

大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201709009 中图分类号 X701 文献标识码 A

叶智, 吴晓琴, 汪定奇. 草酸铁光催化协同络合铁脱硝剂再生过程 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1683-1690.

YE Zhi, WU Xiaoqin, WANG Dingqi. Regeneration process of complexing iron denitration agent synergized with iron oxalate photocatalysis [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1683-1690.

# 草酸铁光催化协同络合铁脱硝剂再生过程

叶智, 吴晓琴\*, 汪定奇

武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型碳材料湖北省重点实验室, 武汉 430081

第一作者: 叶智 (1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 烟气脱硫脱硝。E-mail: 2276826016@qq.com

\* 通信作者, E-mail: wuxiaoqin@wust.edu.cn

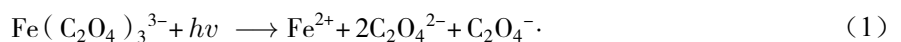
**摘要** 基于  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的光化学性质, 研究了  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  光催化协同络合铁脱硝剂再生的实验过程。实验考察了在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  和  $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$  浓度为  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以及  $\text{NO}$  进口浓度为  $530\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的模拟烟气脱硝系统中, 光催化再生模式、初始 pH、 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  浓度及组成、氧气浓度对再生过程的影响。结果表明:  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  分开加入和分步光照是适合于本体系的反应方式; 草酸钠与硫酸亚铁的最佳浓度比为 3, 浓度分别为  $0.06$  和  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸收液初始 pH 为 5.3, 有氧参与条件下, 实现了络合剂有效再生, 再生吸收液脱硝率最高可恢复到 60% 左右; 氧在再生过程中表现出正协同效应。通过牺牲光敏性的草酸铁配体再生脱硝络合剂, 建立了一种温和的光助低温湿式氨法同步脱硫脱硝过程。

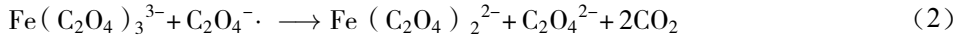
**关键词**  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ; 光催化; 再生;  $\text{NO}$ ; 自由基

《2016年国民经济和社会发展统计公报》<sup>[1]</sup>表明,我国2016年能源消费总量43.6亿t标准煤,其中煤炭消费量占62%。我国制定了《大气污染防治行动计划》、《火力发电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011)等多项规定以控制大气污染<sup>[2]</sup>,其中 $\text{NO}_x$ 治理是大气污染治理的热点问题之一。目前,以火电厂为代表的大中型燃煤锅炉烟气污染物分级治理模式,虽可实现大中型电厂烟气的超低排放,但存在占地面积大、运行成本高、烟气系统稳定性低等缺点<sup>[3-6]</sup>,尚难以应用于多工业领域烟气治理,因此,开发能同时实现脱硫与脱硝的多污染物协同治理技术已成为必然趋势<sup>[7-8]</sup>。

$\text{NO}$ 是工业烟气中 $\text{NO}_x$ 的主要组分,是一种难溶于水的气体组分,也是 $\text{NO}_x$ 治理的难点之一,因此,要实现 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 协同治理, $\text{NO}$ 高效去除是关键。湿式氨法脱硫是有效的烟气脱硫方法之一,特点是脱硫效率高,反应速率快,副产品有一定市场价值,同时还有20%左右的脱硝率。在此基础上,研究者<sup>[9]</sup>利用 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ 对 $\text{NO}$ 的高选择性,复配 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ 体系具备了同时脱硫脱硝的应用潜力,但液相 $\text{NO}_x$ 的转化以及脱硝剂 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ 的再生问题成了制约该技术应用的最大障碍<sup>[10]</sup>。

根据烟气脱硫脱硝系统的特点以及前期研究结果<sup>[11]</sup>表明,液相氧化 $\text{NO}_x$ 同时还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 可实现液相 $\text{NO}_x$ 的转化以及脱硝剂 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ 的再生。光催化氧化技术是液相污染物处理的有效方法之一,目前也逐渐应用于烟气脱硫脱硝领域<sup>[12-15]</sup>。 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 是应用于光催化反应的一类环境光催化剂,在光催化下发生“富氧化点”的类Fenton反应,生成强氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$ ,进而氧化 $\text{NO}_x$ ,同时伴随着 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原反应,其光催化反应过程<sup>[16-17]</sup>由反应式(1)~(5)表示。





