

• 研究论文 •

亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究

赵毅* 刘凤 赵音 郭天祥

(华北电力大学环境科学与工程学院 保定 071003)

摘要 在自行设计的小型鼓泡反应器中,以亚氯酸钠溶液作为吸收剂,进行了模拟烟气同时脱硫脱硝实验研究,得到反应的最佳实验条件以及在此条件下同时脱硫脱硝效率.分析了反应产物,推导出了亚氯酸钠溶液与硫氧化物、氮氧化物的反应历程以及总化学反应方程式.利用热力学原理计算出亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的摩尔反应吉布斯函数、摩尔反应焓变、化学反应平衡常数以及化学反应达到平衡时 SO_2 和 NO 的分压力.结果表明:亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝是可行的,且可以几乎 100% 的脱除烟气中的 SO_2 和 NO .

关键词 亚氯酸钠; 氧化吸收; 脱硫脱硝; 热力学

Thermodynamical Studies on Simultaneous Desulfurization and Denitrification by NaClO_2 Solution

ZHAO, Yi* LIU, Feng ZHAO, Yin GUO, Tian-Xiang

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003)

Abstract Simultaneous removal of NO and SO_2 from simulated flue gas was achieved in a self-designed bubble-reactor using acid NaClO_2 solution. Optimal condition and its corresponding removal efficiencies of NO and SO_2 were obtained, and the reaction products were also analyzed. Based on the reaction products, reaction mechanism and total chemical reaction equations for simultaneous desulfurization and denitrification using acid sodium chlorite solution were deduced. Molar reaction enthalpy, molar formation Gibbs function, partial pressure of NO and SO_2 and constant of reaction rate were calculated by thermodynamic methods. The calculation results show that the simultaneous desulfurization and denitrification are available, and the removal efficiencies are 100% nearly.

Keywords sodium chlorite; oxidation absorption; desulfurization and denitrification; thermodynamic calculation

煤燃烧排放的 SO_2 和 NO_x 是酸雨的前体物,而 NO_x 还是光化学烟雾的前体物质,可形成严重的大气污染,目前烟气脱硫一般采用湿式石灰石石膏工艺,脱硝采用选择性催化还原或选择性非催化还原方法,这种传统的分别脱硫脱硝技术存在设备投资和运行费用高,占地面积大等不足,因此,烟气同时脱硫脱硝技术的开发成为了目前大气污染控制领域中的研究热点.

亚氯酸钠溶液用于脱硫及脱硝的研究始于 20 世纪

70 年代. 在反应温度为 25 °C 条件下, Teramoto 等^[1]在半间歇搅拌釜中进行了 $\text{NaClO}_2/\text{NaOH}$ 溶液吸收 NO 的动力学研究; Sada 等^[2-4]利用平板式气液界面的搅拌釜详细研究了 NaClO_2 溶液浓度、pH 及气相中 NO 浓度对反应速率的影响; Hsu 等^[5]在温度为 30 °C 时,实验研究了 NaClO_2 溶液吸收低浓度 NO 的动力学过程,得到 NO 和 NaClO_2 的反应级数分别为 2 和 1, 反应速率常数为 $6.55 \times 10^8 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot \text{s}^{-1}$. NO 的氧化和脱除效率分别达

* E-mail: zhaoyi9515@163.com

Received June 23, 2007; revised November 13, 2007; accepted April 3, 2008.

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No. 2007AA061803)资助项目.

到了 98.8% 和 61.5%; Brogren 等^[6]研究了 20 °C 下, 填料柱内 NaClO_2 溶液吸收 NO 的动力学, NO 和 NO_2 的最高脱除效率分别为 84% 和 77%; Chan 等^[7]利用填料柱在室温和接近 1 个大气压的条件下, 进行了 NO_x 和 SO_2 的吸收实验, NO 脱除效率可达到 80%; Adewuyi 等^[8]在室温 (26.7 °C) 条件下, 利用鼓泡柱反应器进行了 NaClO_2 溶液同时脱硫脱硝的实验研究; Chien 等^[9]利用半工业实验喷淋塔确定了低温条件下 (26.5 °C) 酸性亚氯酸钠溶液脱硝条件。

