www.scichina.com

tech.scichina.com



# 液相同时脱硫脱硝实验及反应特性

赵毅\*, 刘凤, 郭天祥, 赵音

华北电力大学环境科学与工程学院、保定 071003

\* E-mail: zhaoyi9515@163.com

收稿日期: 2008-01-18; 接受日期: 2008-08-18

国家高技术研究发展计划("863"计划)(批准号: 2007AA061803)资助项目

摘要 以NaClO<sub>2</sub>溶液为吸收剂,在自行设计小型鼓泡反应器中,进行了烟气同时脱硫脱硝实验研究,确定了最佳条件,获得了理想的同时脱硫脱硝效果. 通过产物分析,提出了基于酸性NaClO<sub>2</sub>溶液的同时脱硫脱硝反应历程. 利用热力学原理对NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝的可能性和限度进行了计算. 同时脱硫脱硝反应动力学实验研究表明,SO<sub>2</sub>和NO的氧化吸收过程都分为区间,即快速反应区和慢速反应区. 位于慢速反应区时,两者皆为 0 级反应. 而位于快速反应区时,SO<sub>2</sub>的反应分级数为 1.4 级,反应速率常数为 1.22 ( $\operatorname{mol·L^{-1}}$ ) $^{-0.4}$ ·s $^{-1}$ ,反应活化能为 66.25 kJ· $\operatorname{mol^{-1}}$ ; NO的反应分级数为 2 级,反应速率常数为 3.15×10<sup>3</sup> ( $\operatorname{mol·L^{-1}}$ ) $^{-1}$ ·s $^{-1}$ ,反应活化能为 42.50 kJ· $\operatorname{mol^{-1}}$ .

**关键词** 亚氯酸钠 同时脱硫脱硝 反应动力学实验

NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>为火电厂排放的主要大气污染物,国内外一般采用分别加装脱硫设备和脱硝设备的方式进行控制,这种方式不但占地面积大,而且投资和运行费用也高.因此研究烟气同时脱硫脱硝新技术、新理论已引起广泛关注,对此,国内外已有较多相关研究[1-5].

由于烟气中的NO占NO<sub>x</sub>的 90%左右,而NO是一种几乎不被水或碱液吸收的惰性气体,使得现有的湿法脱硫工艺难以同时脱硝.为了实现同时脱硫脱硝,近年来,在溶液中添加化学试剂的方法已被国内外学者广泛尝试.

20 世纪 70 年代,国外[6-8]开始了NaClO<sub>2</sub>溶液吸收烟气中污染物的研究.通常的做法是在NaClO<sub>2</sub>溶液中添加酸或者碱共同去除烟气中的NO<sub>X</sub>.从 90 年代开始,人们认为液面物质传递系数对吸收速率有很显著影响.为了气液混合,研究者[9-14]采用多种反应器(填充柱、搅拌釜、喷淋塔和鼓泡柱)进行了NaClO<sub>2</sub>溶液脱硫脱硝研究,均取得了较好的效果.值

得注意的是,前人的研究大多在低温(20~30℃)下进行,而大型燃煤锅炉烟气经除尘后,烟温大约为 120~150 ℃,如果应用该项技术进行脱硫脱硝,需耗用大量动力降低烟气温度. 另外,脱硫脱硝后的净化烟气的低温排放会导致引风机和烟囱的严重腐蚀,不得不利用大量能量进行烟气再热. 根据湿式石灰石-石膏法烟气脱硫工艺条件,其脱硫塔内反应温度一般为 50 ℃左右,我们认为,具有实用意义的NaClO₂溶液同时脱硫脱硝工艺应满足这一温度条件. 因此,前人的研究成果尚缺乏实用价值. 另外很多学者基于NaCl₂在酸性条件下易分解的特点,研究中采用了氧化性相对较弱的碱性溶液,但已有研究表明pH值大于 4 的NaClO₂溶液仍较稳定<sup>[14]</sup>.

