94-98.
- [3] 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, (1): 1-3.
- [4] 赵毅, 刘凤, 赵音, 等. 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. 化学学报, 2008, 66(15): 1827-1832.
- [5] Zhao Y, Guo T, Chen Z, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO using M/ NaClO_2 complex absorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 42-47.
- [6] Hutson N D, Krzyzyska R, Srivastava R K. Simultaneous removal of SO_2 , NO_x , and Hg from coal flue gas using a NaClO_2 -enhanced wet scrubber [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(16): 5825-5831.
- [7] 孙哲浩, 李宝珍, 赵谋明, 等. 响应面分析法优化荔枝核总黄酮提取工艺的研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(1): 30-32.
- [8] Kontogiannopoulos K N, Patsios S I, Karabelas A J. Tartaric acid recovery from winery lees using cation exchange resin: Optimization by response surface methodology [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 165: 32-41.
- [9] 余飞. 响应面法优化燕麦酶解工艺的研究[J]. 粮食加工, 2016, (2): 34-37.
- [10] 祝方, 李璐玮, 程畅, 等. Box-Behnken 响应面分析法对双阳极电 Fenton 法处理垃圾渗滤液工艺的优化[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1749-1754.
- [11] 栾庆祥, 赵杨, 周欣, 等. 单因素实验结合响应面分析法优化杜仲最佳提取工艺[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(5): 859-865.
- [12] 吕长鑫, 李萌萌, 徐晓明, 等. 响应面分析法优化纤维素酶提取紫苏多糖工艺[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 6-10.
- [13] 余小翠, 刘高峰. 响应面分析法在中药提取和制备工艺中的应用[J]. 中药材, 2010, 33(10): 1651-1655. ■