上述研究表明, NaClO_2 溶液脱硫或脱硝均在低温 (20~30 °C) 进行, 而锅炉烟气尤其电站锅炉烟气经除尘器后, 烟温大约为 120 °C, 如果实现工业化应用, 需耗用大量动力降低烟气温度以满足反应温度条件. 烟气脱硫脱硝后, 考虑低温烟气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 °C 左右, 我们认为, 具有实用意义的 NaClO_2 溶液同时脱硫脱硝工艺应满足这一条件. 国外研究虽然在低温下获得较好的脱除效率, 但由于脱除反应为气-液过程, 在此温度下会大大降低脱除效率. 因此, 前人的研究成果不具有实用意义. 另外国内外学者对亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究未见报道, 由于缺少亚氯酸钠与 SO_2 和 NO 反应的热力学参数, 在解决如何提高脱除效率等方面缺少理论指导。

本文针对燃煤锅炉实际工况条件, 注意到鼓泡反应装置可在一个吸收塔内完成 SO_2/NO_x 的吸收、氧化、中和、结晶和除尘的工艺优势, 在自行设计的小型鼓泡反应器系统上, 经对 NaClO_2 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, 在适宜温度 (50 °C) 条件下, 同时脱硫脱硝效率分别达到 100% 和 95.2%, 取得了具有实用价值的研究成果. 同时, 利用热力学原理对亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的可能性和限度进行了计算和分析, 为深入研究亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝技术提供了理论依据。

1 实验

1.1 实验装置与流程

实验装置主要由三部分组成 (见图 1), 分别为烟气模拟系统、反应系统及烟气分析系统. 反应器为一个高度为 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_2 , NO, N_2 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_2 . 从一级缓冲瓶中出来的混合气体, 在二级缓冲瓶中由 N_2 和 O_2 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。

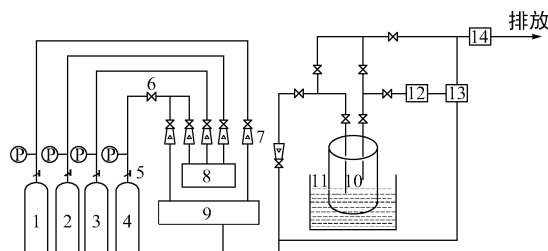


图 1 同时脱硫脱硝实验装置

1, 氧气瓶; 2, NO 钢瓶; 3, SO_2 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

Figure 1 Experimental apparatus of simultaneous removal of SO_2 and NO

1, O_2 cylinder; 2, NO cylinder; 3, SO_2 cylinder; 4, N_2 cylinder; 5, pressure-reducing valve; 6, valve; 7, rotameter; 8, primary buffer bottle; 9, secondary buffer bottle; 10, bubbling reactor; 11, electrical water-bathing attenuator; 12, desiccator; 13, gas analysis meter; 14, tail gas absorber

1.2 实验方法

将配制好的模拟烟气通入预先装有一定浓度的 NaClO_2 溶液的反应器中, SO_2 和 NO 在反应器中被 NaClO_2 溶液氧化吸收. 模拟烟气进入反应器前, 由阀门调节使其经旁路进入烟气分析仪 (MRU95/3CD 烟气分析仪, 德国), 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_2 溶液脱硫脱硝过程中会产生大量的硫酸和硝酸, 因此随着吸收反应的进行, 溶液的 pH 值不断下降, NaClO_2 浓度也将相应降低. 为了确保实验数据的可靠性, 首先作 SO_2 和 NO 吸收穿透曲线, 确定 SO_2 和 NO 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. 实验采用恒温水浴加热的方法来模拟实际反应温度, 通过加入盐酸或氢氧化钠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) ClO^- 浓度用 N,N' -二乙基-1,4-苯二胺滴定法 (GB11898-89) 测定; (2) Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 用离子色谱法^[10] (973 型离子色谱仪, 瑞士万通中国有限公司) 测定; (3) SO_3^{2-} 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 结果与讨论

2.1 同时脱硫脱硝实验结果

为了确定最佳反应条件, 进行了影响同时脱硫脱硝多种因素的实验研究, 结果如图 2~6 所示. 根据实验结

果, 确定了在鼓泡反应器中亚氯酸钠脱硫脱硝的最佳实验条件为: 吸收剂浓度为 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 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%. SO_2 的浓度范围为 $1000\sim 4000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NO 的浓度范围 $300\sim 1200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