与传统的逆向喷淋吸收方式相反, 鼓泡反应装置使吸收剂成为连续相而吸收质成为分散相, 大大降低传质阻力, 消除了临界传质和临界化学反应速率的局限性, 从而促进反应速率加快, 处理能力增大. 同时, 鼓泡反应装置可在一个吸收塔内完成SO<sub>2</sub>/NO<sub>X</sub>

的吸收、氧化、中和、结晶. 鉴于鼓泡反应装置的上述工艺优势,本文在自行设计的小型鼓泡反应器系统上,经对NaClO<sub>2</sub>溶液、反应温度、吸收溶液pH值、烟气流量和烟气含氧量等实验条件的优化,在适宜条件下,脱硫脱硝效率分别达到 100%和 95.2%. 通过产物分析,推断出同时脱硫脱硝反应历程,利用热力学原理对NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝的可能性和限度进行了计算和分析,通过实验研究了反应动力学过程,为工业化研究及应用提供了理论依据和基础数据

# 1 实验

## 1.1 实验装置

实验装置主要由 3 部分组成(见图 1), 分别为烟气模拟系统、反应系统及烟气分析系统. 反应系统为一个高度为 15 cm, 容积为 1 L的小型鼓泡反应器, 反应器底部设取样口, 以抽取水样, 进行产物分析. SO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>由钢瓶取出, 经流量计控制流量, 在一级缓冲瓶中快速稀释, 以防止高浓度的NO被氧化为NO<sub>2</sub>. 从一级缓冲瓶中出来的混合气体, 在二级缓冲瓶中由N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>稀释成实验所需的烟气浓度, 由此形成模拟烟气. 模拟烟气通入鼓泡反应器进行氧化吸收反应. 反应后的烟气经尾气吸收装置吸收后排入大气.

#### 1.2 试剂

实验所用亚氯酸钠为工业纯(NaClO<sub>2</sub>含量 $\geq$  90%), 盐酸和氢氧化钠为分析纯.

### 1.3 实验方法

将由SO<sub>2</sub>、NO和N<sub>2</sub>按一定比例组成的模拟烟气 通入预先装有一定浓度的NaClO。溶液的反应器中, SO<sub>2</sub>和NO在反应器中被NaClO<sub>2</sub>溶液氧化吸收. 模拟 烟气进入反应器前, 经阀门调节使其旁路进入烟气 分析仪(MRU95/3 CD, 德国, SO<sub>2</sub>和NO测量范围均 为 0~4000 ppm, NO<sub>2</sub>测量范围为 0~1000 ppm)测定 反应前烟气浓度. 实验时, 关闭烟气旁路, 反应后 的烟气直接进入烟气分析仪. 由于NaClO,溶液脱硫脱 硝过程中会产生大量的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>。因此伴随着 吸收过程的进行,溶液的pH值会不断下降,NaClO<sub>2</sub> 浓度也会相应降低. 为了确保实验数据的可靠性, 通过作SO<sub>2</sub>和NO吸收穿透曲线,确定2者高吸收稳 定时间段,在该时间段取样,测定反应器出口烟气 浓度,由入口和出口浓度差值计算脱除效率.实验 采用电热水浴恒温锅调节反应温度,通过加入HCI 或NaOH溶液来调节吸收液的初始pH值、利用玻璃 转子流量计控制烟气流量.

脱硫脱硝产物按照如下方法分析.

1) CIO<sup>-</sup>浓度用N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定

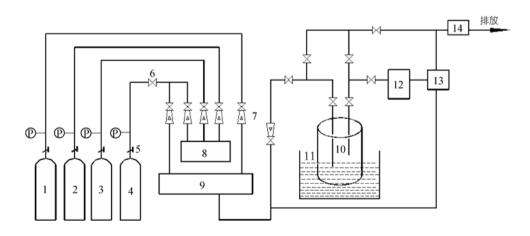


图 1 液相烟气同时脱硫脱硝实验流程图

1-氧气瓶; 2-NO钢瓶; 3-SO<sub>2</sub>钢瓶; 4-氮气瓶; 5-钢瓶减压阀; 6-阀门; 7-转子流量计; 8-一级缓冲瓶; 9-二级缓冲瓶; 10-鼓泡反应器; 11-电热水浴恒温锅; 12-干燥瓶; 13-烟气分析仪; 14-尾气吸收装置

法(GB11898-89)测定.

- 2) Cl⁻, NO₂, NO₃ 和 SO₄²-用离子色谱法<sup>[15]</sup> (973 型离子色谱仪、瑞士万通中国有限公司)测定.
- 3) SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度用碘量法(GB1576-2001)和铬酸钡分光光度法(HJ/T 342-2007)联合测定.

