

DOI: 10.13208/j.electrochem.120930

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 1-6

Artical ID:1006-3471(2014)01-0000-00

Http://electrochem.xmu.edu.cn

烟气吸收液中亚硝酸铵的电化学氧化处理技术

芦永红, 董小波, 王丽莎, 刘 燕, 祝陈坚, 徐海波*

(中国海洋大学 化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 为实现燃煤电厂烟气脱硫、硝和汞一体化工艺中吸收液副产物亚硝酸铵的废物利用, 采用电化学氧化处理技术将吸收液中亚硝酸铵转化为硝酸铵。采用极化曲线、循环伏安曲线和恒电流法等多种电化学测试方法评价和选取电极材料, 探讨电解液组成的影响, 得到优化的电化学氧化工艺参数, 并用化学分析法验证了电化学氧化处理效果。

关键词: 电化学氧化; 脱硝; 烟气; 水处理; 碳纤维

中图分类号: O646

文献标识码: A

氮氧化物与二氧化硫是酸雨的主要成分, 火电行业污染严重, 首要需降低 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 和粉煤灰等空气污染物的排放。

燃煤电厂烟气脱硫、硝和汞一体化工艺是一种有发展前景的新兴技术, 可将现有成熟的氨催化氧化技术与氨法脱硝工艺相结合, 氨催化氧化能使部分 NO (50% ~ 60%) 氧化为可吸收的 NO_2 , 在烟气中添加一定配比的 NO_2 , 碱性氨水可将 NO_x 和气态硫化物同时吸脱。除此外, 低于 200 °C 时, NO_2 还会将烟气中的零价汞氧化为二价汞协同脱除。脱汞副产物(氯化铵基汞)主要富集于底泥, 可进行回收, 避免汞的二次污染。吸收液的副产物有亚硫酸铵、硝酸铵和亚硝酸铵, 通入空气氧化后, 只有亚硫酸铵被氧化成硫酸铵, 而硝酸铵和亚硝酸铵的比例几乎不变。硫酸铵和硝酸铵均可作化肥, 因此若能将吸收液中的亚硝酸铵再转化为硝酸铵将极其有益^[1-2]。

电化学技术高效便捷, 已成为污水处理的重要发展方向。电化学脱氮技术包括电化学氧化去除污水的氨氮(铵离子、氨水、溶于水的氨气)^[3-5], 或电化学还原去除污水中的硝酸盐^[6-7]、亚硝酸盐^[8-10]等无机氮, 而电化学氧化方法处理亚硝酸盐的文献却很少。Lin 等^[11]利用石墨阳极和钛氧化物阴极从养殖

废水同时去除铵根离子和亚硝酸根离子, 析氯还可促使亚硝酸盐转化为硝酸盐, 酸性条件利于去除亚硝酸盐, 而碱性条件利于去除铵根离子, 且前者速率远快于后者。

本文运用电化学氧化处理亚硝酸铵, 并将其进一步转化为硝酸铵肥料, 提高氮源可利用率, 降低环境污染, 为液相氧化脱除亚硝酸根离子提供了新思路。若考虑吸收液的化学组成, 还须选择合适的电极: 如阳极对亚硝酸根离子有电催化活性, 对铵根离子惰性; 阴极对硝酸根离子和亚硝酸根离子无还原活性。文中通过电化学测试技术评价和选取合适的电极, 探讨电解液组成的影响, 择优电化学氧化工艺参数, 采用化学分析验证电化学氧化处理效果, 建立烟气脱硫、硝和汞吸收液中亚硝酸铵的电化学氧化处理技术。

1 实 验

1.1 电极材料选择

1) 阴 极

304 不锈钢板与 TA_2 钛板用环氧树脂包封(工作面积 1 cm^2)作工作电极, 除油、打磨后, 用蒸馏水冲洗干净, 与 Ti/IrO_2 辅助电极、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (pH 3.0, 5.5) 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2$ (pH 3.0, 6.7) 电解液组成测试体系。室温下测试阴极极化曲线, 扫

描电位区 $-1.5 \sim 0 \text{ V}$ (即开路电位), 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2) 阳 极

