

DOI: 10.11949/0438-1157.

逆电渗析脱硝反应器稳态建立机制及脱硝性能研究

黄佳欣¹, 胡军勇^{1,2}, 谭学诣¹, 张森琦¹, 曾俊立¹, 张嘉杰^{1,2}, 马素霞^{1,2}(¹ 太原理工大学电气与动力工程学院, 山西 太原 030024; ² 煤电清洁智能控制教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 在燃煤烟气治理趋近“近零排放”的背景下, 低浓度NO的深度脱除与烟气余热利用具有重要意义。为此, 构建逆电渗析 (RED) 脱硝反应器, 通过改变常规逆电渗析反应器的氧化还原反应类型, 以实现NO的深度氧化脱除。实验研究了反应器运行过程中电极液pH值的变化规律, 并分析进料盐溶液流速和电极液流速对反应器脱硝性能的影响。结果表明, 电极液pH值具有自稳定性, 不同初始pH值条件下均可自趋稳定在2左右, 反应器在实验时段内表现出较好的稳定运行特征; 同时, 提高进料盐溶液流速和电极液流速均可显著缩短反应器稳态建立时间, 并提升其脱硝效率。该研究为烟气末端低浓度NO深度脱除及低温余热利用提供了实验基础。

关键词: 逆电渗析; 反应器; 盐差能; 电化学; 氧化; 烟道气; 电导率

中图分类号: TK 09

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Mechanisms of steady-state establishment and denitrification performance of reverse electrodialysis denitrification reactor

HUANG Jiaxin¹, HU Junyong^{1,2}, TAN Xueyi¹, ZHANG Miaoqi¹, ZENG Junli¹, ZHANG Jiajie^{1,2}, MA Suxia^{1,2}

(¹ College of electrical and power engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² Key Laboratory of Cleaner Intelligent Control on Coal & Electricity, Ministry of Education(MOC) College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Against the backdrop of coal-fired flue gas treatment approaching "near-zero emissions," the deep removal of low-concentration NO and the utilization of flue gas waste heat are of significant importance. To this end, a reverse electrodialysis (RED) denitrification reactor was constructed, modifying the type of redox reaction typically employed in conventional RED reactors to achieve the deep oxidative removal of NO. Experimental investigations examined the variations in electrode solution pH during reactor operation and analyzed the impact of the feed salt solution flow rate and electrode solution flow rate on the reactor's denitrification performance. The results demonstrate that the electrode solution pH exhibits self-stabilizing characteristics; regardless of the initial pH value, it consistently converges toward a stable value of approximately 2, indicating that the reactor maintained excellent operational stability throughout the experimental period. Furthermore, increasing both the feed salt solution flow rate and the electrode solution flow rate was found to significantly reduce the time required for the reactor to reach a steady state, while simultaneously enhancing its denitrification efficiency. This study provides an

收稿日期: 2026-02-09 修回日期: 2026-06-01

通信作者: 胡军勇 (1989—), 男, 博士, 副教授, hujunyong@tyut.edu.cn

第一作者: 黄佳欣 (2001—), 男, 硕士研究生, 1538672751@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(52576084)

引用本文: 黄佳欣, 胡军勇, 谭学诣, 张森琦, 曾俊立, 张嘉杰, 马素霞. 逆电渗析脱硝反应器稳态建立机制及脱硝性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–12

Citation: HUANG Jiaxin, HU Junyong, TAN Xueyi, ZHANG Miaoqi, ZENG Junli, ZHANG Jiajie, MA Suxia. Mechanisms of steady-state establishment and denitrification performance of reverse electrodialysis denitrification reactor[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–12

experimental foundation for the deep removal of low-concentration NO in flue gas tail streams, as well as for the utilization of low-temperature waste heat.

Keywords: reverse electrodialysis; reactor; salinity gradient energy; electrochemistry; oxidation; flue gas; electrical conductivity

引 言

煤炭作为我国能源结构中的主体能源,在相当长时期内仍将发挥不可替代的作用。统计数据显示,2024年我国煤炭消费量占能源消费总量的53.2%^[1]。在煤炭大规模开发与利用过程中,其燃烧排放的污染物已成为大气污染的重要来源之一。其中,氮氧化物(NO_x)作为排放量较大且危害突出的典型大气污染物,2024年的排放总量高达886.61万吨,对生态环境和公众健康构成了持续而严峻的挑战^[2]。同时,燃煤烟气排放过程中释放的大量中低温余热也是值得关注的内容。例如,电厂燃煤锅炉的烟气通常在120℃至150℃的温度下排出^[3],这部分热量在锅炉热损失中占有较高比例,具有较大的回收利用潜力。