基于这一过程的机理可建立 NO 液相氧化同时还原 Fe(III) 路径, 进而实现基于湿式氨法的联合脱硫脱硝并建立脱硝剂再生的循环过程。因此, 本研究以氨水-Fe(II)EDTA-Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的 3 组分体系联合脱硫脱硝和脱硝剂再生过程耦合为研究对象, 重点探索 NO 液相氧化耦合 Fe(III) 还原的过程, 为实现高效的湿法烟气多污染物联合控制提供研究基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: EDTA-2Na (质量分数 ≥99.0%, 国药集团化学试剂有限公司); FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (国药集团化学试剂有限公司); 草酸钠 (AR, 国药集团化学试剂有限公司); NO (体积分数为 10%, 高纯 N<sub>2</sub> 和 NO 的混合气体, 武汉钢铁集团氧气有限责任公司); N<sub>2</sub> (体积分数 ≥99.9%, 武汉市天天氧气有限责任公司); O<sub>2</sub> (体积分数 ≥99.9%, 武汉市天天氧气有限责任公司)。

仪器: pHS-25 酸度计 (上海雷磁仪器厂); CS200 质量流量计 (北京七星华创有限公司); KM-950 烟气分析仪 (武汉集思仪器有限公司); 175 W 紫外线高压汞灯 (波长为 365 nm, 上海数特源实业有限公司)。

### 1.2 实验装置及流程

本研究实验装置由吸收和再生 2 部分组成。吸收实验在 250 mL 的鼓泡圆底烧瓶中进行, 见图 1, 光催化再生装置如图 2 所示。实验中将 NO 和 N<sub>2</sub> 按比例混合后通入鼓泡反应器反应, 待吸收液脱硝率降至 20% 左右, 取出脱硝富液置于光催化装置中进行再生反应 60 min; 再生后的吸收液重新转入鼓泡反应器中进行吸收反应。混合气中 N<sub>2</sub> 流量为 1 L·min<sup>-1</sup>, NO 进口浓度约为 530 mg·m<sup>-3</sup>, 体系温度为 50 °C, 吸收液体积为 250 mL, 吸收液初始 pH 由稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 调节, Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 由 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 按比例配制, 模拟烟气进出口 NO 浓度由 KM-950 烟气分析仪检测。

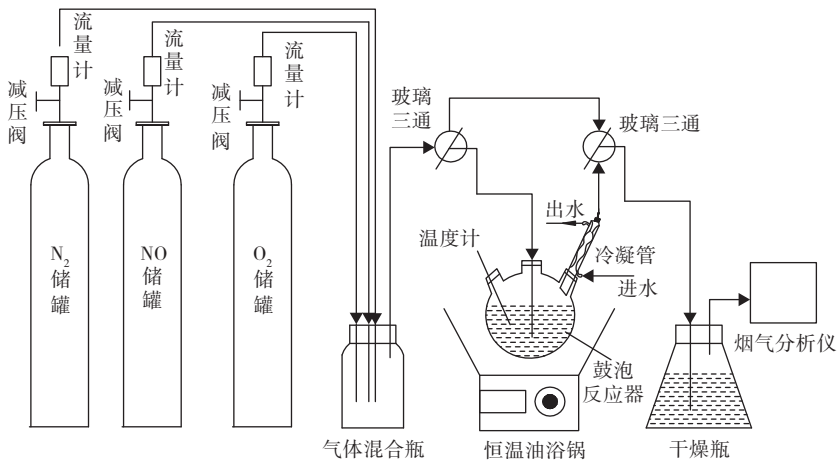


图 1 鼓泡反应器吸收 NO 实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart of NO absorption in bubble reactor

### 1.3 实验过程

实验主要考察了光照方式、草酸铁加入方式、吸收液初始 pH、草酸铁浓度及组成和氧气浓度对再生过程的影响。

#### 1.3.1 光照方式的选择

本研究的光照方式采用了同步光照和分步光照: 同步光照是将 Fe(II) EDTA 和  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  组成混合吸收液于鼓泡反应器中进行脱硝实验, 待吸收液脱硝率降至 20% 左右, 将光源直接置于鼓泡反应器上方, 进行光催化再生反应, 再生和吸收过程同步进行; 分步光照是将 Fe(II) EDTA 和  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  组成混合吸收液于鼓泡反应器中进行脱硝实验, 待吸收液脱硝率降至 20% 左右后, 取出脱硝富液并置于光催化装置中反应 60 min, 再生结束后重新转入鼓泡反应器吸收 NO。