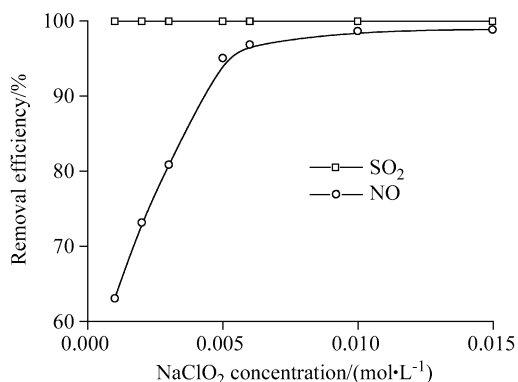


图2 NaClO_2 浓度对 SO_2 和 NO 脱除效率的影响

Figure 2 Effect of NaClO_2 concentration on removal efficiencies of SO_2 and NO

t : $50 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 5; total flow rate: $0.042 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; oxygen content: 10%; SO_2 concentration: $2050 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; NO concentration: $506 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

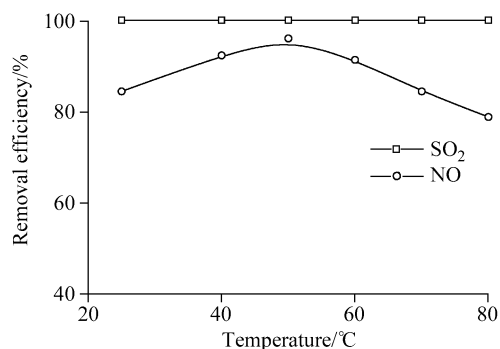


图3 温度对 SO_2 和 NO 脱除效率的影响

Figure 3 Effect of reaction temperature on removal efficiencies of SO_2 and NO

NaClO_2 concentration: $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 5; total flow rate: $0.042 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; oxygen content: 10%; SO_2 concentration: $2025 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; NO concentration: $512 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

SO_2 和 NO 浓度对脱除效率影响的实验结果表明, 烟气中 SO_2 和 NO 浓度变化对 SO_2 和 NO 的脱除效率没有明显的影响, 在 SO_2 浓度为 $1000\sim 4000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NO 浓度为 $300\sim 1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的范围内, 脱硫脱硝效率分别保持在 100% 和 95% 以上. 充分说明了本方法能适用于各种浓度的烟气, 对煤种适应性强.

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 $509 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 进行了 NaClO_2 溶液同时脱硫脱硝的平行实验, 实验结果见表 1.

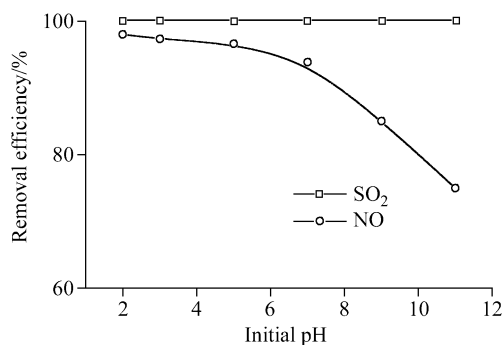


图4 初始 pH 值对 SO_2 和 NO 脱除效率的影响

Figure 4 Effect of initial pH on removal efficiencies of SO_2 and NO

NaClO_2 concentration: $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; t : $50 \text{ }^\circ\text{C}$; total flow rate: $0.042 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; oxygen content: 10%; SO_2 concentration: $2032 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; NO concentration: $492 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

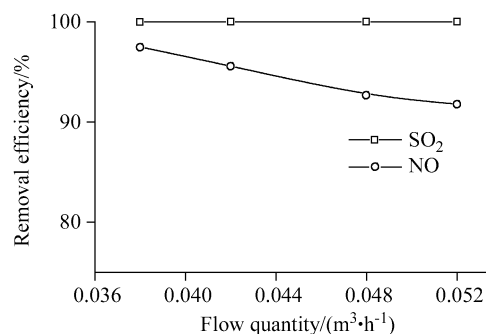


图5 烟气流量对 SO_2 和 NO 脱除效率的影响

Figure 5 Effect of total flow on removal efficiencies of SO_2 and NO

NaClO_2 concentration: $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; t : $50 \text{ }^\circ\text{C}$; oxygen content: 10%; SO_2 concentration: $1996 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; NO concentration: $522 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

