

• 研究论文 •

## 光催化氧化脱除高浓度氮氧化物的实验研究

赵莉<sup>a</sup> 赵毅<sup>\*a</sup> 韩静<sup>a</sup> 宋立琴<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 华北电力大学环境科学与工程学院 保定 071003)

(<sup>b</sup> 华北电力大学能源与动力工程学院 保定 071003)

**摘要** 利用自制负载型纳米二氧化钛光催化剂,对NO光催化氧化诸实验条件进行了研究.实验结果表明,催化剂、氧气、湿度、NO浓度等是影响NO光催化氧化的主要因素,在最佳实验条件下,NO光催化氧化降解率较高.同时利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和X射线衍射图谱(XRD)分析光催化剂的微观性质;利用化学分析方法分析反应产物的淋洗液和尾气吸收液的成分,发现硝酸根的含量占优势,根据此结果,对NO光催化氧化机理进行了初步推断.

**关键词** TiO<sub>2</sub>光催化剂;光催化氧化;脱硝;机理

## Removal of High Concentration NO through Photocatalytic Oxidation

ZHAO, Li<sup>a</sup> ZHAO, Yi<sup>\*a</sup> HAN, Jing<sup>a</sup> SONG, Li-Qin<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003)

(<sup>b</sup> School of Thermal Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003)

**Abstract** The supported nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst was prepared in laboratory, and the experimental conditions of photocatalytic oxidation for NO were studied by using a self-designed platform. Experimental results showed that the TiO<sub>2</sub> photocatalyst, oxygen concentration, humidity and NO initial concentration were the main factors to the photocatalytic oxidation of NO. Under the optimum experimental conditions, the higher removal efficiency for NO was obtained. The micro-properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffractometry. The leaching liquid and the absorption liquid of the tail gas were analyzed by chemical analysis methods, and the results indicated that the nitrate ion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) had a higher proportion in the liquid. According to above experimental results, the mechanism of NO photocatalytic oxidation was deduced initially.

**Keywords** TiO<sub>2</sub>; photocatalyst; photocatalytic oxidation; NO removal; mechanism

二氧化钛作为一种性能优良的半导体光催化剂在降解环境污染方面的作用已受到广泛关注,并取得了一定进展<sup>[1~5]</sup>.我们曾对纳米二氧化钛脱除烟气中的二氧化硫的机理及光催化效率的影响因素进行了研究<sup>[6,7]</sup>,而烟气中与二氧化硫共存的氮氧化物也是产生光化学烟雾和酸雨的前驱物之一.尽管目前氮氧化物的脱除采用SCR, SNCR等技术,但都存在费用高,二次污染等

缺点,因此,为了降低烟气净化的费用,研究烟气脱硫脱硝新技术、新理论已成为大气污染控制领域中前沿性的研究方向<sup>[8~10]</sup>.本文利用自制负载型二氧化钛光催化剂对氮氧化物的脱除进行了实验研究,考察了影响氮氧化物光催化效率的主要因素,并对氮氧化物的吸附等性质进行了研究,为光催化氧化同时脱硫脱硝的应用提供了理论基础<sup>[11]</sup>.

\* E-mail: zhaoyi9515@163.com

Received October 24, 2007; revised April 27, 2008; accepted May 16, 2008.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和催化剂

以氟钛酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$  (C.P.) 和硼酸  $(\text{H}_3\text{BO}_3)$  (A.R.) 为前驱体制得负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 制备方法见前文<sup>[6,7]</sup>. 由于实验中紫外光的透过率直接影响到光催化脱硝效率, 本实验选择纯度为 99.9%、紫外光透过率 90% 以上的石英砂为载体 ( $\phi=4\sim 6$  mm), 以满足光催化反应所需要的光照强度. 催化剂负载量由沉积前后的重量决定, 本实验负载量为  $(2566 \text{ mg/kg}) \pm 5\%$ .