#### 1.3.2 草酸铁加入方式的选择

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  加入方式有同时和分步 2 种: 同时加入方式指在鼓泡反应器中将  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  配入 Fe(II) EDTA 溶液, 然后按分步光照实验步骤进行实验; 分步加入方式则是 Fe(II) EDTA 溶液先进行络合吸收 NO, 待吸收液脱硝率降至 20% 左右后, 取出脱硝富液再加入草酸铁, 然后置于光催化装置中反应 60 min, 再生结束后重新转入鼓泡反应器吸收 NO。

#### 1.3.3 脱硝液再生能力评价方法

评价脱硝液再生能力以脱硝率表示, 其计算方法见式 (6)。

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $\eta$  为脱硝率, %;  $C_{\text{in}}$  为进口 NO 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_{\text{out}}$  为出口 NO 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的光吸收曲线

浓度为  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  溶液光吸收曲线如图 3 所示,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  在 200~400 nm 波长的近紫外光区有很强的吸收, 在 450~500 nm 的部分可见光区也有少量吸收。已有研究表明,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  在近紫外光和可见光作用下发生光化学反应产生  $\cdot\text{OH}$ <sup>[16]</sup>, 据此, 本研究选用了 175 W (波长为 365 nm) 的紫外线高压汞灯为光催化反应的光源。

### 2.2 同步光照和分步光照对再生过程的影响

在吸收液初始 pH 为 5.3, Fe(II) EDTA 浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{FeSO}_4$  浓度为  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度为  $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 分别按同步光照和分步光照的方法进行实验, 考察了不同光照方式对体系再生过程的影响, 实验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 采用同步光照方式时, 再生前后脱硝率基本相同, 再生效果不明显。但采用分步光照方式时, 再生吸收液的脱硝率由再生前的 25% 可恢复至 52.7%, 再生效果明显。不同光照方式结果表明, 分步光照方式下络合剂与  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  光催化协同实现了再生并恢复络合吸收能力, 一方面是因为  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  光催化产生的  $\cdot\text{OH}$  氧化液相中的 NO 生成了  $\text{NO}_3^-$ , 使得 Fe(II) EDTA 的络合活性位得以释放, 反应过程<sup>[18]</sup> 以反应式 (7)~(10) 表示。

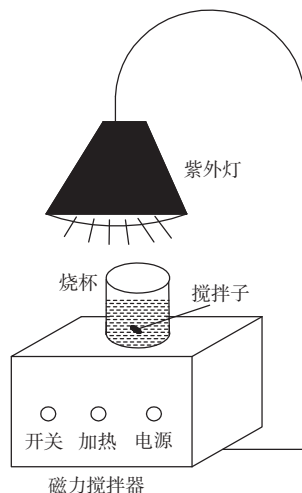


图2 光催化装置

Fig. 2 Photocatalytic device



另一方面,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的光解过程还原  $\text{Fe}(\text{III})$  (反应式 (1)) 还可为 EDTA 提供亚铁离子配体, 以上 2 个过程实现了络合剂有效再生。但研究发现同步光照方式下脱硝剂再生不明显, 说明吸收和再生同步进行时, 络合吸收反应速率快于光催化反应速率,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  光解率不足和  $\cdot\text{OH}$  浓度不足导致络合活性位不能及时释放以及  $\text{Fe}(\text{II})$  离子配体不足, 不能实现脱硝剂有效再生。后续实验均采用分步光照方式。

### 2.3 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 加入方式对再生过程的影响

在吸收液初始 pH 为 5.3,  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA 浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{FeSO}_4$  浓度为  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度为  $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 分别采用分步加入方式和同时加入方式的实验方法, 考察了  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  不同加入方式对体系再生过程的影响, 实验结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 采用分步加入方式和同时加入方式时, 再生吸收液脱硝率可分别恢复到 56.4% 和 50.5%; 前者的再生效果要略优于后者。这可能是在同时加入方式下,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  与  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA 组成的混合吸收液成分较分步加入时复杂, 增加了吸收液的色度, 透射性减弱, 进而影响光催化反应过程的结果<sup>[19]</sup>。故后续实验均采用  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  分步加入方式。