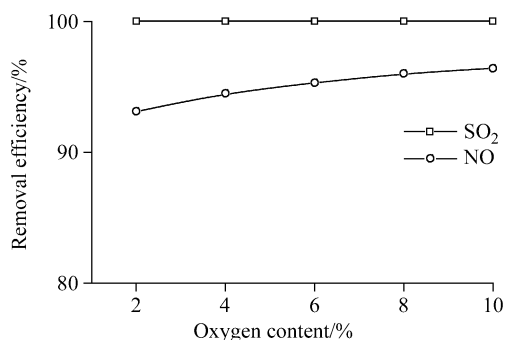


图6 烟气含氧量对 SO_2 和 NO 脱除效率的影响

Figure 6 Effect of oxygen content on removal efficiencies of SO_2 and NO

NaClO_2 concentration: $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; t : $50 \text{ }^\circ\text{C}$; total flow rate: $0.042 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; SO_2 concentration: $2009 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; NO concentration: $538 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

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

表1 同时脱硫脱硝的5次平行实验

Table 1 Five replicate experiments of simultaneous desulfurization and denitrification

	1	2	3	4	5	Average	S^2
SO ₂ removal rate/%	100	100	100	100	100	100	0
NO removal rate/%	96.6	95.8	95.2	98.4	98.2	96.8	1.6

时, 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实验条件下, NaClO₂ 溶液具有很高的同时脱硫脱硝效率.

2.2 反应历程

为了揭示 NaClO₂ 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⁻³, 样品 2 为同时脱硫脱硝反应后溶液, NO 和 SO₂ 的初始浓度分别为 512 和 2043 mg·m⁻³. 产物分析结果见表 2.

表2 脱硫脱硝产物分析^a

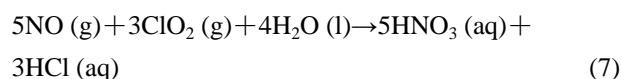
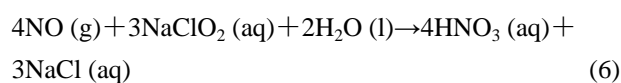
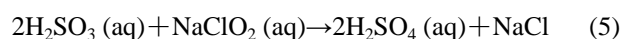
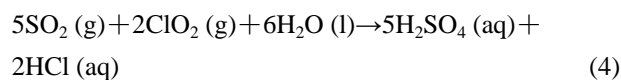
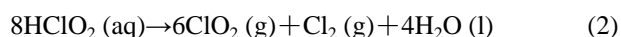
Table 2 Analysis of desulfurization and denitrification products

Product	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	ClO ⁻
Sample 1	—	—	40.36	<0.003	131.85	44.37
Sample 2	80.35	0.55	9.00	0.77	120.49	55.69

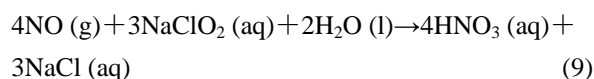
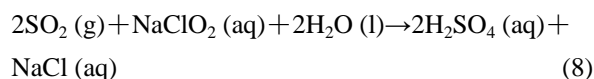
^a 表 2 中各离子浓度的单位为 mg·L⁻¹.

由表 2 可以看出, 单独脱硝产物中几乎不存在 NO₂⁻. 同时脱硫脱硝的产物中 SO₄²⁻ 与 SO₃²⁻, NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的物质的量比分别是 146 和 12, 可见脱硫的主要产物为 SO₄²⁻, 脱硝的主要产物为 NO₃⁻.

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 的脱除实验, 并且脱硫脱硝的主要产物分别是 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻, ClO₂ 反应后的主要产物为 Cl⁻ 和 ClO⁻. NO 是一种很难溶于水的气体, 因此在短时间($t < 1$ s)内 NO 的脱除率能达到 95% 以上, 可能存在 NO 首先被快速氧化为易溶于水的物质(NO₂ 等), 而后再被吸收剂吸收的过程. 另外从电极电势^[11]分析可以发现, ClO₂⁻/Cl⁻(酸性, 1.599 V)和 ClO₂/Cl⁻(酸性, 1.511 V)电对的电极电势明显高于 SO₄²⁻/H₂SO₃ (0.172 V), NO₂/NO (1.049 V), NO₃⁻/NO (0.957 V), NO₃⁻/NO₂⁻ (0.835 V)等氧化还原电对的电极电势. 同时从式(1)~(3)可以看到, ClO⁻在酸性环境中易分解生成 ClO₂, 氧化 NO 和 SO₂^[7], 因此 NaClO₂ 溶液脱硫脱硝的反应历程推测如下:



由 ClO₂⁻/Cl⁻(酸性, 1.599 V)和 ClO₂/Cl⁻(酸性, 1.511 V)氧化还原电对的电极电势分析可知, ClO₂⁻/Cl⁻的电极电势要高于 ClO₂/Cl⁻, 可认为式(5)和(6)是主要反应. 综合以上推测的反应历程, 并结合前人的研究结果, 得到酸性条件下亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的总化学反应方程式如下:



2.3 热力学分析

2.3.1 化学反应焓变计算

等压变温的化学反应的标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及一定温度下的焓变 $\Delta_r H_m(T)$ 可以通过如下公式求得, 各种物质的标准生成焓及等压热容见表 3^[12], 鉴于目前没有 NaClO₂ 的等压热容数据, 因此用相近的物质 NaClO₄ 代替.

