

CH₃COOOH/H₂O₂ 液相氧化脱除烟气中砷的实验研究

赵毅, 仇稳, 马宵影, 王佳男

(华北电力大学 环境科学与工程学院, 河北 保定 071003)

摘要:针对环境中的砷污染对人体健康的影响,以 CH₃COOOH/H₂O₂ 溶液作为吸收剂,在自行设计的小型鼓泡反应器中进行了烟气脱砷的实验研究.考察了 H₂O₂ 浓度、过氧乙酸投加量和模拟烟气成分等因素对烟气脱砷效率的影响.结果表明,在 H₂O₂ 浓度为 0.2 mol/L,CH₃COOOH 投加量为 0.04 mol/L,溶液 pH 值为 5.5,吸收液温度为 50 ℃时,脱砷效率可达 100%.采用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用技术(HPLC-HG-AFS)对液相离子产物进行了定性与定量检测,脱砷产物主要为 As(V).

关键词:环境科学;过氧乙酸;过氧化氢;氧化吸收;烟气

中图分类号:X511

文献标志码:A

燃煤烟气中砷的大量排放,对人体健康及生态环境造成较大的危害,已引起各国的广泛关注^[1-2].其中,工业排放是砷污染的一个重要来源^[3],因此,如何经济有效地控制烟气中砷的排放是大气污染治理的一项重要课题^[4].

烟气中的砷主要以两种形式(三价砷和五价砷)存在,不同形态的砷物理、化学性质差别显著^[5].砷的主要排放形式是 As₂O₃,因此,砷的治理难点是三价砷的去除.目前较为成熟的烟气脱砷技术是吸附法,但吸附法选择性差、吸附能力较低且设备体积较大.与干法脱砷技术相比,湿法脱砷技术具有投资少、运行成本低等优点,且能取得较高的处理效率^[6].目前,国内外对湿法脱砷的研究报道较少,氧化吸收法将是未来烟气脱砷技术发展的主流趋势之一.

常用的氧化剂主要有 H₂O₂,NaClO,NaClO₂,KMnO₄,Fenton 等^[7-12].本文以 H₂O₂ 和 CH₃COOOH 体系作为氧化吸收剂,在自行设计的鼓泡反应中进行了烟气脱砷的实验研究,分别考察了 H₂O₂ 溶液初始浓度、CH₃COOOH 投加量、SO₂ 质量浓度、NO 质量浓度、O₂ 含量以及 CO₂ 含量等因素对 CH₃COOOH/H₂O₂ 体系氧化脱砷效率的影响.通过高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用技术(HPLC-HG-AFS)对 CH₃COOOH/H₂O₂ 体系液相氧化脱砷产物进行了定性与定量检测.研究成果为烟气脱砷的新技术提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 实验试剂

三氧化二砷(质量分数为 99.9%),过氧乙酸水溶液(质量分数为 35%),过氧化氢水溶液(质量分数为 30%),氢氧化钠(0.1 mol/L),稀盐酸(0.1 mol/L),硫脲,抗坏血酸,硼氢化钾均为分析纯,O₂,N₂,SO₂,NO 及 CO₂ 质量分数均为 99.99%,NO 质量分数为 5%,去离子水.

1.2 实验方法与装置

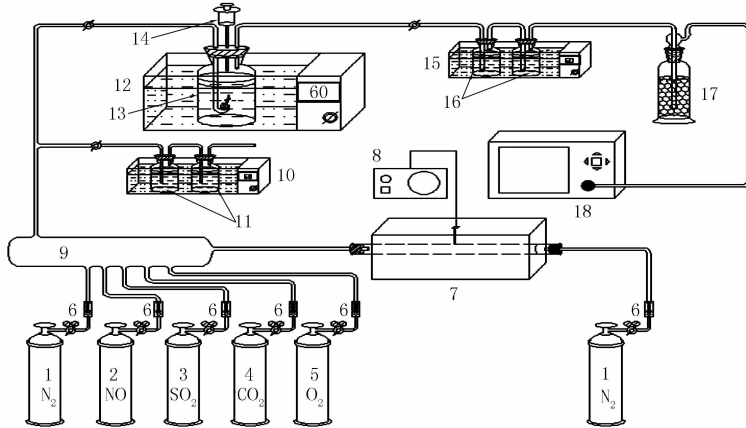
实验装置主要由 4 部分组成(见图 1),包括模拟烟气发生系统、反应系统、吸收采样系统及烟气分析系统.