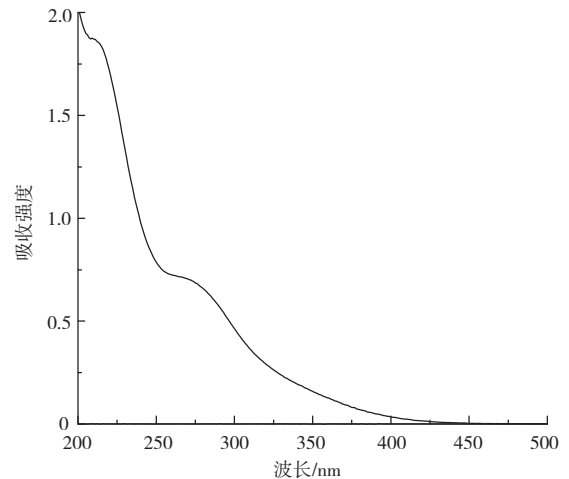


图3 草酸铁吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

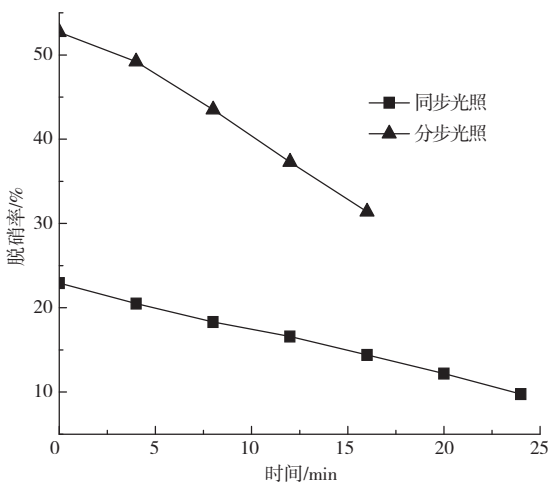


图4 光照方式对再生吸收液脱硝的影响

Fig. 4 Effect of lighting mode on NO removal in regeneration process

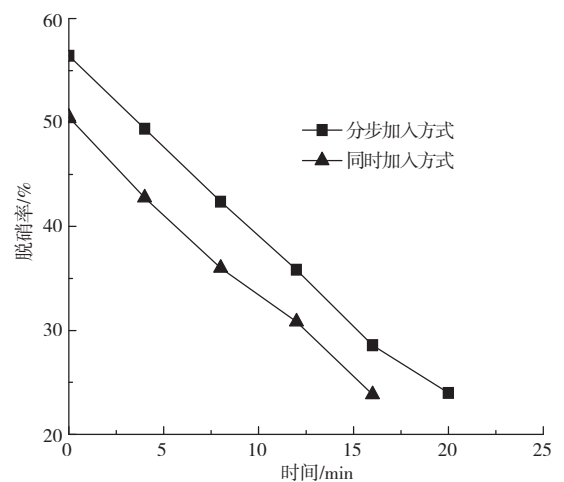


图5  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  加入方式对再生过程脱硝效果的影响

Fig. 5 Effect of adding method of  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  on NO removal in regeneration process

### 2.4 吸收液初始 pH 对再生过程的影响

在  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA 浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  浓度分别为  $0.03$  和  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 考察了吸收液不同初始 pH 对再生过程的影响, 实验结果如图 6 所示。图 6 (a) 是  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA 新鲜吸

收液在不同初始 pH 下的脱硝情况, 图 6 (b) 是新鲜吸收液脱硝率降至 20% 后, 经再生后的吸收液脱硝情况。由图 6 (a) 可知, 在酸性环境中脱硝率随着 pH 的增大而增大, pH 为 5.3 和 6.6 脱硝效果较好。这是因为 EDTA 络合铁在溶液中的存在形式与 pH 有关, 不同 pH 下络合铁的存在形式<sup>[20]</sup> 如反应式 (11) 所示, 式中 Y 表示 EDTA。pH 为 6 左右, 溶液主要以 Fe (II) EDTA 形式存在, 是络合 NO 的有效形式, 因此脱硝效果较好<sup>[21]</sup>。由图 6 (b) 可知, pH 为 3.5、5.3 和 6.6 时, 再生吸收液的脱硝效果较好, 而 pH 为 8.6 时, 效果最差。对于 Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 光催化反应体系, 由反应式 (1)~(5) 可知, 草酸铁光催化反应需在酸性条件下进行, 碱性条件不利于脱硝剂再生。所以综合考虑络合脱硝过程与再生过程, pH 应取 5.3 和 6.6, 由于 pH 为 5.3 时与工业氨法脱硫的系统 pH 具有一致性, 为了契合再生与湿式氨法耦合的同时脱硫脱硝过程研究, 本体系 pH 取 5.3。