### 1.2 实验装置和反应器

实验装置见图 1, 反应器容积  $3.14 \times (3.6^2 - 1.6^2) \text{ cm}^2 \times 50 \text{ cm}$ , 是系统的核心装置, 它由环形不锈钢做壳体, 在反应器的中央放置光照强度为 40 W, 波长为 254.7 nm 的紫外灯, 灯的外部为石英管套, 其外壁到反应器内壁间的距离为 20 mm, 制得的负载型催化剂填充于其间.

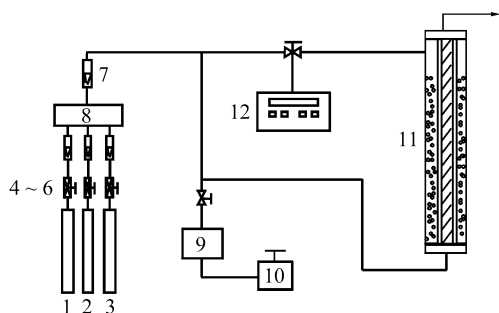


图 1 光催化氧化脱硝实验装置

1—NO 钢瓶, 2— $\text{N}_2$  钢瓶, 3— $\text{O}_2$  钢瓶, 4—6 钢瓶减压阀, 7—总流量计, 8—气体缓冲瓶, 9—水蒸汽发生器, 10—调压器, 11—光催化反应器, 12—烟气分析仪

Figure 1 The experimental set-up scheme of photocatalytic oxidation for NO removal

1—NO cylinder, 2— $\text{N}_2$  cylinder, 3— $\text{O}_2$  cylinder, 4—6—valve, 7—mass flow meter, 8—gas blender, 9—water vapour generator, 10—compressor, 11—photocatalysis reactor, 12—flue gas analyzer

### 1.3 实验方法

实验过程中, 将配制好的  $\text{NO}_x$  (90%  $\text{NO} + 10\% \text{NO}_2$ ) 气体与氮气和氧气按不同流量比例在混气瓶中预混, 得到不同组分的模拟烟气, 烟气流量由总流量计控制在  $0.128 \text{ m}^3/\text{h}$ . 通过三通阀切换, 测定  $\text{NO}_x$  初始浓度, 待初始浓度稳定后, 开启紫外灯, 模拟烟气连续通入反应器, 反应开始, 用烟气分析仪 (MRU95/3 CD 型烟气分析仪, 德国) 连续监测  $\text{NO}_x$  浓度变化. 实验产物亚硝酸根用  $N$ -(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定, 硝酸根的测定先用锌粉还原法将其还原为亚硝酸盐, 再用分光光度法测定.

### 1.4 光催化剂的表征

对  $\text{TiO}_2$  光催化剂的微观性质进行分析, 采用 KYKY2800B 型扫描电镜 (中国科学院科仪有限股份公司) 观测二氧化钛颗粒的分布情况, 采用 Y-2000 型 X 射线衍射仪 (丹东射线仪器集团股份有限公司) 和 Philips EM400ST 型透射电镜 (Philips 公司) 确定二氧化钛的晶相结构和纳米颗粒尺寸.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 组织形貌观测

图 2 和图 3 分别为二氧化钛光催化剂的扫描电镜和透射电镜照片, 由 SEM 形貌分析可看出, 二氧化钛颗粒分布较均匀, 局部有少量聚集, 薄膜结构较致密. 由 TEM 照片可看出晶粒为圆形, 尺寸约为 20 nm, 分散性良好.