# 2 同时脱硫脱硝实验结果

通过多种同时脱硫脱硝影响因素的实验研究,确定了在小型鼓泡反应器中NaClO<sub>3</sub>脱硫脱硝的最佳实验条件为: 吸收剂浓度为  $0.005~\text{mol·L}^{-1}$ , 反应温度  $50^{\circ}$ C, pH值为 5, 烟气总流量为  $0.042~\text{m}^{3}\cdot\text{h}^{-1}$ , 烟气含氧量为 10%. 实验研究所用  $SO_2$ 的浓度范围为  $1000\sim4000~\text{mg·m}^{-3}$ , NO的浓度范围为  $300\sim1200~\text{mg·m}^{-3}$ .

在最佳实验条件下,反应器入口烟气中 $SO_2$ 和 NO浓度分别为 2011 和 509  $mg \cdot m^{-3}$ 时,进行了 NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝的平行实验,实验结果见表 1.

从表1可以看出,脱硫效率达到100%,脱硝效率最低值为95.2%,最高值为98.4%,平均值达到96.8%.同时,脱硫的样本方差为0,脱硝的样本方差为1.6.充分说明数据的重现性好、精密度高、可靠性强;因此,在本实验确定的最佳条件下,Na-ClO<sub>2</sub>溶液具有很高的同时脱硫脱硝效率.

表 1 同时脱除SO<sub>2</sub>, NO的 5 次平行实验

项目	1	2	3	4	5	平均值	样本 方差S <sup>2</sup>
SO <sub>2</sub> 脱除率/%	100	100	100	100	100	100	0
NO 脱除率/%	96.6	95.8	95.2	98.4	98.2	96.8	1.6

## 3 反应历程

为了揭示NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝的反应机理, 以及评价其脱除产物对环境的影响,在最佳实验条件下,进行了反应产物分析.其中样品 1 为单独脱硝 反应后溶液,NO初始浓度为512 mg·m<sup>-3</sup>,样品 2 为同 时脱硫脱硝反应后溶液,NO和SO<sub>2</sub>的初始浓度分别 为 512 和 2043 mg·m<sup>-3</sup>.产物分析结果见表 2.

表 2 脱硫脱硝产物分析<sup>a)</sup>

产物	$SO_4^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	Cl <sup>-</sup>	ClO-
样品1			40.36	< 0.003	131.85	44.37
样品 2	80.35	0.55	9.00	0.77	120.49	55.69

a) 表 2 中各离子浓度的单位为mg·L-1

由表 2 可以看出,单独脱硝产物中几乎不存在  $NO_2^-$ . 同时脱硫脱硝的产物中  $SO_4^{2-}$  与  $SO_3^{2-}$ , $NO_3^-$  与  $NO_2^-$  的摩尔比分别是 146 和 12,可见脱硫的主要产物为  $SO_4^{2-}$ ,脱硝的主要产物为  $NO_3^-$ .

结合脱除效率实验和反应产物分析结果, 可以 证实在鼓泡反应器内进行了NO和SO2的脱除反应, 并且脱硫脱硝的主要产物分别是 $SO_4^{2-}$ 和 $NO_3^{-}$ ,  $ClO_2^{-}$ 反应后的主要产物为CIT和 CIOT NO是一种很难溶 于水的气体, 因此在短时间 (<1s) 内NO的脱除率能 达到 95%以上, 可能存在一个NO首先被快速氧化为 易溶于水的物质(NO<sub>2</sub>等), 而后再被吸收剂吸收的过 程. 另外从电极电势[16]分析, 可以发现 CIO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>(酸 性)(1.570 V)和 ClO<sub>2</sub>/ClO<sup>-</sup>(酸性)(1.645 V)电对的电 极电势明显高于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(0.93 V), NO<sub>2</sub>/NO (1.07 V), NO<sub>3</sub> /NO(0.96 V), NO<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (0.94 V)等氧化还 原电对的电极电势, ClO2在酸性溶液中的氧化性也 很强,说明NaClO2溶液能将溶于水中的SO2和NO氧 化成它们的最高价态.同时考虑到CIO<sup>-</sup>的不稳定性, 并结合前人的研究结果[6~8], NaClO2溶液脱硫脱硝 的反应历程推测如下.