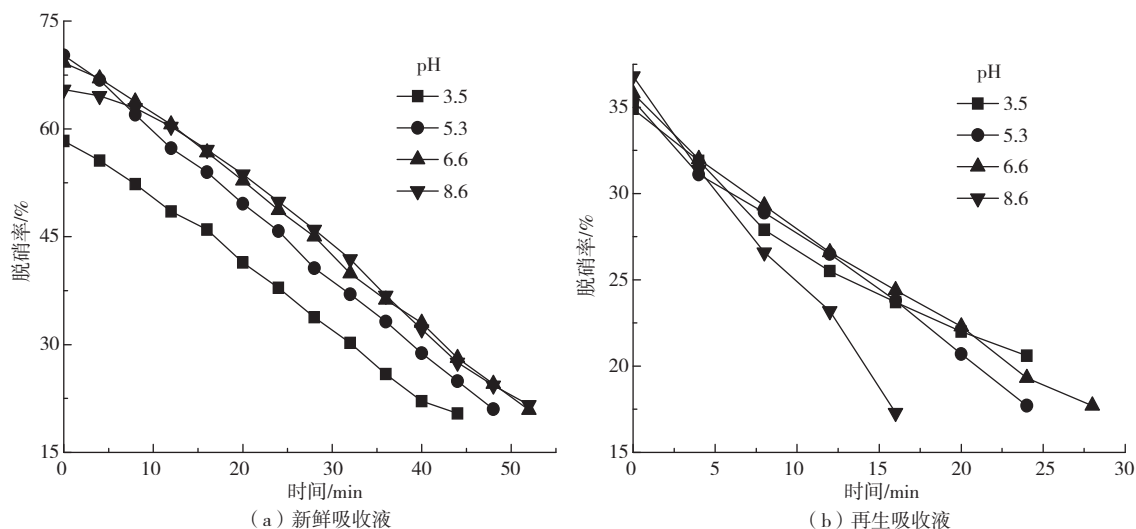
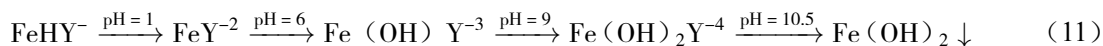


图 6 吸收液初始 pH 对脱硝效果的影响

Fig. 6 Effect of initial pH of absorption solution on NO removal

## 2.5 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度对再生过程的影响

在吸收液初始 pH 为 5.3, Fe (II) EDTA 浓度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup>, FeSO<sub>4</sub> 的浓度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 条件下, 分别向脱硝率降至 23% 左右的脱硝富液中加入不同量的 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 考察不同 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度对再生过程的影响, 实验结果如图 7 所示。由图 7 可知, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度由 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 增加到 0.06 mol·L<sup>-1</sup> 后, 再生吸收液脱硝率分别恢复至 25.6%、39.4% 和 46.9%, 再生吸收液脱硝效果随加入的 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度的增加而增强。根据反应式 (1)~(3) 的反应过程, Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 光催化反应通过不断消耗 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 实现 Fe<sup>3+</sup> 还原并生成 ·OH 自由基<sup>[16]</sup>, 因此, 适当增加 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度, 有利于 ·OH 自由基生成, 进而

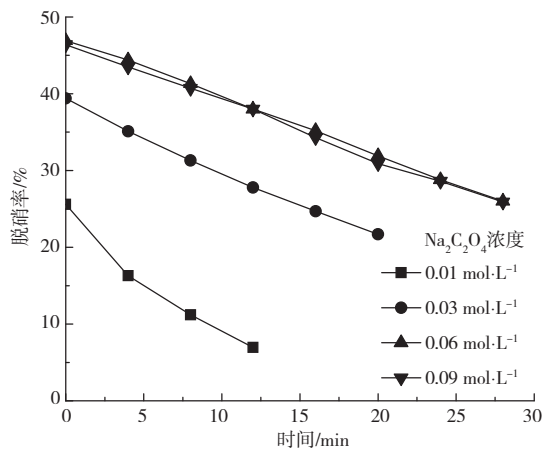
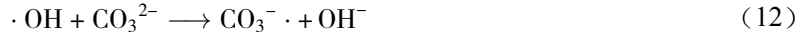


图 7 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度对再生过程脱硝效果的影响

Fig. 7 Effect of Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> concentration on NO removal in regeneration process