NO_x在大气环境中的危害具有多重性和复杂性。NO_x在大气中经过一系列光化学反应,可氧化生成硝酸(HNO₃)并进一步形成硝酸盐等二次颗粒物,从而促进酸雨和雾霾的产生^[4-11]。因此,NO_x减排已成为我国大气污染防治工作中的关键环节之一。针对NO_x排放问题,我国已在燃煤电厂和工业锅炉等领域采取了多种控制措施。例如选择性催化还原(SCR)脱硝技术、富氧燃烧技术以及燃烧过程优化等^[12-14]。这些技术在燃煤烟气的NO_x控制中已得到广泛应用,有效降低了NO_x的排放水平。然而,在实际运行条件下,脱硝系统处理后排放的烟气中仍可能存在少量的NO_x。随着国家环保要求的日趋严苛^[15]，“近零排放”成为大势所趋^[16-18]，例如在燃煤电厂超低排放烟气治理工程技术规范^[19]中指出NO_x排放质量浓度不高于50 mg·m⁻³，如何高效、经济地实现对目前排放烟气中NO_x的深度脱除,是当前亟需解决的技术难题。与此同时,现有热分离技术能够利用烟气中的低温余热实现盐溶液的分离与再生^[20-21],从而恢复浓、稀盐溶液之间的浓度梯度。因此,将低温余热利用与烟气脱硝过程相结合,为烟气污染物深度脱除与余热资源化利用的协同作用提供了新的思路。

在此背景下,高级氧化技术^[22](AOPs)因其对低

浓度NO_x具有良好的氧化脱除效果而受到广泛关注^[23-24]。该类技术的基本原理是通过物理或化学手段产生强氧化性物质,将难以去除的NO_x氧化为高价态化合物,随后通过吸收或洗涤过程被脱除。例如,臭氧氧化^[25-28]、过硫酸盐氧化^[29-30]以及H₂O₂氧化^[31-32]等方法。在低浓度NO_x条件下,上述多种氧化-吸收/氧化-湿法体系的脱硝效率一般不低于60%^[33]。逆电渗析(RED)技术作为一种新兴的盐差能发电技术^[34],近年来在能源转化与环境治理领域展现出良好的应用潜力^[35-36]。现有研究表明,RED技术在污染物脱除方面已具备一定的理论研究基础,其应用对象主要集中于废水中污染物的氧化降解与去除^[37-39]。然而,相较于废水处理领域,RED技术在烟气污染物治理方面的研究仍相对有限。鉴于烟气中低浓度NO深度脱除的现实需求,有必要在已有RED污染物脱除研究基础上,进一步探索其在烟气污染物控制中的适用性与应用拓展潜力。RED电堆主要由电极板、隔垫以及阴、阳离子交换膜三部分组成。其中,隔垫与阴、阳离子交换膜在堆体内部交替排列形成流动通道,高、低盐浓度溶液分别在相邻通道内流动。在溶液盐浓度差的驱动下,离子依托离子交换膜的选择透过性发生定向迁移,从而在位于电堆两端的电极板处产生电动势并激发电极液产生氧化还原反应。通过改变电极板上的氧化还原反应,RED技术有望实现对NO_x的有效氧化与脱除,其基本原理如图1所示。在典型燃烧源(如燃煤电厂和工业锅炉)的排放烟气中,NO通常占NO_x总量的90%以上^[40-41],因此NO的有效脱除是实现NO_x深度减排的关键环节。本文设计并构建了一种用于对排放烟气中NO_x进行深度脱除处理的RED脱硝反应器,可在不改变现有脱除设备布局的条件下,实现对排放烟气中残余的NO进行氧化脱除。与常见高级氧化脱硝技术相比,RED脱硝技术利用浓、稀盐溶液之间的盐差能直接驱动电极区氧化还原反应,并在反应器内部原位生成氧化性物种用于NO脱除,其驱动力来源和氧化剂生成方式均具有鲜明特点。同时,该技术主要针对烟气排放末端低浓度NO的进一步氧化脱除,具有与盐溶液

再生及低温余热利用过程进一步耦合的潜在应用价值。本文通过搭建的RED脱硝反应器实验台,研究了反应器运行过程中电极液pH值的变化趋势,以及相关工况参数对反应器脱硝效率(以NO作为脱除对象)的影响,验证了RED反应器用于烟气脱硝的可行性。该研究为实现燃煤烟气污染物深度脱除提供了一种新的技术思路,对完善和拓展现有