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \gamma_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta) \quad (10)$$

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m^\ominus + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta_r c_{p,m} dT \quad (11)$$

对于式(8)来说, 代入式(10)和(11), $\Delta_r H_m^\ominus = -750.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 当温度为亚氯酸钠溶液脱硫脱硝的最佳实验温度, 即 T 为 323.15 K 时, $\Delta_r H_m(323.15 \text{ K}) = -746.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

同理对于式(9)来说, $\Delta_r H_m^\ominus = -924.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m(323.15 \text{ K}) = -949.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

由计算所得的各个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m(323.15 \text{ K})$ 均小于 0, 可以判断反应均为放热反应, 从热力学角度看单纯升高温度对产物生成不利.

2.3.2 化学反应吉布斯函数计算

化学反应标准吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m(T)$ 可通过如下方程式计算, 反应各物质标准生成吉布斯函数及标准熵的数值见表 3.

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \gamma_B \Delta_f G_m^\ominus(B, \beta) \quad (12)$$

表3 物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵及热容

Table 3 Standard formation enthalpy, standard formation Gibbs function, standard entropy and calorific capacity

	$\Delta H_f^\circ /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ /(\text{J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_p^\circ /(\text{J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
NaCl (aq)	-407.27	-393.17	115.5	-90.0
SO ₂ (g)	-296.81	-300.13	248.223	39.88
H ₂ SO ₄ (aq)	-909.27	-744.63	20.1	293
NaClO ₂ (aq)	-306.7	-244.8	160.3	—
NO (g)	91.29	87.60	210.76	29.85
H ₂ O (l)	-285.830	-237.14	69.95	75.35
NaClO ₄ (cr)	-383.3	-254.9	142.3	111.3
HNO ₃ (aq)	-207.36	-111.34	146.4	-86.6

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m^\circ(T) - T \Delta_r S_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(T) - T \Delta_r S_m^\circ(298.15 \text{ K}) - T \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \quad (13)$$

对于式(8), 代入式(12)和(13)得: $\Delta_r G_m^\circ = -563.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 当温度为亚氯酸钠溶液脱硫脱硝的最佳实验温度, 即 T 为 323.15 K 时, 得: $\Delta_r G_m(323.15 \text{ K}) = -543.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

同理, 对于式(9)来说, $\Delta_r G_m^\circ = -766.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m(323.15 \text{ K}) = -745.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

从以上所得结果可以看出亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 $\Delta_r G_m(323.15 \text{ K})$ 均远远小于 $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[13], 所以反应均可以进行, 且限度很深.

2.3.3 化学反应平衡常数计算

通过化学反应摩尔吉布斯函数来计算化学反应平衡常数:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (14)$$

分别把得到的 ΔG° 代入式(14), 得: 对于式(8)来说, 标准状态下 $K_1^\circ = e^{227.16}$, 当 T 为 323.15 K 时 $K_2 = e^{202.41}$; 对于式(9)来说, 标准状态下 $K_1^\circ = e^{309.33}$, 当 T 为 323.15 K 时 $K_2 = e^{277.59}$.

对于以上各个反应来说, 所得的化学平衡常数都非常大, 由此可得反应可以正向进行, 并且反应进行得比

较完全.

2.3.4 不同温度条件下 p_{SO_2} , p_{NO} 分压计算

不同温度条件下 p_{SO_2} , p_{NO} 分压可通过式(15)计算

$$\Delta G^\circ + RT \ln(J_p) = 0 \quad (15)$$

$$J_p = \frac{p_C}{p_a} \quad (16)$$

式中 p_C 为反应生成物分压, p_a 为反应物分压.

对于式(8)和(9), 代入式(15)得:

$$\ln p_{\text{SO}_2} = -\frac{33863.96}{T} \quad (17)$$

$$\ln p_{\text{NO}} = -\frac{23051.18}{T} \quad (18)$$

取不同的温度代入式(17)和式(18), 分别计算出不同反应温度条件下平衡态 SO₂ 和 NO 的分压, 计算结果见表 4 和 5.