聚丙烯腈基碳纤维刷 (碳刷, Carbon fiber brush, 自制^[12], 长 30 mm , 直径 30 mm) 作工作电极, 蒸馏水冲洗至洁净, 与 Ti/IrO_2 辅助电极、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} 7.0$) 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ 电解液 ($\text{pH} 7.0$) 组成测试体系. 室温测试阳极极化曲线, 扫描区间 0 (即开路电位) $\sim 1.0 \text{ V}$, 扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2 电解液浓度与 pH 值

对加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 支持电解质的 $5 \times 10^{-5} \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ 溶液, 循环伏安法测试 NO_2^- 浓度对电化学氧化性能的影响, 电位范围 $0.10 \sim 0.68 \text{ V}$, 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

pH 值低时, NO_2^- 和 NO_3^- 易阴极还原, pH 值高, NH_4^+ 与 OH^- 结合导致 NH_4^+ 浓度减小. 故选取 pH 分别为 4.6 、 5.6 、 6.6 、 7.6 和 8.6 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液, 电位范围 $0.10 \sim 0.68 \text{ V}$, 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

电化学实验在美国 Princeton 的 PAR 273A 恒电位仪上进行, 三电极体系 (饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极), 使用 PowerSuite 电化学测试系统.

1.3 电化学氧化参数测定

将碳刷阳极 (长 180 mm , 直径 30 mm)、TA2 钛丝阴极 (三支长 250 mm , 直径 1 mm , 并联) 固定于内径 70 mm , 长 250 mm 的有机玻璃管内, 放入

$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 ($\text{pH} = 7.0$, 5 L , 直流水泵循环供应). 采用 ZF-9 恒电位/恒电流仪 (上海正方电子) 恒电流测试, 电流分别控制 200 、 400 、 600 和 800 mA , 自动采集阳极电极电位变化曲线, 1 h 后测定溶液 pH 值. 随后, 600 mA 恒电流测试并连续改变流量, 每个流量恒流 20 min 后测试槽压.

对 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 ($\text{pH} = 7.0$, 5 L) 以 600 mA 电流, $300 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 流量连续电化学氧化处理 22 h . 每隔 1 h 调整一次溶液 pH 值 (7.0), 每 2 h 取样一次 (1 mL), 样品稀释后采用分光光度法测定硝酸根离子、亚硝酸根离子和铵根离子的含量^[13].

2 结果与讨论

2.1 电极材料

图 1 是 Ti 和 304 不锈钢电极在 NaNO_3 和 NaNO_2 溶液中的阴极极化曲线. 图 1A 曲线具有典型的氧还原和析氢还原反应特征: 在发生明显的析氢反应前, 由氧还原的电化学极化区、极限扩散区和混合控制区构成. 四条曲线中氧的极限扩散电流密度相近, 约为 $70 \sim 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (见图 1 中垂线); Ti 电极在两种 pH 值下析氢电位均约为 -1.26 V , 而不锈钢在弱酸化后的溶液中析氢电位显著正移 ($\text{pH} 5.5$ 时为 -1.27 V , $\text{pH} 3.0$ 时则正移到约 -0.9 V), 析氢电流也比较大. 图 1A 曲线特征表明, 弱酸和中性条件下两种电极对 NO_3^- 均没有明显的还原反应