收稿日期:2017-04-12;修回日期:2017-05-19.

基金项目:国家 863 计划资助项目(2013 AA065403);华北电力大学中央高校基金(2016XS114).

作者简介(通信作者):赵毅(1956-),男,河北秦皇岛人,华北电力大学教授,博士生导师,主要从事大气污染控制研究,E-mail:qqqiwen@163.com.

N_2 分两路通过转子流量计,总流量为 1 000 mL/min,其中一路流量为 200 mL/min 的部分氮气通过管式电阻炉,另一路作为平衡气体.两路气体在混气瓶混合后通入鼓泡反应器,总的反应时间为 20 min.反应器为一个高度为 15 cm、容积为 1 000 mL 的小型鼓泡反应器.反应后的烟气经 HNO_3/H_2O_2 吸收液吸收取样后用于砷的浓度分析.通过改变反应瓶的内部或外部条件来研究 H_2O_2 溶液浓度、 CH_3COOOH 投加量、 SO_2 质量浓度、 NO 质量浓度、 O_2 质量分数和 CO_2 质量分数等因素对砷脱除效率的影响.烟气中的 SO_2 、 NO 、 O_2 和 CO_2 含量采用德国 RBR 公司烟气分析仪(ECOM-J2KN)测定.脱砷产物使用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱分析方法(HPLC-HG-AFS)(北京吉田仪器有限公司)测定.



1-5: N_2 、 NO 、 SO_2 、 CO_2 、 O_2 钢瓶;6:质量流量控制器;7:管式电阻炉;8:温度控制器;9:气体混合瓶;10:冰浴水槽;11:5%(v/v) HNO_3 10%(v/v) H_2O_2 吸收液;12:恒温水浴锅;13:鼓泡反应器;14:1 mL 注射器;15:冰浴水槽;16:5%(v/v) HNO_3 10%(v/v) H_2O_2 吸收液;17:干燥塔;18:烟气分析仪.

图1 实验装置图

1.3 分析方法

砷浓度采用原子荧光光度法(AFS-933型原子荧光光度计)测定,吸收瓶中的溶液在分析之前用质量分数为 10% 硫脲和抗坏血酸溶液将 $As(V)$ 还原成 $As(III)$.在总的反应时间 20 min 后,通过测定反应前后吸收液中砷的浓度,得到砷的氧化脱除效率:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 100\%,$$

式中: η 为砷的脱除效率,%; C_{in} 为鼓泡反应器进口气体中砷的质量浓度, $\mu g/L$; C_{out} 为鼓泡反应器出口气体处砷的质量浓度, $\mu g/L$.

2 实验结果和讨论

2.1 H_2O_2 溶液初始浓度对脱砷效率的影响

H_2O_2 溶液初始浓度对脱砷效率的影响见图 2.其反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,pH 为 5.5,砷质量浓度为 $427\text{ }\mu g/m^3$.由图 2 所示,砷的脱除率随着 H_2O_2 初始浓度的增大而提高, H_2O_2 浓度达到 0.2 mol/L 后,脱除效率随浓度的增大趋势变得较为平缓.这是因为 H_2O_2 分解产生的 $\cdot OH$ 自由基有极强的氧化能力^[13],但 $\cdot OH$ 浓度过高, H_2O_2 能猝灭 $\cdot OH$ 使自身无效分解^[14].综合考虑脱除效率和应用的经济性,后续实验选取 0.2 mol/L 的 H_2O_2 进行深入研究.

2.2 CH_3COOOH 投加量对脱砷效率的影响

在 H_2O_2 溶液浓度为 0.2 mol/L,pH 为 5.5,溶液温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,考虑在溶液中加入 CH_3COOOH 形成 CH_3COOOH/H_2O_2 氧化体系,考察不同 CH_3COOOH 投加量对砷脱除效率的影响,实验结果如表 1 所示.由表 1 可知, CH_3COOOH 催化剂影响 H_2O_2 浓度分解产生自由基.当 CH_3COOOH 投加量达到 0.04 mol/L, CH_3COOOH/H_2O_2 体系氧化脱砷的效率达到 100%.当 CH_3COOOH 投加量大于 0.04 mol/L 后, CH_3COOOH/H_2O_2 体系对砷的脱除效率影响不明显,在试验范围内保持在 100% 的脱除

效率.