由表 4 和表 5 可知, 在 290~390 K 之间, 吸收反应达到平衡时, 在上述状况下 SO₂ 和 NO 的分压随着温度的升高而增大. 从热力学角度看反应温度升高不利于脱硫脱硝反应的进行, 但在脱除实验研究中发现, 当温度低于 323 K (50 °C) 时, 脱硝效率随着温度的升高而增大, 323 K 时达到最大, 此后脱硝效率随着温度的上升而降

表4 不同反应温度条件下 SO₂ 平衡态分压Table 4 SO₂ equilibrium partial pressure at different reaction temperature

T/K	290	310	330	350	370	390
$p_{\text{SO}_2}/\text{MPa}$	5.17×10^{-50}	2.76×10^{-47}	3.69×10^{-44}	1.05×10^{-42}	5.60×10^{-39}	5.13×10^{-37}

表5 不同反应温度条件下 NO 平衡态分压

Table 5 NO equilibrium partial pressure at different reaction temperature

T/K	290	310	330	350	370	390
p_{NO}/MPa	3.32×10^{-34}	1.97×10^{-32}	2.17×10^{-30}	4.01×10^{-28}	1.13×10^{-27}	4.67×10^{-25}

低. 表明了对于 NO 的氧化反应存在着最佳的反应温度问题. 这可能由于亚氯酸钠溶液脱硫脱硝是一个比较复杂的反应, 存在一系列中间过程.

3 结论

利用亚氯酸钠溶液实现了烟气同时脱硫脱硝, 亚氯酸钠初始浓度、烟气在吸收溶液中的停留时间、溶液的 pH 值、SO₂ 和 NO 浓度等影响脱硫脱硝效率, 在最佳实验条件下, 脱硫脱硝效率分别达到 100% 和 95% 以上.

根据脱硫脱硝产物分析数据, 提出了亚氯酸钠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, 结果表明, 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝是热力学可行的.

References

- 1 Teramoto, M.; Ikeda, M.; Teranishi, H. *Jpn. Chem. Eng.* **1976**, *2*, 637.
- 2 Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I.; Tondo, T. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33*, 315.
- 3 Sada, E.; Kumazawa, H.; Yamanaka, Y.; Tondo, T. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1978**, *11*, 276.
- 4 Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I.; Tondo, T. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1979**, *18*, 275.
- 5 Hsu, H. W.; Lee, C. T.; Chou, K. S. *Chem. Eng. Commun.* **1998**, *170*, 67.
- 6 Brogren, C.; Karlsson, H. T.; Bjerle, I. *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 61.
- 7 Chan, K. F. *Ph.D. Dissertation*, Department of Chemical Engineering, University of Windsor, Ont., Canada, **1991**.
- 8 Adewuyi, Y. G.; He, X.-G.; Shaw, H.; Lolertihop, W. *Chem. Eng. Commun.* **1999**, *174*, 21.
- 9 Chien, T.-W.; Chu, H.; Hsueh, H.-T. *J. Environ. Sci. Health* **2001**, *A36*(4), 403.
- 10 State Environmental Protection Administration of China, *Monitoring and Analysis Methods for Water and Wastewater*, 4th ed., China Environmental Science Press, Beijing, **2002**, pp. 309~311 (in Chinese).
(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, 中国环境科学出版社, 北京, **2002**, pp. 309~311.)
- 11 Wu, W.-C.; Feng, H.-Q.; Wu, K.-Z. *Handbook of Standard Electrode Potential Data*, Science Press, Beijing, **1991**, pp. 64~67 (in Chinese).
(吴维昌, 冯洪清, 吴开治, 标准电极电位数据手册, 科学出版社, 北京, **1991**, pp. 64~67.)
- 12 Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 2th ed., Science Press, Beijing, **2003**, pp. 6.90~6.166 (in Chinese).
(迪安, J. A., 兰氏化学手册, 第二版, 科学出版社, 北京, **2003**, pp. 6.90~6.166.)
- 13 Li, D.-Z. *Chemical Thermodynamics Basament*, Beijing Normal University Press, Beijing, **1982**, pp. 198~200 (in Chinese).
(李大珍, 化学热力学基础, 北京师范大学出版社, 北京, **1982**, pp. 198~200.)

(A0706231 LI, L. T.; ZHENG, G. C.)