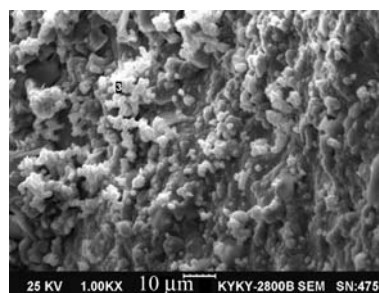


图 2  $\text{TiO}_2$  光催化剂样品的 SEM 照片

Figure 2 SEM image of the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst sample

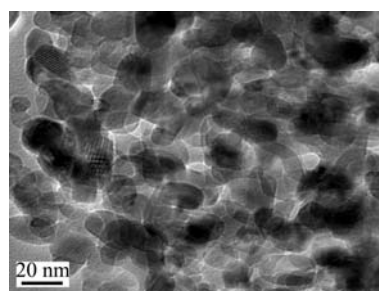
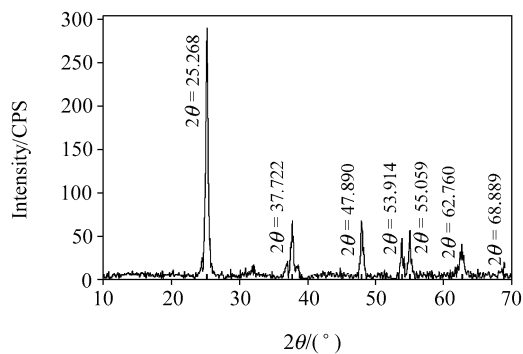


图 3  $\text{TiO}_2$  光催化剂的 TEM 照片

Figure 3 TEM image of the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst sample

#### 2.1.2 X 射线衍射分析

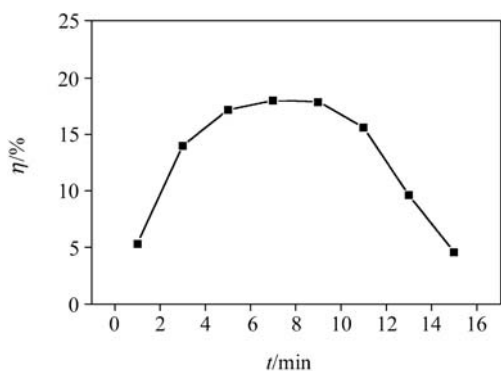
图 4 为  $\text{TiO}_2$  光催化剂的 XRD 图谱, 图中最强衍射峰  $2\theta$  角为  $25.268^\circ$ , 这与标准锐钛矿型二氧化钛谱线中  $2\theta$  角为  $25.28^\circ$  的最强特征峰相符, 可证明表征物为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ <sup>[12]</sup>. 根据 Scherrer 公式:  $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ , 计算得  $\text{TiO}_2$  的平均粒径约为 21.8 nm, 这与 TEM 的结果基本吻合.

图4 TiO<sub>2</sub>光催化剂的XRD图谱Figure 4 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> photocatalyst

## 2.2 NO光催化脱除实验

### 2.2.1 TiO<sub>2</sub>催化剂对NO的吸附

本实验所制备的负载型二氧化钛催化剂达到了纳米级, 其对NO应存在一定的物理吸附作用. 为了更准确地考察光催化在脱除NO中的作用, 实验在暗态, 仅有TiO<sub>2</sub>催化剂条件下进行了NO吸附实验. 结果如图5所示, 在NO初始浓度为868 mg/m<sup>3</sup>条件下, 负载型纳米TiO<sub>2</sub>对NO有一定吸附作用, 随着时间的增加, 吸附效率达到18%左右, 之后达到一个平衡期, 10 min后, 吸附穿透, 吸附效率下降, 直至恢复到初始浓度的范围.

图5 暗态下NO<sub>x</sub>的吸附曲线

实验条件: 暗态下, 负载型TiO<sub>2</sub>催化剂, 无O<sub>2</sub>, 无水蒸气, 反应温度: (60±5) °C

Figure 5 Adsorption graph of NO<sub>x</sub> under un-UV irradiation

Experimental conditions: without UV irradiation, supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst, without oxygen, without water vapour, reaction temperature (60±5) °C

### 2.2.2 NO浓度对光催化脱硝效率的影响

根据电厂烟气中氮氧化物的含量, 本实验设定NO在400 mg/m<sup>3</sup>~1600 mg/m<sup>3</sup>较高浓度范围进行, 实验结果如图6所示, 随着浓度的增加, 脱除效率增加, 在606 mg/m<sup>3</sup>和808 mg/m<sup>3</sup>脱除效率达到较高分别为53.6%和53%, 随后, 脱除效率逐渐下降. 分析原因是因为在较低浓度时吸附在催化剂表面的NO分子较少, 随着催化剂表面吸附底物浓度的增加, 光催化反应加快, 继续增加浓度, 光催化效率增加不明显, 直至有所下降.