脱硝技术体系具有一定的参考意义。此外,从工程应用角度看,RED脱硝反应器还具有与热分离装置进一步耦合的潜在可能,即利用烟气余热实现工作溶液再生,再将所得浓、稀溶液回用于RED反应器进行脱硝处理,从而为构建兼顾节能、减排与资源循环利用的烟气治理系统提供新的实现路径。

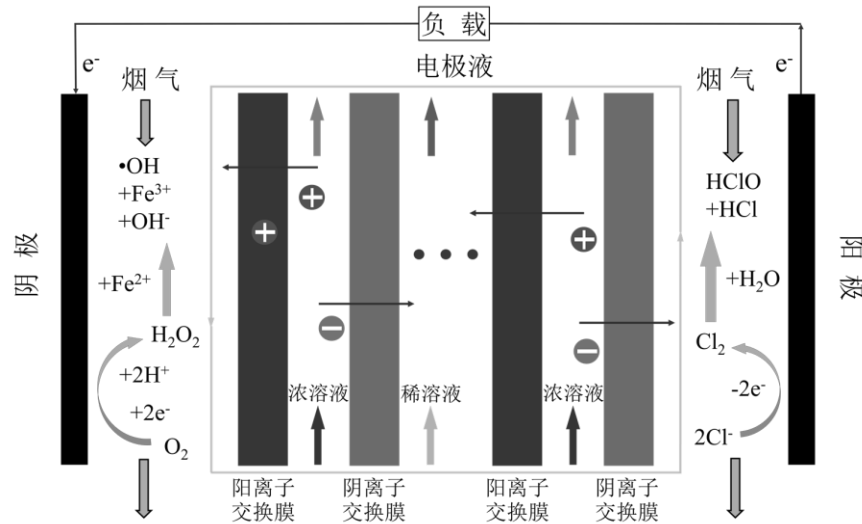


图1 RED脱硝反应器原理图

Fig.1 Schematic diagram of the RED denitrification reactor

1 实验材料和方法

1.1 RED反应器

实验过程中使用的反应器由30个电池单元、两侧的电极板以及两个端板组成。每个电池单元由阴离子交换膜、隔垫和阳离子交换膜组成。阴极的电极板由碳毡和碳棒组合而成,阳极的电极板由镀锌钉钛板构成。电堆所使用的阴、阳离子膜的参数如表1所示,隔垫的参数如表2所示。

表1 阴、阳离子交换膜的基本参数

Table 1 Basic parameters of anion and cation exchange membranes

型号	厚度(8×10^{-4} m)	选择透过性 (%)	尺寸(cm)
阳离子交换膜(CEM)	1.35	98.7	12*16
阴离子交换膜(AEM)	1.25	94.3	12*16

1.2 实验试剂

实验中使用的试剂信息如表3所示。本实验中用到的电极液由 $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 FeCl_2 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 与去离子水配制获得,并用硝酸调整电极液

表2 隔垫的相关参数

Table 2 Relevant parameters of the spacers

型号	材料	孔隙率(%)	厚度(8×10^{-4} m)	开孔面积 (%)	直径($d \times 10^{-2}$ m)
DPP32	PET	79.2	1.0	68	1.0

的pH值。

表3 工质的基本参数

Table 3 Basic parameters of working fluid

工质名称	相对分子质量	纯度	厂家
氯化亚铁(FeCl_2)	126.75	AR, 99.5%	北衣雨禾(北京)科技
氯化钠(NaCl)	58.443	AR, $\geq 99.5\%$	天津大茂化学试剂厂
硝酸(HNO_3)	63.01	AR, $\geq 99.5\%$	福建海成化工

本文主要是在实验规模下研究RED脱硝反应器的原理与基础运行规律,因此实验中采用人工配制的浓、稀 NaCl 溶液构建受控盐差条件,以突出考察盐差驱动电极反应实现NO氧化脱除的可行性及相关工况参数对脱硝性能的影响规律。然而,反应器运行过程中浓、稀盐溶液间的浓差会逐步衰减,因此为实现溶液的循环利用,其再生与梯度恢复是

工程应用中必须解决的关键问题。当前,利用低品位热能实现盐溶液浓缩再生的热分离技术已较为成熟,将此类装置与RED脱硝反应器耦合,有望实现盐溶液的循环利用,具有重要的研究价值。

本文实验所用到的浓溶液浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 稀溶液浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 两种溶液均由氯化钠与去离子水配制获得。