促进反应式(8)~(10)的进行,对再生过程有利。但当 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度继续增加至 $0.09\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,再生吸收液脱硝效果与 $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时相近,甚至有下降趋势,这是因为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度进一步增加,吸收液中会累积 $\text{CO}_2$ ,进而转化为对 $\cdot\text{OH}$ 自由基有清除作用的 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ [22],见反应式(12)和(13)。本研究体系选择 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的最佳配入浓度为 $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



## 2.6 $\text{FeSO}_4$ 浓度对再生过程的影响

在吸收液初始 pH 为 5.3,  $\text{Fe(II)EDTA}$  浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度为 $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,分别向脱硝率降至 25% 左右的脱硝富液中加入不同量的  $\text{FeSO}_4$ , 考察不同  $\text{FeSO}_4$  浓度对再生过程的影响, 实验结果如图 8 所示。由图 8 可知,  $\text{FeSO}_4$  浓度由 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,再生吸收液脱硝率可分别恢复至 46.9%、50.2%、55.8%,再生吸收液脱硝效果随加入的  $\text{FeSO}_4$  浓度增加而增强; 但  $\text{FeSO}_4$  浓度继续增大到 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,再生吸收液脱硝率仅恢复到 37.6%。可见,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比大于 3 时,适当增加  $\text{FeSO}_4$  浓度,再生效果较好,摩尔比小于 3 则不利于脱硝剂再生。这是因为在  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度过量情况下,适当增加  $\text{FeSO}_4$  浓度,可促进反应式(5)生成更多 $\cdot\text{OH}$ 自由基,有利于再生过程; 但  $\text{FeSO}_4$  过量后,  $\text{Fe}^{2+}$  会氧化生成  $\text{Fe}^{3+}$ , 进而水解生成红棕色  $\text{Fe(OH)}_3$  絮状物,阻碍光照,导致不能有效生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基[23],进而络合剂再生受阻,脱硝率降低。因此,在本研究中,当  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度为 $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,  $\text{FeSO}_4$  的最佳配入浓度为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2.7 氧气浓度对再生过程的影响

在吸收液初始 pH 为 5.3,  $\text{Fe(II)EDTA}$  浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  浓度分别为 $0.06$ 和 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,考察通入氧气浓度对再生过程的影响,实验结果如图 9 所示。图 9(a)是  $\text{Fe(II)EDTA}$  新鲜吸收液在不同氧气浓度下的脱硝情况,图 9(b)是新鲜吸收液脱硝率降至 20%,经再生后吸收液的脱硝情况。由图 9(a)可知,当氧气浓度由 0% 增加到 10% 后,脱硝率下降到 20% 的时间由近 50 min 缩短至 15 min,这主要是因为  $\text{Fe(II)EDTA}$  会被氧气氧化成没有脱硝能力的  $\text{Fe(III)EDTA}$ [9],如反应式(14)所示。氧气浓度越高,  $\text{Fe(II)EDTA}$  被氧化生成的  $\text{Fe(III)EDTA}$  越多,脱硝效果越差。由图 9(b)可知,有氧气参与的情况下,再生吸收液的脱硝效果要优于无氧参与体系,且适当增加氧气浓度,再生吸收液脱硝效果略有增强。这是因为随着氧气浓度的增加,  $\text{Fe(II)EDTA}$  氧化为  $\text{Fe(III)EDTA}$  的概率越大,根据反应式(1)~(5),相对增加溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度,有利于光催化反应中 $\cdot\text{OH}$ 的生成,进而有助于络合剂再生,因此,在光催化再生体系中氧表现出正协同效应,在一定程度上消除了氧气对络合吸收的影响。

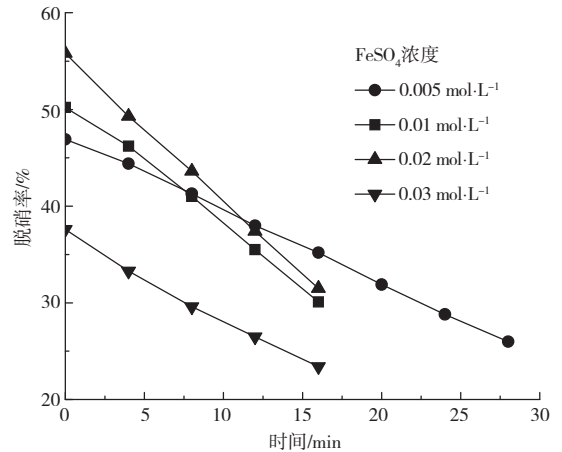


图 8  $\text{FeSO}_4$  浓度对再生过程脱硝效果的影响

Fig. 8 Effect of  $\text{FeSO}_4$  concentration on NO removal in regeneration process