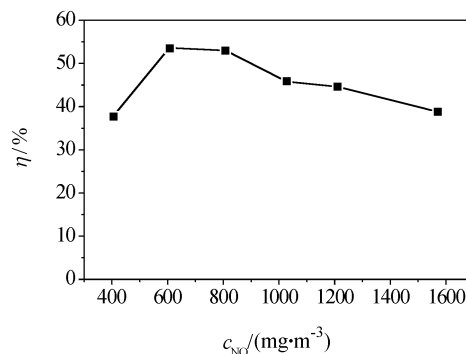


图6 NO浓度对光催化脱硝效率的影响

实验条件: 负载型TiO<sub>2</sub>催化剂, O<sub>2</sub>: 10%, H<sub>2</sub>O: 5%, 反应温度: (60±5) °C

Figure 6 Effect of NO initial concentration on removal efficiency

Experimental conditions: supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst, oxygen concentration 10%, humidity 5%, reaction temperature (60±5) °C

### 2.2.3 氧浓度对光催化脱硝效率的影响

许多研究资料表明<sup>[4,13,14]</sup>, 氧气在光催化脱硝过程中起着至关重要的作用. NO浓度在830 mg/m<sup>3</sup>时, 考察了氧气在0~10%的浓度范围内对光催化脱硝效率的影响, 结果如图7所示, NO的脱除效率在有氧和无氧条件下差异较大, 分别为52%左右和31%, 说明氧促进了光催化氧化反应的完成, 这与徐安武等<sup>[14]</sup>的研究结果类似. 氧浓度在4%~10%之间的脱硝效率为50.6%~53.2%, 表明模拟烟气中氧浓度在此范围变化时, 对NO脱除效率影响不显著, 根据燃煤烟气氧浓度接近10%的实际工况, 本研究选择氧浓度10%为各种实验条件下的氧含量.

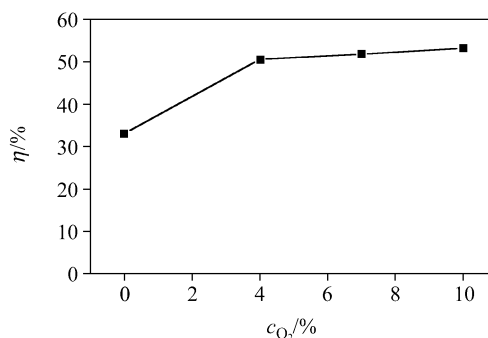


图7 氧浓度对光催化脱硝效率的影响

实验条件: 负载型TiO<sub>2</sub>催化剂, O<sub>2</sub>: 10%, H<sub>2</sub>O: 5%, 反应温度: (60±5) °C

Figure 7 Effect of O<sub>2</sub> concentration on NO removal efficiency  
Experimental conditions: supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst, oxygen concentration 10%, humidity 5%, reaction temperature (60±5) °C

### 2.2.4 湿度对光催化脱硝效率的影响

在NO的光催化反应过程中, 水分子提供了捕获光生空穴的羟基, 从而产生氧化性非常强的羟基自由基, 但当水量过多时, 可能影响光催化剂的活性<sup>[13,14]</sup>. 从图8可看出, 在NO浓度832 mg/m<sup>3</sup>时, 随着水蒸气量的增