表1 CH₃COOOH投加量对脱砷效率的影响

投加量/mol	0.04	0.08	0.12	0.16	0.2
效率/%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

2.3 SO₂质量浓度对脱砷效率的影响

在H₂O₂溶液浓度为0.2 mol/L,CH₃COOOH投加量为0.04 mol/L,pH为5.5,溶液温度为50℃的条件下,考察不同SO₂质量浓度对脱砷效率的影响.实验结果如图3所示.从图3可知,当SO₂质量浓度小于4 150 mg/m³时,SO₂质量浓度的增大使砷的脱除效率降低.这是因为SO₂会和砷争夺CH₃COOOH/H₂O₂吸收剂中的氧化剂分子.其反应可能为:

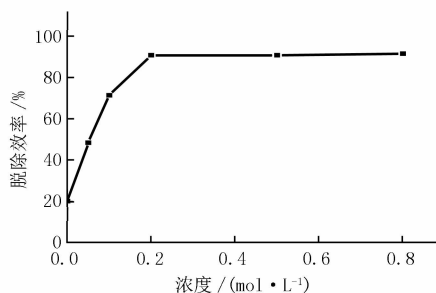


图2 H₂O₂浓度对砷脱除效率的影响

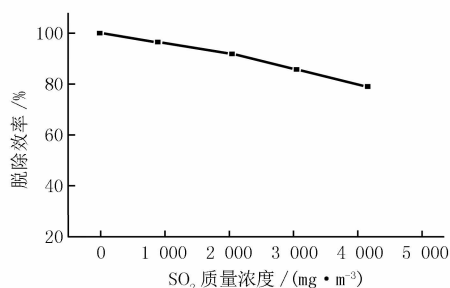
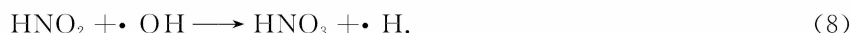
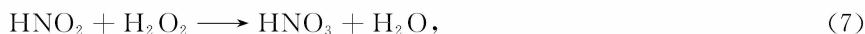


图3 SO₂质量浓度对砷脱除效率的影响

2.4 NO质量浓度对脱砷效率的影响

在H₂O₂溶液浓度为0.2 mol/L,CH₃COOOH投加量为0.04 mol/L,pH为5.5,溶液温度为50℃的条件下,模拟烟气中NO质量浓度分别为115、320、1 080、1 200 mg/m³,研究NO质量浓度对CH₃COOOH/H₂O₂体系脱砷效率的影响,实验结果由图4所示.由图4可知,当NO质量浓度在1 200 mg/m³变化时,随着NO质量浓度的增大,脱砷率从100%下降到86.1%.这是因为NO会消耗部分CH₃COOOH/H₂O₂吸收剂中的氧化剂分子.因而,砷的脱除效率有所降低.其反应可能为:



2.5 烟气中含氧质量分数对脱砷效率的影响

在H₂O₂溶液浓度为0.2 mol/L,CH₃COOOH投加量为0.04 mol/L,pH为5.5,溶液温度为50℃的条件下,考察不同氧含量对脱砷效率的影响,实验结果如图5所示.由图5可以看出,烟气含氧量对脱砷效果有明显的影响.当烟气中存在氧时,CH₃COOOH/H₂O₂对砷的脱除效率小于无氧条件下的脱砷率.这是由于氧气参与了部分氧化过程,如AsO₃³⁻ + O₂ → AsO₄³⁻以及As₂O₃ + O₂ → As₂O₅,这样就促进了砷的氧化,从而提高了脱砷效率.

2.6 烟气中二氧化碳含量对脱砷效率的影响

在H₂O₂溶液浓度为0.2 mol/L,CH₃COOOH投加量为0.04 mol/L,pH为5.5,溶液温度为50℃的条件下,考察不同二氧化碳含量对脱砷效率的影响,实验结果如图6所示.由图6可以看出,烟气中二氧化碳质量分数的增加对烟气中砷的脱除有明显的抑制作用.产生上述现象的可能原因是CO₂浓度过高会抑制砷从气相向液相的传质过程,从而不利于砷的氧化.