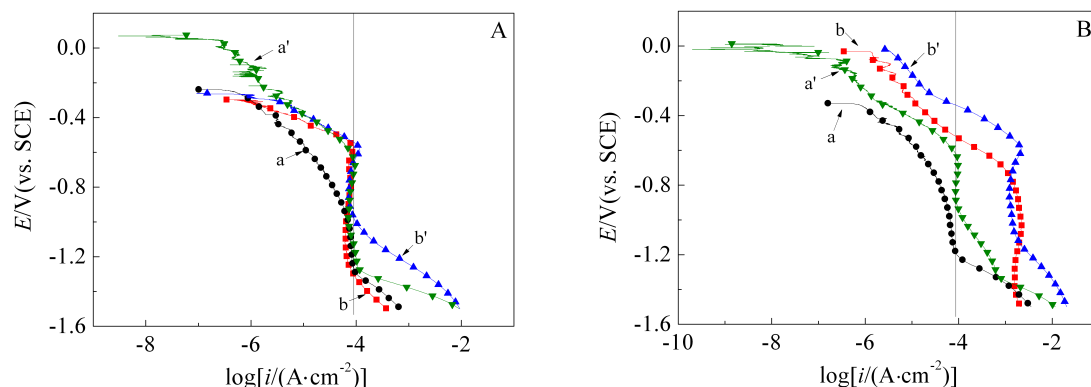


图 1 Ti 和 304 不锈钢电极在 NaNO_3 和 NaNO_2 溶液中的阴极极化曲线

A: a. $\text{pH} = 5.5$, Ti; b. $\text{pH} = 3.0$, Ti; a'. $\text{pH} = 5.5$, 304SS; b'. $\text{pH} = 3.0$, 304SS

B: a. $\text{pH} = 6.7$, Ti; b. $\text{pH} = 3.0$, Ti; a'. $\text{pH} = 6.7$, 304SS; b'. $\text{pH} = 3.0$, 304SS

Fig. 1 Polarization curves of Ti and 304SS in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ (A) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ (B) (scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

A: a. $\text{pH} = 5.5$, Ti; b. $\text{pH} = 3.0$, Ti; a'. $\text{pH} = 5.5$, 304SS; b'. $\text{pH} = 3.0$, 304SS

B: a. $\text{pH} = 6.7$, Ti; b. $\text{pH} = 3.0$, Ti; a'. $\text{pH} = 6.7$, 304SS; b'. $\text{pH} = 3.0$, 304SS

活性. 从图 1B 曲线可见, Ti 电极在中性条件下仍然保持典型的氧还原和析氢还原反应特征, 其余曲线均呈现了新的还原反应特征, 即极化电流密度大于 $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时对应的电极电位相比图 1A 都大幅度正移. 由上述曲线特征变化和溶液组成可判断发生了 NO_2^- 的还原反应, 且在弱酸条件更有利于 NO_2^- 的还原. 总之, Ti 电极在中性条件下对 NO_3^- 和 NO_2^- 均无还原活性, 适宜作为阴极.

图 2 是碳刷电极在 pH 7.0 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液中的阳极极化曲线. 从图 2 可以看出, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液阳极极化电流很小, 而在 NaNO_2 溶液阳极反应电流急剧增加, 两种溶液体系均未观察到气体生成. 由此表明, 碳刷电极具有 NO_2^- 阳极氧化电催化活性, 而对 NH_4^+ 电化学氧化则为惰性, 极适合作为阳极材料.

聚丙烯腈基碳纤维含碳量大于 93%, 余量为氧、氮和氢, 具有良好的导电性和耐蚀性, 其微米级丝状结构能提供较高比表面积和好的传质性能, 可广泛用于污水处理^[14]. 碳纤维丝制成刷状电极更利于流动状态下的传质.

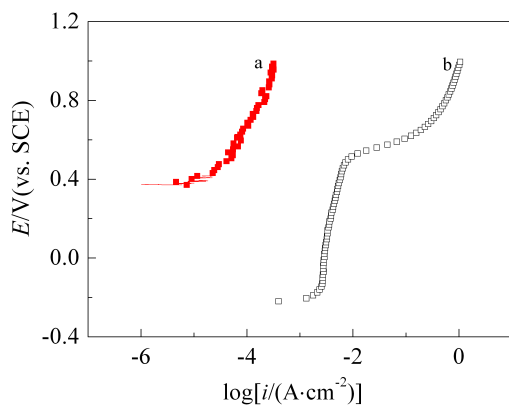


图 2 碳刷(CFB)电极在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (a) 或 NaNO_2 (b) 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of CFB in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pH = 7.0) (a) and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ (pH = 7.0) (b) scan rate: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.2 NO_2^- 浓度和 pH 值

图 3A 是碳刷电极在不同浓度 NaNO_2 溶液 (含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 支持电解质) 中的循环伏安曲线. 从图中可见, NaNO_2 浓度降低其峰电流减小, 起峰电位正移. 当浓度低于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氧化电流很小, 故低浓度下 NO_2^- 的电化学氧化并不

可取.

图 3B 给出了在弱酸和中性 pH 值附近的循环伏安曲线. 从图中可以看到, 在 pH = 8.6 时其峰电流显著变小, 表明过度碱化不利于 NO_2^- 的阳极氧化.