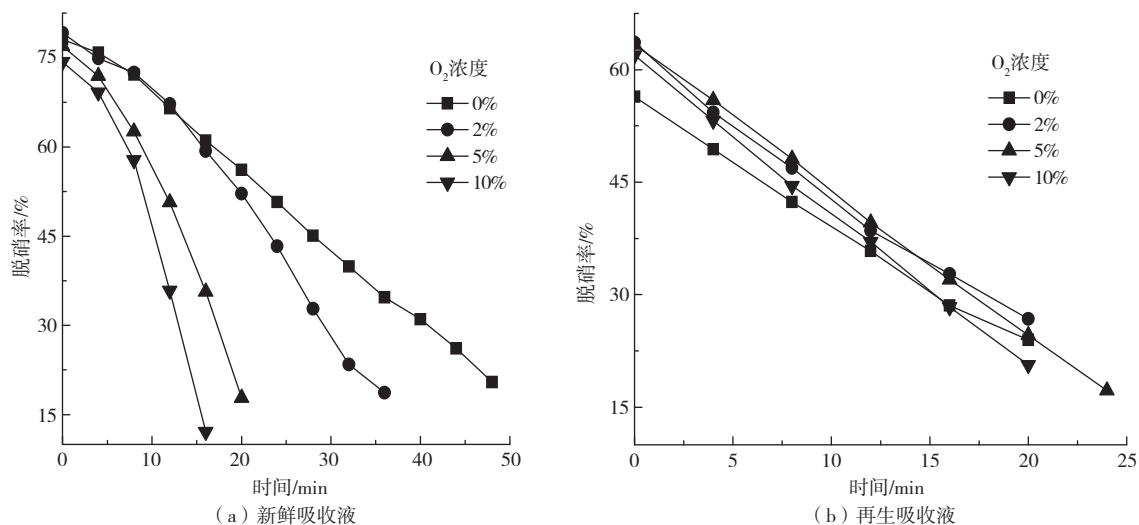


图9 氧气浓度对脱硝效果的影响

Fig. 9 Effect of oxygen content on NO removal

### 3 结论

1) 在 Fe(II)EDTA 溶液络合吸收 NO 体系中耦合基于  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的均相光催化反应过程, 实现了 Fe(II)EDTA 再生循环。

2) 过程条件研究表明: 采用分步光照和  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  分步加入是适合本体系的反应方式; 吸收液初始 pH 为 5.3,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{FeSO}_4 = 3 : 1$ , 且各自浓度分别为 0.06 和 0.02 mol·L<sup>-1</sup>, 有氧参与条件下, 再生后吸收液脱硝效果较好, 脱硝率可恢复至 60% 左右; 氧在再生过程中表现出正协同作用。

3) 草酸铁光催化协同络合铁吸收 NO, 实现络合吸收剂再生循环, 为湿法烟气治理提供了一种新的思路。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 2016 年国民经济和社会发展统计公报 [N]. 中国信息报, 2017-03-01(001).
- [2] XIE J K, QU Z, YAN N Q, et al. Novel regenerable sorbent based on Zr-Mn binary metal oxides for flue gas mercury retention and recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 206-213. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.07.027.
- [3] ZHAO Y, HAN Y H, GUO T X, et al. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, NO and Hg<sup>0</sup> from flue gas by ferrate(VI) solution[J]. Energy, 2014, 67: 652-658. DOI:10.1016/j.energy.2014.01.081.
- [4] ZHAO Y, HAN Y H, CHEN C. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas using multicomposite active absorbent[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(1): 480-486.
- [5] FANG P, CEN C P, WANG X M, et al. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, NO and Hg<sup>0</sup> by wet scrubbing using urea + KMnO<sub>4</sub> solution[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 645-653. DOI:10.1016/j.fuproc.2012.09.060.
- [6] ZHAO Y, HAN Y H, MA T Z, et al. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas by ferrate(VI) [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9): 4060-4065.
- [7] 朱登亮, 张扬, 赵世永, 等. 烟气干法脱硫脱硝协同工艺研究 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2017(4): 45-48.
- [8] 杨垒. 火电厂脱硝技术与应用以及脱硫脱硝一体化发展趋势 [J]. 科技风, 2014(18): 46-47.
- [9] 钟少芬, 蔡卓弟. 液相络合法脱除 NO<sub>x</sub> 的研究进展 [J]. 广东化工, 2012, 39(2): 121-122.
- [10] 樊响, 殷旭. 烧结烟气脱硫脱硝一体化技术分析 [J]. 矿冶, 2013, 22(S1): 168-172.
- [11] 刘成. 光助 Fe(II)EDTA-草酸钠复合吸收液脱硫脱硝的实验研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- [12] 苑鹏, 卢凤菊, 梅雪, 等. 高级氧化法在烟气脱硫脱硝脱汞中的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2016, 35(10): 3313-3322.