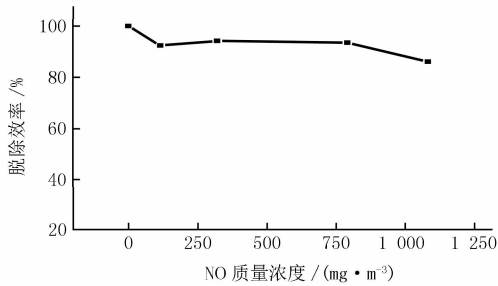


图4 NO质量浓度对砷脱除效率的影响

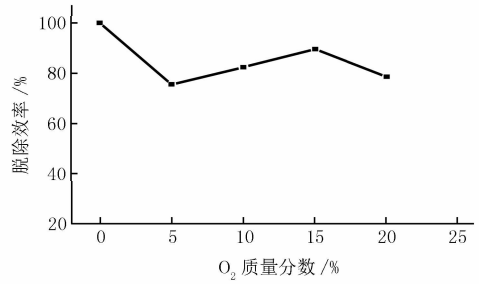


图5 烟气含氧量对砷脱除效率的影响

2.7 反应产物分析

在最佳实验条件： H_2O_2 溶液浓度为 0.2 mol/L ， CH_3COOOH 浓度为 0.04 mol/L ；反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ； $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液 pH 为 5.5，采用高效液相色谱—氢化物发生—原子荧光光谱联用技术(HPLC-HG-AFS)对反应前后的氧化剂进行了分析，结果见图 7 和表 2。由图 7 可以看出，反应前溶液中未检测出 As(V)，反应后溶液中检测出 As(V)，这说明砷能够被 $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液氧化成 As(V)。由表 2 可知，反应后 $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液平行测定 5 次，其中 As(V) 的相对标准偏差(RSD)为 2.9%，充分说明数据的精度高，可靠性强。结果表明，模拟烟气中的砷能够被 $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 吸收液氧化成 As(V)。

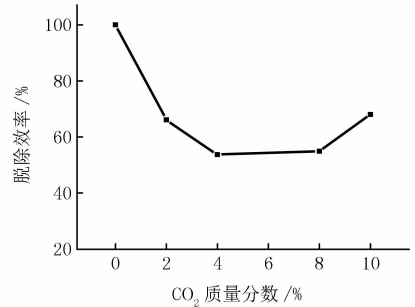


图6 二氧化碳含量对砷脱除效率的影响

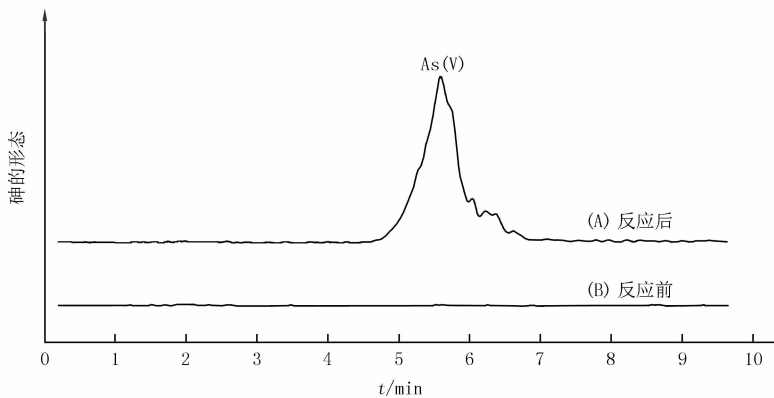


图7 HPLC-HG-AFS 成分分析结果

表2 反应后吸收溶液中 As 的质量浓度测定结果

次数	1	2	3	4	5
As(V)浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	8.35	8.35	8.36	8.38	8.42

3 结论

(1) $\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液对模拟烟气中的砷有一定的氧化脱除作用，脱除率受 H_2O_2 浓度、 CH_3COOOH 添加量、 SO_2 质量浓度、NO 质量浓度、 O_2 含量、 CO_2 含量等因素的综合影响。

(2) 确定的最佳实验条件为： H_2O_2 浓度， 0.2 mol/L ； CH_3COOOH 浓度， 0.04 mol/L ；反应温度， $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ；溶液 pH，5.5；在最佳实验条件下，砷脱除效率达到 100%。

(3) 高效液相色谱—氢化物发生—原子荧光联用技术(HPLC-HG-AFS)分析表明，模拟烟气中的砷能够

被 CH₃COOOH/H₂O₂ 氧化为 As(V).