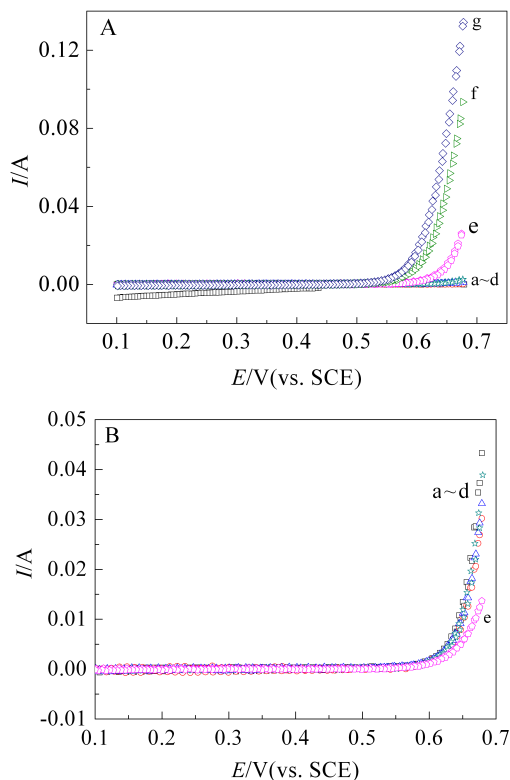


图 3 碳刷(CFB)电极在不同浓度 NaNO_2 (含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液(A) 和不同 pH 值的 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液(B) 的循环伏安曲线

A: a. $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; d. $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; e. $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; f. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; g. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

B: a. pH = 4.6; b. pH = 5.6; c. pH = 6.6; d. pH = 7.6; e. pH = 8.6

Fig. 3 Cyclic voltammograms of CFB in NaNO_2 with different concentrations (containing $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (A) and $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ with different pH values (B) (scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) A: a. $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; d. $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; e. $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; f. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; g. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

B: a. pH = 4.6; b. pH = 5.6; c. pH = 6.6; d. pH = 7.6; e. pH = 8.6

2.3 电化学氧化参数测定

在静态条件下, 记录了不同电流下碳刷电极

NO_2^- 阳极氧化的计时电位曲线, 如图 4 所示. 从图 4 可见, 在选取的电流范围均可以得到稳定的电位平台. 将其平台电位和恒电流电解 1 h 后的溶液 pH 值列于表 1. 从表中数据可知, 阳极氧化电流增加 4 倍, 平台电位仅正移了 155 mV, 而溶液 pH 值并无过度碱化, 说明此电化学氧化技术有极好的可行性.

实际体系是流动循环运行, 因此可通过改变流量, 在 600 mA 恒电流条件下, 各流量下恒流 20 min, 测试电解单元的槽压. 流量从 $80 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 递增至 $380 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 其槽压波动不大 ($3.65 \sim 3.77 \text{ V}$), 表明流量改变对电化学氧化的影响很小.

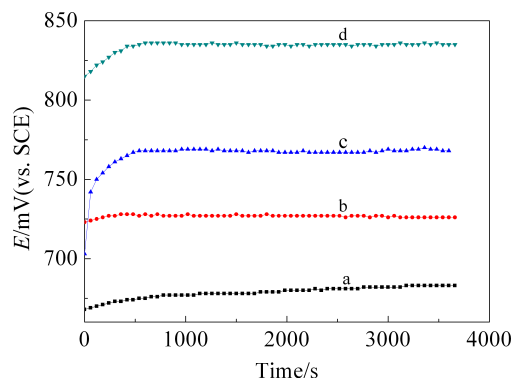


图 4 不同氧化电流碳刷阳极电位-时间曲线

Fig. 4 Relationship between anodic potential of CFB and time at different oxidation currents in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7.0, 5 \text{ L}$)
a. 200 mA; b. 400 mA; c. 600 mA; d. 800 mA

表 1 不同电流氧化恒流 1 h 电解液的 pH 值和阳极稳定电位

Tab. 1 PH and stable anodic potential after 1 h at different oxidation currents in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7.0, 5 \text{ L}$)

Current/mA	pH	Stable anodic potential/mV
200	7.4	680
400	7.8	727
600	7.8	768
800	7.9	835