$$NaClO_2$$
 (aq)+ $HCl$  (aq)  $\rightarrow$   $HClO_2$  (aq)+ $NaCl$  (aq) (1)

$$8HClO_2 (aq) \rightarrow 6ClO_2 (g)+Cl_2 (g)+4H_2O (l)$$
 (2)

$$2\text{NaClO}_2$$
 (aq)+Cl<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$   $2\text{NaCl}$  (aq)+2ClO<sub>2</sub> (g) (3)

$$5\mathrm{SO_2}\;(\mathrm{g}) + 2\mathrm{ClO_2}\;(\mathrm{g}) + 6\mathrm{H_2O}\;(\mathrm{l}) \rightarrow$$

$$5H_2SO_4$$
 (aq)+2HCl (aq) (4)

$$2H_2SO_3$$
 (aq)+NaClO<sub>2</sub> (aq)  $\rightarrow$ 

$$2H_2SO_4 (aq)+NaCl (aq)$$
 (5)

$$4NO(g)+3NaClO_2(aq)+2H_2O(l) \rightarrow$$

$$4HNO_3 (aq) + 3NaCl (aq)$$
 (6)

$$5NO(g)+3ClO_2(g)+4H_2O(l) \rightarrow$$

$$5HNO_3$$
 (aq)+3HCl (aq) (7)

由 ClO<sub>2</sub> /Cl<sup>-</sup>(酸性)(1.599 V)和ClO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>(酸性) (1.511 V)氧化还原电对的电极电势分析可知,ClO<sub>2</sub> /Cl<sup>-</sup>

的电极电势要高于ClO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>,可认为(5)和(6)式是主要反应. 综合以上推测的反应历程,得到酸性条件下NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝的总化学反应方程式如下.

$$4NO (g)+3NaClO2 (aq)+2H2O (l) \rightarrow$$

$$4HNO3 (aq)+3NaCl (aq)$$
 (9)

# 4 热力学计算

利用以上反应(8)和(9)式, 计算了NaClO<sub>2</sub>溶液脱硫脱硝反应的  $\Delta G^{\Theta}$ , 平衡常数  $\Delta K^{\Theta}$ 和  $\Delta H^{\Theta}$ , 结果见表 3.

从计算结果可以看出, 脱硫脱硝反应可较深度的进行, 且为放热反应.

# 5 动力学研究

## 5.1 动力学方程确定

在NaClO<sub>2</sub>同时脱硫脱硝过程中,NaClO<sub>2</sub>的浓度相对SO<sub>2</sub>和NO是过量的,而溶液中的H<sub>2</sub>O可近似认为不变.因此,根据动力学规律<sup>[17]</sup>,(8)和(9)式的反应速率方程可简写成

$$v_{SO_2} = \frac{d c(SO_2)}{dt} = k_1 c^n(SO_2),$$
 (10)

$$v_{\text{NO}} = \frac{\text{d}c(\text{NO})}{\text{d}t} = k_2 c^m(\text{NO}) \cdot \tag{11}$$

由(10)和(11)式可知,只要分别作出 $SO_2$ 和NO随时间的变化曲线,并进行数据处理,便可求得 $SO_2$ 和NO的反应级数及反应速率常数.

阿仑尼乌斯方程表述了温度对反应速率的影响, 如下式所示

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),\tag{12}$$

式中, R为摩尔气体常量, 8.314 J·(mol·k)<sup>-1</sup>; k<sub>0</sub>为 2 个

指前参量; Ea为活化能.

应用时,阿仑尼乌斯方程可变换成多种形式. 对温度 T 微分,可转化为如下方式

$$\frac{\mathrm{d}\ln\left\{k_A\right\}}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \,. \tag{13}$$

若视 $E_a$ 与温度无关,(13)式进行定积分,则有

$$\ln \frac{k_{A,2}}{k_{A,1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} \cdot \frac{1}{T_2} \right).$$
(14)

通过(14)式,求得反应在不同温度条件下的反应速率常数,即可得此反应的活化能.

#### 5.2 SO<sub>2</sub>脱除反应动力学

#### 5.2.1 SO2分级数

实验条件: 温度为 50°C, NaClO<sub>2</sub>浓度为 0.002 mol·L<sup>-1</sup>, 初始pH值为 5, 烟气总流量为 0.042 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, NO的初始浓度为 500 mg·m<sup>-3</sup>, SO<sub>2</sub>初始浓度分别为 550, 1190, 1545, 2030, 3079 mg·m<sup>-3</sup>时, SO<sub>2</sub>的初始浓度对反应速率的影响如图 2 所示.