参 考 文 献

- [1] Tian C, Zhang J, Gupta R, et al. Chemistry, mineralogical, and residence of arsenic in a typical high arsenic coal[J]. Int J of Miner Process, 2015, 141: 61-67.
- [2] Zhou C C, Zhang N N, Peng C B, et al. Arsenic in Coal: Modes of Occurrence, Distribution in Different Fractions, and Partitioning Behavior during Coal Separation-A Case Study[J]. Energy Fuels, 2016, 30(4): 3233-3240.
- [3] Liu H, Pan W P, Wang C, et al. Volatilization of Arsenic During Coal Combustion Based on Isothermal Thermogravimetric Analysis at 600-1500 °C[J]. Energy Fuels, 2016, 30(8): 6790-6798.
- [4] Chen D, Liu H, Zhang X, et al. Findings of proper temperatures for arsenic capture by CaO in the simulated flue gas with and without SO₂ [J]. Chem Eng J, 2015, 267: 201-206.
- [5] López-Antón M A, Díaz-Somoano M, Fierro J L G, et al. Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons[J]. Fuel Process. Technol, 2007, 88(8): 799-805.
- [6] Córdoba P, Font O, Izquierdo M, et al. The retention capacity for trace elements by the flue gas desulphurisation system under operational conditions of a co-combustion power plant[J]. Fuel, 2012, 102(6): 773-788.
- [7] Liu Y, Zhang J, Sheng C. Study on the Kinetics of NO Removal from Simulated Flue Gas by a Wet Ultraviolet/H₂O₂ Advanced Oxidation Process[J]. Energy Fuels, 2011, 25(4): 1547-1552.
- [8] Zhao Y, Ma X, Liu S, et al. Experiments on and mechanism of simultaneous removal of Hg, SO₂ and NO from flue gas using NaClO solution[J]. Environ Technol, 2009, 30(3): 277-282.
- [9] Zhou Y, Li C, Fan C, et al. Wet removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides from simulated flue gas by Ca(ClO)₂ solution[J]. Environ. Prog Sustain, 2015, 34(6): 1586-1595.
- [10] Deshwal B R, Si H L, Jung J H, et al. Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic NaClO₂ solution[J]. J Environ Sci, 2008, 20(1): 33-38.
- [11] Chu H, Li S Y, Chien T W. The absorption kinetics of no from flue gas in a stirred tank reactor with KMnO₄/NaOH solutions[J]. J Environ Sci Health A, 2008, 33(5): 801-827.
- [12] Yi Z, Wen X, Guo T, et al. Desulfurization and denitrogenation from flue gas using Fenton reagent[J]. Fuel Process. Technol, 2014, 128: 54-60.
- [13] Ding J, Zhong Q, Zhang S. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ over Fe based catalysts at low temperature[J]. Rsc Advances, 2014, 11(11): 5394-5398.
- [14] Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments [J]. Chemosphere, 2009, 77(4): 518-525.

Experimental Study on the Removal of Arsenic from Flue Gas by CH₃COOOH/H₂O₂ Oxidation Method

Zhao Yi, Qiu Wen, Ma Xiaoying, Wang Jianan

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

Abstract: Aim at the arsenic pollution in the environment on human health, with CH₃COOOH/H₂O₂ reagent as the absorbents, the experimental study on the removal of arsenic in flue gas by CH₃COOOH/H₂O₂ oxidation process were carried on in the self-designed bubbling reactor. The influence of H₂O₂ concentration, dosage of CH₃COOOH, SO₂ concentration, NO concentration, oxygen content and carbon dioxide content on the removal of arsenic was studied, respectively. The optimum operating parameters were: the concentration of H₂O₂ was 0.2 mol/L, dosage of CH₃COOOH was 0.04 mol/L, the pH value of the absorbent was 5.5, the reaction temperature was 50 °C. Under optimal conditions, the removal efficiency of arsenic reach 100%. Meanwhile, based on the qualitative and quantitative detection of related ions in solution by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometer (HPLC-HG-AFS). The As(V) is the main product of arsenic removal.

Keywords: environmental science; CH₃COOOH; H₂O₂; oxidation adsorption; flue gas

[责任编辑 陈留院]