加, 脱除效率逐渐增加, 湿度在 4%~6% 时效率最高, 之后, 随着湿度的增加, 光催化活性降低, 因此本实验选择湿度在 5% 左右。

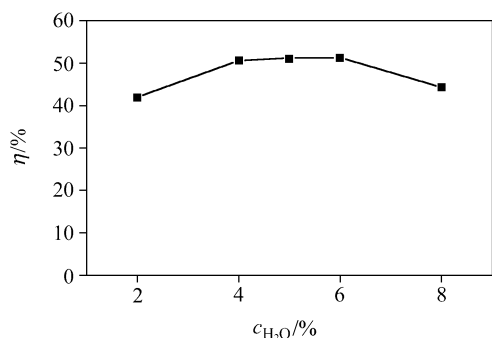


图 8 湿度对光催化脱硝效率的影响

实验条件: 负载型  $TiO_2$  催化剂,  $O_2$ : 10%,  $H_2O$ : 2%~8%, 反应温度:  $(60 \pm 5)^\circ C$

Figure 8 Effect of humidity on NO removal efficiency

Experimental conditions: supported  $TiO_2$  photocatalyst, oxygen concentration 10%, humidity 2%~8%, reaction temperature  $(60 \pm 5)^\circ C$

### 2.2.5 温度对光催化脱硝效率的影响

在  $NO$  初始浓度  $889 \text{ mg/m}^3$  时, 本实验在室温至  $220^\circ C$  范围内探讨了温度对光催化反应的影响. 实验结果如图 9 所示, 温度在此范围内并未引起光催化脱硝效率的明显变化, 因此, 也可以肯定温度对光催化反应的影响并不像热化学反应那样显著. 由于电厂烟气进入湿式脱硫装置后一般在  $50\sim 60^\circ C$  的温度范围内, 因此, 本实验研究的温度主要选择在  $60^\circ C$  左右。

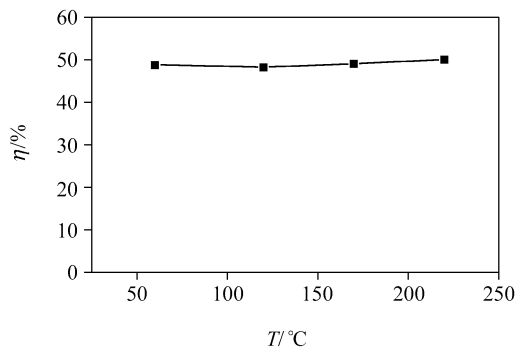


图 9 温度对光催化脱硝效率的影响

实验条件: 负载型  $TiO_2$  催化剂,  $O_2$ : 10%,  $H_2O$ : 5%, 反应温度:  $(21\sim 220)^\circ C$

Figure 9 Effect of temperature on NO removal efficiency

Experimental conditions: supported  $TiO_2$  photocatalyst, oxygen concentration 10%, humidity 5%, reaction temperature  $(21\sim 220)^\circ C$

表 1 淋洗液和吸收液中  $NO_3^-$  和  $NO_2^-$  的离子浓度

Table 1 The ion concentration of  $NO_3^-$  and  $NO_2^-$  in the leaching liquid and the absorption liquid

浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	NO 初始浓度			
	$606 \text{ mg/m}^3$	$808 \text{ mg/m}^3$	$1028 \text{ mg/m}^3$	$1211 \text{ mg/m}^3$
吸收液 $NO_3^-$	2.938	2.036	2.133	3.672
$NO_2^-$ ( $10^{-3}$ )	0.196	0.161	0.161	0.374
淋洗液 $NO_3^-$	5.324	6.619	17.842	24.964
$NO_2^-$	—	—	—	—