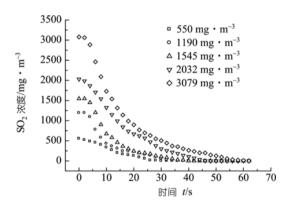


图 2 SO<sub>2</sub>浓度随时间的变化

由图 2 可以看出: 1)反应速率分为 2 个区间,即从初始阶段(4~20 s)时的快速反应区过渡至后期的慢速反应区,脱硫反应速率存在快慢 2 个区间的主要原因为NaClO<sub>2</sub>溶液在酸性环境中发生分解反应,产生ClO<sub>2</sub>和Cl<sub>2</sub>等. 这些分解产物是反应过程中有

表 3 热力学计算结果

项目	ΔH <sup>Θ</sup> (298.15 K) /kJ·mol <sup>-1</sup>	<b>Δ</b> <i>H</i> (323.15 K) /kJ·mol <sup>-1</sup>	ΔK <sup>Θ</sup> (298.15 K)	Δ <i>K</i> (323.15K)	$\Delta G^{\Theta}$ (298.15K) /kJ·mol <sup>-1</sup>	Δ <i>G</i> (323.15 K) /kJ·mol <sup>-1</sup>
$SO_2$	-750.81	-746.94	e <sup>227.16</sup>	$e^{202.41}$	-563.09	-543.83
NO	-924.45	-949.39	$e^{309.33}$	$e^{277.59}$	-766.59	-745.81

效的中间介质<sup>Ⅲ</sup>, SO<sub>2</sub>通过反应溶液时,消耗ClO<sub>2</sub>和Cl<sub>2</sub>,导致反应速率降低; 2)在一定时间内,随着SO<sub>2</sub>初始浓度的增大,SO<sub>2</sub>的脱除效率也相应增大.其原因推测为SO<sub>2</sub>初始浓度的增加,加大了SO<sub>2</sub>在气相中的分压,加速了气液传质,提高了脱除效率.

在快速反应区,  $SO_2$ 浓度随时间的变化如图 3 所示.

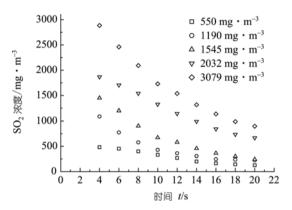


图 3 快速反应区SO<sub>2</sub>浓度随时间的变化

由于SO<sub>2</sub>浓度在反应体系中大约需要 3 s左右才可稳定,故以第 4 s作为反应初始时刻,采用初始浓度法,可以计算出初始时刻的反应速率. SO<sub>2</sub>初始浓度和速率单位作无量纲处理,结果如图 4 所示.

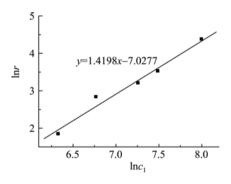


图 4 快速反应区SO<sub>2</sub>分级数

由图 4 可知,在快速反应区 $SO_2$ 的分级数约为 1.4.在慢速反应区,图 2 表明, $SO_2$ 的浓度随时间大致呈线性关系递减,这符合0级反应的特点,即 $SO_2$ 的分级数为0 级.

从以上结果可以得出: 当温度为 50°C时, 在快速反应区, 反应速率表达式为:  $r = k' c_{SO_2}^{-1.4}$ , 经计

算 $k'=1.22 \text{ (mol·L)}^{-0.4} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 5.2.2 反应活化能

实验条件: NaClO<sub>2</sub>浓度为 0.002 mol·L<sup>-1</sup>, pH值 为 5, 气体总流量为 0.042 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, NO初始浓度为 500 mg·m<sup>-3</sup>, SO<sub>2</sub>浓度为 2000 mg·m<sup>-3</sup>, 温度分别为 40, 50, 60, 72℃时,温度对SO<sub>2</sub>反应速率的影响如图 5 所示.

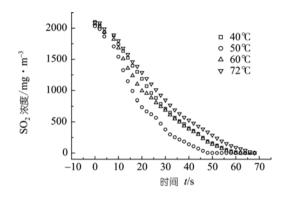


图 5 温度对SO<sub>2</sub>反应速率的影响

由图 5 可看出温度为 50°C时,反应速率最大. 将任意 2 个温度 $T_1$ ,  $T_2$ 下的速率常数 $k_1$ ,  $k_2$ 代入由 Arrhenius方程所推公式(14),即可求出表观活化能 $E_a$ . 经计算在快速反应区,活化能 $E_a$ 为 66.25 kJ· $mol^{-1}$ .