2.4 电化学氧化技术效果评价

综上所述, 建立了碳纤维刷阳极、钛阴极和

$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7.0, 5 \text{ L}$) 待处理模拟吸收液组成的循环流动电化学氧化电解单元. 因电化学氧化后期 NO_2^- 浓度较低, 为了防止碳刷极化氧化及提高低浓度下的传质性能, 故选取 600 mA 工作电流和 $300 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 流量. NO_2^- 完全转化为 NO_3^- 需 22.3 h, 图 5 记录了 22 h 电解单元的槽压-时间曲线. 从图 5 可以看到, 前 10 h (I 区) 槽压缓慢升高, 而后增速变大 (II 区), 16 h 后 (III 区) 又趋于平缓. 这与连续电化学氧化过程 NO_2^- 浓度变化有关: 反应初期其浓度高、槽压平稳, 中期随着其浓度的减小, 槽压快速升高, 后期其浓度很小, 不足以支持高工作电流, 此时还可能发生碳纤维的氧化, 致使槽压缓慢升高. 在 0 ~ 16 h 时间, 槽压 $3.5 \sim 4.0 \text{ V}$.

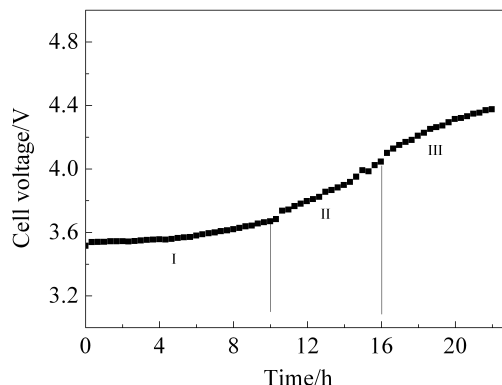


图 5 流动体系电化学氧化电解单元槽压-时间曲线

Fig. 5 Relationship between cell voltage of electrolyte tank and time in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7.0, 5 \text{ L}$) with the flow rate of $300 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ at oxidation current of 600 mA

图 6 为不同电化学氧化时间通过化学分析法^[13]测得溶液中 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的相对百分含量. 经拟合可知, NH_4^+ 浓度变化较小, 其相对百分含量为 62%, 这与初始配比 NH_4^+ 的相对百分含量 67% 相比略有不同, 除了系统误差外, 也可能因阴极析氢还原导致电极表面的局部碱化, 使少量 NH_4^+ 以 NH_3 气体释放, 而 NO_2^- 和 NO_3^- 含量的变化趋势基本符合.

22 h NO_2^- 转化成 NO_3^- 的转化率达到 98.1%, 基本符合理论计算. 考虑经济因素及碳纤维阳极稳定性, 电化学氧化时间取 16 h 为宜, 此时 NO_2^- 转化率可达 72%, 其剩余浓度接近于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

此外,电化学氧化过程中需调节溶液 pH 值,初期每隔 1 h 加入 1 mL 硝酸(20%, by volume),随时间延长,硝酸加入量即可渐减,16 h 其 pH 值基本维持于 7.

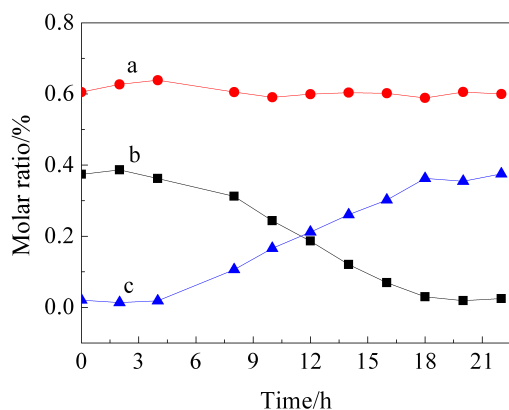


图6 流动体系恒流电化学氧化电解单元 NH_4^+ , NO_2^- 和 NO_3^- 三种离子比例变化

Fig. 6 Molar ratio changes of NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- with time in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pH = 7.0, 5 L) with the flow rate of $300 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ at oxidation current of 600 mA a. NH_4^+ ; b. NO_2^- ; c. NO_3^-