1.3 实验流程与装置

试验流程和系统图如图2所示,采用鼓泡方式实现模拟烟气与电极液之间的传质与反应。将模拟烟气(模拟烟气流量为 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 其中 NO 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 通入反应柱,记录烟气分析仪上的数值随时间的变化(烟气通入反应器时,反应器处于停机状态,烟气分析仪数值稳定后打开反应器进行实验。室温操作,温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$)。采用两台蠕动泵分别将浓、稀盐溶液以表4所示的工况流速泵入RED反应器;由三联泵泵送电极液,在反应器内进行循环流动。调整反应器电流(恒定电流以消除负载变化对RED反应器脱硝效果的影响),并记录反应器的电压。实验中,RED反应器的驱动力来源于浓、稀盐溶液之间的盐度梯度;该梯度在电堆内转化为电动势,并在外电路接入负载(滑动变阻器)后形成闭合回路,从而驱动电极区氧化还原反应的进行。此外,利用电导率仪测量浓、稀盐溶液排出液和电极液的电导率,进一步验证反应器的脱硝效率。

表4 实验工况变化范围

Table 4 Variation Range of Experimental Conditions

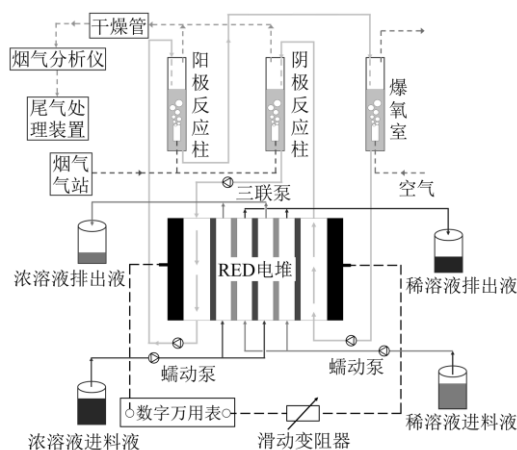
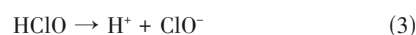
工况参数	单位	数值
电流	A	0.1
进料盐溶液流速	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.4、0.5、0.6
电极液流速	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.8、1.2、1.6

2 RED脱硝反应器氧化还原机理及脱硝效率计算

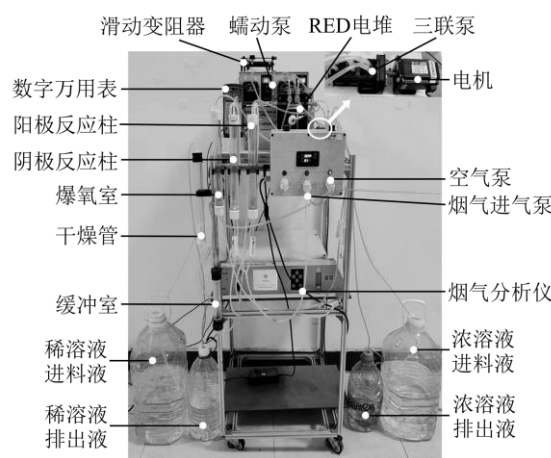
2.1 RED脱硝反应器氧化还原机理

本文研究对象为单组分 NO 的氧化脱除过程,模拟烟气持续通入阴、阳极反应柱中,与循环电极液进行气液接触。 NO 首先通过气液传质由气相进入液相,随着电极液的循环流动进入在RED反应器阴、阳极室中与氧化还原反应所生成的氧化性物质作用下发生氧化转化,从而实现脱除。

在反应器的阳极室内,受膜电位影响,透过离子交换膜迁移的氯(Cl^-)发生氧化反应失去电子形成氯气(Cl_2),然后与水反应生成次氯酸(HClO)和氢离子(H^+),作为强氧化剂的次氯酸还会电解生成次氯酸根(ClO^-)和 H^+ 。结合本文反应体系组成及已有相关研究,阳极侧存在 HClO 和 ClO^- 等含氯氧化性物种参与 NO 氧化脱除的反应路径^[42-43],相关反应式见式(1)~式(4):



(a) 实验流程图

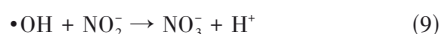
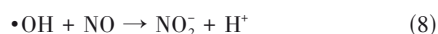


(b) 实验系统图

图2 实验流程与系统图

Fig.2 Experimental procedure and schematic diagram of the system

电极液进入阴极室前流经爆氧室,在膜电位的作用下,溶解于电极液的氧气与酸性环境中的 H^+ 发生芬顿反应, O_2 与2个 H^+ 和外电路迁移的2个电子(e^-)反应生成过氧化氢(H_2O_2)。在 Fe^{2+} 的催化作用下,分解为活性羟基和氢氧根(OH^-), Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。随后 Fe^{3+} 从阴极接收一个电子(e^-)再生 Fe^{2+} 。结合本文反应条件及相关研究,阴极侧存在由 H_2O_2 及其相关活性氧化物种($\bullet OH$)参与NO氧化脱除的反应路径^[44-45],反应式见式(5)~式(9):