#### 5.3 NO 脱除反应动力学

#### 5.3.1 NO 分级数

实验条件: 温度为 50°C, NaClO<sub>2</sub>浓度为 0.002 mol·L<sup>-1</sup>, 初始pH值为 5, 烟气总流量为 0.042 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, SO<sub>2</sub>的初始浓度为 2000 mg·m<sup>-3</sup>, NO初始浓度分别为 280, 514, 715, 980, 1550 mg·m<sup>-3</sup>时, NO的初始浓度对反应速率的影响如图 6 所示.

由图 6 可以看出: 1)反应速率分为 2 个区间,即从初始阶段(4~20 s)时的快速反应区过渡至后期的慢速反应区,脱硝反应速率存在快慢 2 个区域的原因与脱硫反应相同; 2)在一定时间内,随着 NO 初始浓度的增大, NO 的脱除效率也相对增大.其原因推测为 NO 初始浓度的增加,加大了 NO 在气相中的分压,加速了气液传质,提高了脱除效率.

在快速反应区, NO 浓度随时间的变化如图 7 所

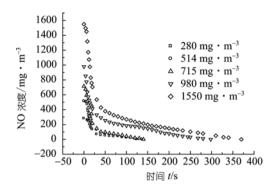


图 6 NO 浓度随时间的变化

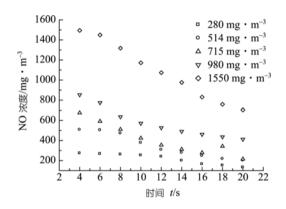


图 7 快速反应区 NO 浓度随时间的变化

示. 与 $SO_2$ 实验同理. NO初始浓度和速率作无量纲, 处理, 结果如图 8 所示.

由图 8 可知,在快速反应区 NO 的分级数约为 2. 在慢速反应区,图 6 表明,NO 的浓度随时间大致呈线性关系递减,这符合 0级反应的特点,即NO 的分级数为 0 级.

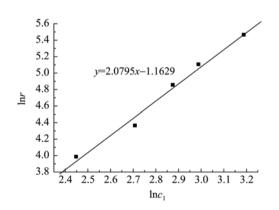


图 8 快速反应区 NO 分级数

从以上结果可以得出: 当温度为 50℃时, 在快速反应区, 反应速率表达式为:  $r = k'c_{NO}^2$ , 经计算得 $k' = 3.15 \times 10^3$  (mol·L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

#### 5.3.2 反应活化能

实验条件: NaClO<sub>2</sub>浓度为 0.002 mol·L<sup>-1</sup>, pH值为 5, 气体总流量为 0.042 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, NO初始浓度为 500 mg·m<sup>-3</sup>, SO<sub>2</sub>浓度为 2000 mg·m<sup>-3</sup>, 温度分别为 40, 50, 60, 72℃时,温度对NO反应速率的影响如图 9 所示.

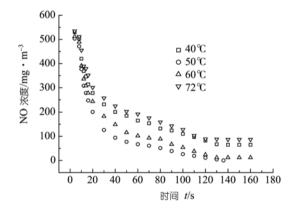


图 9 温度对 NO 反应速率的影响

由图 9 可看出,与温度对SO<sub>2</sub>的影响相似,50℃时,反应速率最大. 由公式(14),经计算在快速反应区, NO的反应活化能 $E_a$ 为 42.50 kJ·mol $^{-1}$ .

# 6 结论

NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝实验表明,在最佳实验条件下,同时脱硫脱硝效率分别达到100%和95%以上,脱硫脱硝的主要产物为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.根据产物分析数据,提出了NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝反应历程,在此基础上,计算了化学反应吉布斯函数和化学反应平衡常数等热力学参数,表明NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝是可行的.

动力学实验结果表明, NaClO<sub>2</sub>同时脱硫脱硝反应分为 2 个区间,即快速反应区和慢速反应区.在快速反应区, SO<sub>2</sub>的分级数为 1.4,反应速率常数为 1.22  $(\text{mol·L}^{-1})^{-0.4} \cdot \text{s}^{-1}$ ,反应活化能为 66.25 kJ·mol<sup>-1</sup>; NO的分级数为 2,反应速率常数为 3.15  $\times$   $10^3$   $(\text{mol·L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,反应活化能为 42.50 kJ·mol<sup>-1</sup>. 在慢

速反应区, NO和SO<sub>2</sub>的分级数均为0级.