## 2.3 $TiO_2$ 光催化脱硝的反应机理

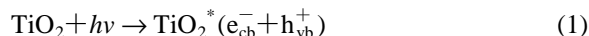
### 2.3.1 脱硝产物分析

用化学方法分析了实验过程中的淋洗液和吸收液中的脱除产物. 结果见表 1, 可以看出, 产物中含有一定浓度的硝酸根和亚硝酸根, 其中硝酸根占绝对优势, 且随着  $NO$  初始浓度的增加, 产物中硝酸根含量有增加的趋势. 这说明在光催化反应器内发生了  $NO$  的氧化反应, 其氧化剂可能是来自于二氧化钛光催化产生的羟基自由基等氧化物种, 生成的  $NO_2$  一部分随模拟烟气排出并被吸收液吸收, 另一部分被烟气中的水蒸气吸收在催化剂表面形成硝酸根含量较高的淋洗液, 而其中的亚硝酸根很快被氧化成硝酸根。

### 2.3.2 脱硝机理分析

目前, 对光催化脱硝的反应机理主要有两种解释, 其一是认为  $TiO_2$  光催化脱除  $NO$  发生了光催化氧化反应, 其原理是利用  $TiO_2$  光照激发产生空穴的氧化性和电子的还原性对吸附于催化剂表面的污染物进行光降解. 另外一种机理认为  $TiO_2$  光催化脱除  $NO$  发生的是光催化还原反应. 一般情况下是在缺氧、封闭、无水,  $NO$  气体的压力比空气中  $NO$  的分压大 1 万倍的压力条件下进行<sup>[15]</sup>,  $NO$  发生还原反应的产物主要为  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ . 显然, 这一结果与本实验脱除产物生成的硝酸盐和亚硝酸盐不同. 因此, 根据上述对光催化产物的化学分析认为, 本实验光催化脱硝机理是基于光催化氧化的原理. 其过程分析如下:

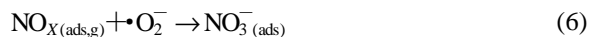
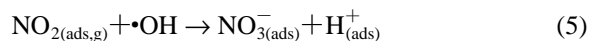
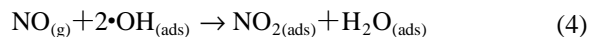
以波长小于  $385 \text{ nm}$  的紫外光照射纳米  $TiO_2$  催化剂表面时, 会产生大量的具有强氧化性和还原性的电子-空穴对, 即:



具有较大反应活性的空穴和电子一般会与催化剂表面吸附的  $H_2O$ ,  $OH^-$  和  $O_2$  反应, 形成具有强氧化性的羟基自由基.



在本实验中, 氧气和水蒸气存在条件下, 经  $\text{TiO}_2$  光催化产生的强氧化自由基可将  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$  或  $\text{NO}_3^-$ .



$\text{NO}_3^-$  会残积在催化剂的表面, 降低催化剂的活性, 可根据反应(7)用水从催化剂表面去除  $[\text{HNO}_3]$  化合物, 催化剂活性可得到恢复.



本实验  $\text{NO}$  光催化氧化的脱除过程中, 除了纳米  $\text{TiO}_2$  对  $\text{NO}$  的少量物理吸附作用外,  $\text{TiO}_2$  催化剂的光催化氧化作用是主要的. 这一机理分析和许多研究结论是相类似的<sup>[13,14,16,17]</sup>. Dalton<sup>[16]</sup>和 Hashimoto 等<sup>[17]</sup>利用 XPS 和 Raman 光谱仪测定了  $\text{NO}$  和  $\text{TiO}_2$  催化剂之间的表面反应, 表明  $\text{TiO}_2$  锐钛矿型的表面存在较好的晶格缺陷, 有比金红石型更高的催化活性, 能有效将  $\text{NO}$  转化为硝酸盐类.

### 3 结论

(1) 经扫描电镜、透射电镜和 X 射线衍射等方法表征, 本实验自得的催化剂为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ , 其颗粒分布均匀, 纳米粒径较小, 具有较强的光催化性能.