3 结 论

为实现燃煤电厂脱硫、硝和汞一体化工艺中吸收液副产物亚硝酸铵的废物利用,本文建立了亚硝酸铵转化为硝酸铵的电化学氧化处理技术,构制了碳纤维刷阳极、钛阴极和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pH = 7.0, 5 L) 待处理模拟吸收液的循环流动电化学氧化电解单元. 在中性条件下,600 mA 恒流电化学氧化,经 22 h NO_2^- 转化率达 98.1%. 考虑到经济因素和碳纤维阳极稳定性,电化学氧化时间选取 16 h 为宜,此时 NO_2^- 剩余浓度接近 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,转化率可达 72%.

今后还需降低阴极析氢过电位,提高阳极对 NO_2^- 氧化的电催化活性和电极本身的稳定性.

致 谢:

感谢中国环境科学研究院张凡研究员提供的相关资料.

参考文献(References):

[1] Zhao N (赵娜), Lv R B (吕瑞滨). Present situation and prospect of flue gas simultaneous desulfurization and denitrification[J]. China Resources Comprehensive Utilization

(中国资源综合利用), 2011, 29(10): 31-33.

- [2] Luo L H (罗龙海). The research progress of simultaneous desulfurization and denitration of flue gas[J]. Guozhou Chemical Industry(广州化工), 2011, 39(21): 31-33.
- [3] Li W D(李伟东), Zhao D F(赵东风). Treatment of ammonia-nitrogen in landfill leachate by electro-catalytic oxidation process[J]. Industrial Water & Wastewater (工业用水与废水), 2006, 37(6): 42-44.
- [4] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. Water Research, 2006, 40(7): 1431-1441.
- [5] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO_2 anode[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(22): 4356-4364.
- [6] Szpyrkowicz L, Daniele S, Radaelli M, et al. Removal of NO_3^- from water by electrochemical reduction in different reactor configurations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(1/2): 40-50.
- [7] Katsounaros L, Ipsakis D, Polatides C, et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52: 1329-1338.
- [8] Wang S F (王升富), Du D (牡丹), Zou Q C (邹其超). Super molecular film of phosphomolybdic anions—L-cysteine self-assembled modified electrode and its electrocatalytic reduction to nitrite[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2002, 30(2): 178-182.
- [9] Polatides C, Dortsiou M, Kyriacou G. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (25/26): 5237-5241.
- [10] Wang Y (汪云), Zhou D M (周东美), Chen G (陈刚), et al. The Electrochemical polymerization of methylene violet and electrocatalytic reduction of nitrite[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18(6): 864-868.
- [11] Lin S H, Wu C L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture[J]. Water Research, 1996, 30 (3): 715-721.
- [12] Xu H B (徐海波), Lu Y H (芦永红), Zhang W (张伟), et al. Dissolved oxygen seawater battery with electrochemical capacitance[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2012, 18(1): 24-30.
- [13] Zhu C J (祝陈坚). Experiment of seawater analytical chemistry[M]. Qingdao: Ocean University of China Press (中国海洋大学出版社), 2006: 51-69.
- [14] Brasquet C, Le Cloirec P. Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1307-1313.

Electrochemical Oxidation of Ammonium Nitrite in Absorption Solution of Flue Gas

LU Yong-hong, DONG Xiao-bo, WANG Li-sha, LIU Yan, ZHU Chen-jian, XU Hai-bo*

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education; College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: In order to make full uses of ammonium nitrite in absorption solution from flue gas simultaneous desulfurization, denitrification and demercurization processes, here the electrochemical oxidation method was used to transform ammonium nitrite into ammonium nitrate. By using polarization curve, cyclic voltammogram and galvanostatic methods, suitable electrode materials were evaluated and chosen. The influence of electrolyte composition was discussed and the appropriate process parameters were obtained. Finally, the effect of electrochemical oxidation was confirmed by chemical analysis method. In $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ simulated absorption solution (5 L, $\text{pH} = 7.0$) and by using titanium cathode and carbon fiber brush anode, the transformed efficiency of nitrite ion reached 72% after 16 h with the oxidation current of 600 mA.

Key words: electrochemical oxidation; denitrification; flue gas; water treatment; carbon fiber