温度对反应速率影响的结果表明,在本实验所 选温度范围内,温度升高,基本上有利于反应向正 向进行.在温度达到 50℃以后,随着温度的升高, 反应速率有所下降.上述现象说明温度对脱硫脱硝 反应有正负 2 方面影响,首先,温度升高可提高反 应速率,但热力学分析表明,脱硫脱硝反应均为放热反应,温度升高则抑制了反应的进行,另外,随着温度的升高,NaClO<sub>2</sub>容易分解为其他氧化物种. 因此NaClO<sub>2</sub>溶液脱硫脱硝存在一个最佳温度,根据NaClO<sub>2</sub>溶液同时脱硫脱硝实验,最佳反应温度为50℃.

## 参考文献.

- 1 赵毅、徐佩瑶、孙小军、等. 烟气循环流化床同时脱硫脱硝试验及机理研究. 中国科学 B 辑: 化学、2006、36(5): 439—448
- Zhao Y S, Xiao J, Fang H. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas using "Oxygen-enriched" highly reactive absorbent. Environ Eng Sci, 2007, 24(3): 360—370
- 3 赵毅, 马双忱, 黄建军, 等. 烟气循环流化床同时脱硫脱氮试验研究. 中国电机工程学报, 2005, 25(2): 120—124
- 4 Abboun N E, Chaaban F B, Tabanji W E. Economic evaluation of alternatives to reduce emissions from power plants. Intern J Environ Studies, 2000, 57(2): 225—238[DOI]
- 5 Takuya T, Tanaka H. Dry process desulfurization and denitrification system for sinter machines. Sumitomo Jukikai Giho, 2001, 146: 39—40
- 6 Sada E, Kumazawa H, Kudo I, et al. Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO<sub>2</sub> and NaOH. Chem Eng Sci, 1978, 33(1): 315—318[DOI]
- Sada E, Kumazawa H, Yamanaka Y, et al. Kinetics of absorption of sulfur dioxide and Nitric oxide in aqueous mixed solution of sodium chlorite and sodium Hydroxide. J Chem Eng Jpn, 1978, 11(4): 276—282[DOI]
- 8 Sada E, Kumazawa H, Kudo I, et al. Absorption of lean NO<sub>x</sub> in aqueous solutions of NaClO<sub>2</sub> and NaOH. I&EC Process Des Dev, 1979, 18(2): 275—278[DOI]
- 9 Chan K F. Experimental Investigation and Computer Simulation of NO<sub>X</sub> and SO<sub>X</sub> Absorption in a Continuous-flow Packed Column. Dissertation of Doctoral Degree. Canada: University of Windor, 1991
- Yang C L, Shaw H. Perlmutter H D. Absorption of NO promoted by strong oxidizing agents:1. Inorganic oxychlorites in titric acid. Chem Eng Commun, 1996, 143(1): 23—38[DOI]
- 11 Yang C L, Shaw H. Aqueous absorption of NO<sub>X</sub> induced by sodium chlorite oxidation in the presence of sulfur dioxide. Environ Prog, 1998, 17(2): 80—85[DOI]
- Hsu H W, Lee C T, Chou K S. Absorption of NO by NaClO<sub>2</sub> solution: Performance characteristics. Chem Eng Commun, 1998, 170(1): 67—81[DOI]
- 13 Brogren C, Karlsson H T, Bjerle I. Absorption of NO in an aqueous solution of NaClO<sub>2</sub>. Chem Eng Tech, 1998, 21(1): 61—70[DOI]
- Yusuf G, Adewuyi, He X D, et al. Simultaneous absorption and oxidation of NO and SO<sub>2</sub> by aqueous solutions of sodium chlorite. Chem Eng Comm, 1999, 174(1): 21—51[DOI]
- 15 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 309—311
- 16 吴维昌, 冯洪清, 吴开治. 标准电极电位数据手册. 北京: 科学出版社, 1991. 65
- 17 肖衍繁, 李文斌. 物理化学. 天津: 天津大学出版社, 2005. 364—422