(2)  $\text{TiO}_2$  催化剂对  $\text{NO}$  有一定的吸附作用, 但脱除过程以催化氧化为主. 烟气中氧气、湿度、底物浓度等对  $\text{NO}$  的脱除效率影响显著. 在最佳实验条件下,  $\text{NO}$  脱除效率可达 53.6%, 结合有关  $\text{SO}_2$  光催化氧化的研究结果, 如果采用稀氨水作吸收液, 可发展一种可资源化的烟气同时脱硫脱硝技术.

(3) 脱除产物为硝酸根及亚硝酸根, 淋洗液和吸收液中  $\text{NO}_3^-$  是脱除产物的优势物种. 由此可推断光催化脱硝的反应机理是光催化氧化反应.

### References

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Xie, C.; Xu, Z.-L.; Yang, Q.-J.; Li, N.; Wang, D.-B.; Du, Y.-G. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2005**, *21*, 48.
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 5528.
- Barman, S.; Philip, L. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1035.
- Jing, L.-Q.; Sun, X.-J.; Cai, W.-M.; Li, X.-Q.; Fu, H.-G.; Hou, H.-O.; Fan, N.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1241 (in Chinese).  
(井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 李晓倩, 付宏刚, 候海鸽, 范乃英, 化学学报, **2003**, *61*, 1241.)
- Zhao, Y.; Zhao, L.; Han, J.; Wang, S.-Q. *Proc. CSEE* **2007**, *27*, 51 (in Chinese).  
(赵毅, 赵莉, 韩静, 王淑勤, 中国电机工程学报, **2007**, *27*, 51.)
- Zhao, Y.; Zhao, L.; Han, J.; Xu, Y.-Y.; Wang, S.-Q. *Sci. China, Ser. E* **2008**, *51*, 268 (in Chinese).  
(赵毅, 赵莉, 韩静, 许勇毅, 王淑勤, 中国科学(E), **2008**, *51*, 268.)
- Zhao, Y.; Ma, S.-C.; Li, Y.-Z.; Zhao, J.-H.; Fu, Y.-C. *Proc. CSEE* **2002**, *22*, 108 (in Chinese).  
(赵毅, 马双忱, 李燕中, 赵建海, 付延春, 中国电机工程学报, **2002**, *22*, 108.)
- Zhao, Y.; Ma, S.-C.; Huang, J.-J.; Xu, P.-Y.; Wang, L.-D.; Hua, W. *Proc. CSEE* **2003**, *23*, 236 (in Chinese).  
(赵毅, 马双忱, 黄建军, 许佩瑶, 汪黎东, 华伟, 中国电机工程学报, **2003**, *23*, 236.)
- Zhao, Y.; Ma, S.-C.; Huang, J.-J.; Xu, P.-Y.; Wang, L.-D. *Proc. CSEE* **2005**, *25*, 120 (in Chinese).  
(赵毅, 马双忱, 黄建军, 许佩瑶, 汪黎东, 中国电机工程学报, **2005**, *25*, 120.)
- Zhao, Y.; Zhao, L.; Han, J.; Xu, Y.-Y. *Power. Engin.* **2007**, *27*, 411 (in Chinese).  
(赵毅, 赵莉, 韩静, 许勇毅, 动力工程, **2007**, *27*, 411.)
- Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L.; Lu, H.-B. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 312 (in Chinese).  
(刘艳, 梁沛, 郭丽, 卢汉兵, 化学学报, **2005**, *63*, 312.)
- Ibusui, T.; Takeuchi, K. *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 93.
- Xu, A.-W.; Liu, H.-Q.; Li, Y.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 1251 (in Chinese).  
(徐安武, 刘汉钦, 李玉光, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 1251.)
- Cant, N. W.; Cole, J. R. *J. Catal.* **1992**, *134*, 317.
- Dalton, J. S.; Janes, P. A.; Jones, N. G.; Nicholson, J. A.; Hallam, K. R.; Allen, G. C. *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 415.
- Hashimoto, K.; Wasada, K.; Toukai, N.; Kominami, H.; Kera, Y. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *136*, 103.