- [13] SKALSKA K, MILLER J S, LEDAKOWICZ S. Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review[J]. *Science of the Total Environment*,2010, 408(19):3976-3989. DOI:10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
- [14] PAWEL C, PRZEMYSŁAW K, PIOTR M, et al. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,2004,224(1):17-33. DOI:10.1016/j.molcata.2004.08.043.
- [15] HAN Y H, ZHANG J J, ZHAO Y. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide: Discrete kinetics and mechanism[J]. *Energy*,2016,103:725-734. DOI:10.1016/j.energy.2015.12.007.
- [16] 张婷, 吴少林, 朱振兴. Fe(III) 草酸盐络合物的光化学性质及应用[J]. *江西化工*,2008(1):26-29.
- [17] 谢银德, 陈峰, 何建军, 等. Photo-Fenton 反应研究进展[J]. *感光科学与光化学*,2000,18(4):357-365.
- [18] 马双忱, 马京香, 赵毅, 等. 紫外/过氧化氢法同时脱硫脱硝的研究[J]. *热能动力工程*, 2009,24(6):792-795.
- [19] 刘杨先, 张军, 盛昌栋, 等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化工艺湿法脱除燃煤烟气中 NO 实验研究[J]. *中国科学*,2010,40(11):1353-1359.
- [20] 丁毓怡, 刘小东, 方文骥. EDTA 络合铁法脱硫试验研究总结[J]. *河南化工*,1986(1):13-20.
- [21] 叶小莉, 吴晓琴, 王淑娟. 氨水/Fe(II)EDTA 溶液同时脱硫脱硝实验研究[J]. *环境科学学报*,2014,34(6):1560-1566. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2014.0536.
- [22] 钱婧, 李威, 张银龙, 等. Fenton 法/草酸钠-Fenton 法降解典型抗癌药 5-氟尿嘧啶[J]. *环境化学*,2014,33(7):1229-1234.
- [23] 吴少林, 谢四才, 李明俊. Fe<sup>3+</sup> 草酸盐络合物/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/日光体系对垃圾渗滤液的处理[J]. *环境科学研究*,2005,18(3):29-32.

(本文责任编辑: 郑晓梅, 金曙光)

## Regeneration process of complexing iron denitration agent synergized with iron oxalate photocatalysis

YE Zhi, WU Xiaoqin \*, WANG Dingqi

Hubei Coal Conversion and New Carbon Materials Key Laboratory, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

**Abstract** This paper researched into regeneration of denitrication agent aided by photocatalysis of Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> based on the photochemical properties of Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. The investigated factors were the mode of illumination, the addition mode of Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, initial pH, Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> concentration, the ratio of Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to FeSO<sub>4</sub>, and oxygen concentration at 50 °C of system temperature and 0.01 mol·L<sup>-1</sup> of Fe(II)EDTA concentration and 530 mg·m<sup>-3</sup> of the inlet NO concentration. Experimental results indicated that Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeSO<sub>4</sub> added into NO-riched solution after NO absorption finishing was the adequate mode for this system. The optimum ratio value of Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to FeSO<sub>4</sub> was 3 with their concentrations of 0.06 and 0.02 mol·L<sup>-1</sup>, respectively. Meanwhile, when the initial pH of absorption solution was about 5.3, and oxygen participated in regeneration reaction, the complexing agent got the highest regenerated denitrication efficiency of 60%. Oxygen played a positive effect on the regeneration process. According to this research, a process of mild photocatalytic-aided wet ammonia desulfurization and denitrication simultaneously could be established at the expense of Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

**Key words** Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; photocatalytic; regeneration; NO; radical