在反应器中,NO由气相进入液相后,并不会在初始氧化步骤后终止转化,而是在循环电极液所提供的氧化性环境中持续发生反应。结合反应路径分析可知,NO经逐步氧化后,其最终含氮产物主要以溶解态形式存在于循环液中,包括 NO_2^- 和 NO_3^- 等,在持续氧化条件下含氮产物更倾向于进一步转化为较稳定的 NO_3^- ^[46-47]。考虑到NO的溶解特性,随着电极液流进反应器阴、阳极室的NO的量是有限的,阴、阳极室产生的过量的强氧化物质会进入反应柱中继续参与NO的氧化脱除过程,反应生成的 Cl^- 和 H^+ 会随着电极液的循环进入阴、阳极室继续参与上述反应。结合本文反应体系组成、电极反应条件及已有RED氧化降解研究,阳极侧含氯氧化性物质和阴极侧过氧化物相关活性氧化物质共同参与了NO的氧化脱除过程。

2.2 RED脱硝反应器脱硝效率的计算

RED脱硝反应器的脱硝效率用式(10)进行计算:

$$\eta = \frac{A_{in} - A_{out}}{A_{in}} \times 100\% \quad (10)$$

式中, A_{in} 表示烟气进口质量浓度, A_{out} 为烟气出口质量浓度。

3 结果与讨论

由2.1节可知,RED反应器长期稳定的运行,需要保证反应器内部的氧化还原反应均在酸性环境下进行^[42]。为此设计高、低初始pH值的实验工况,研究pH值在反应器持续运行时的变化规律。

在其他工况不变的条件下,浓、稀进料盐溶液

流速和电极液流速的变化会影响反应器对盐差能的利用水平和NO氧化脱除的反应时间。设计实验探究流速变化对NO脱除效果的影响,为后续深入研究RED反应器的脱硝性能筛选基准和最优实验工况。

3.1 电极液pH值的稳定性及其运行特征分析

图3展示了高、低初始pH值条件下电极液pH值及脱硝效率的动态演变规律,揭示了RED反应器的自稳定机制。实验结果表明:当电极液初始pH值约3.5时,pH值随反应时间持续下降并最终稳定在2.0左右(图3(a));而初始pH值为1.55左右时,pH值则先升高后趋稳于相同平衡值(图3(b))。同时,两种pH值条件下NO脱除效率均随时间同步上升,最终稳定值相近(图3(c))。

反应启动阶段,阳极室内持续生成 H^+ (式(1)~式(3)),阴极室的芬顿反应及其相关过程则消耗 H^+ (式(5)~式(6))。初始pH值条件通过影响电极室的氧化还原反应速率,进而决定了 H^+ 净生成速率的差异:当初始pH值为3.5左右时,阳极氧化反应速率占优,阴极的芬顿反应因pH值偏离最佳反应区间而启动滞后^[48],导致阳极产生的 H^+ 通过外部循环输送至阴极室后,其消耗速率低于供给速率,循环回路中 H^+ 浓度净增加,pH值持续下降;当初始pH值为1.55左右时,强酸性环境极大促进了阴极芬顿反应及相关过程的发生,从阳极循环输送来的 H^+ 被快速消耗,导致循环回路中 H^+ 浓度出现净减少,pH值呈现回升趋势。

随着反应持续进行,系统通过反应动力学的pH值反馈调节与强制循环的混合作用逐步建立动态平衡。pH值变化反向作用于电极室内的反应速率:pH值降低会优化阴极反应条件;pH值升高则强化阳极氧化反应效率。这种负反馈机制推动系统自动调整阴、阳极产 H^+ /耗 H^+ 的相对速率。电极液在阴、阳极室间的循环流动使 H^+ 均匀分布,加速了局部浓度差异的消除。脱除效率与pH值同步稳定的现象(图3(c))进一步表明,pH值约2的反应环境恰好使阳极氧化反应与阴极芬顿反应及其相关过程达到最佳协同状态,实现了氧化物质高效生成、输运与利用的动态平衡。

最终,当阳极 H^+ 生成速率与阴极 H^+ 消耗速率达到动态平衡^[44]时,电极液pH值逐渐趋于稳定(pH值约2)。这一自稳定特性不依赖于初始条件,是RED脱硝反应器的内在调节能力,表明RED脱硝反应器

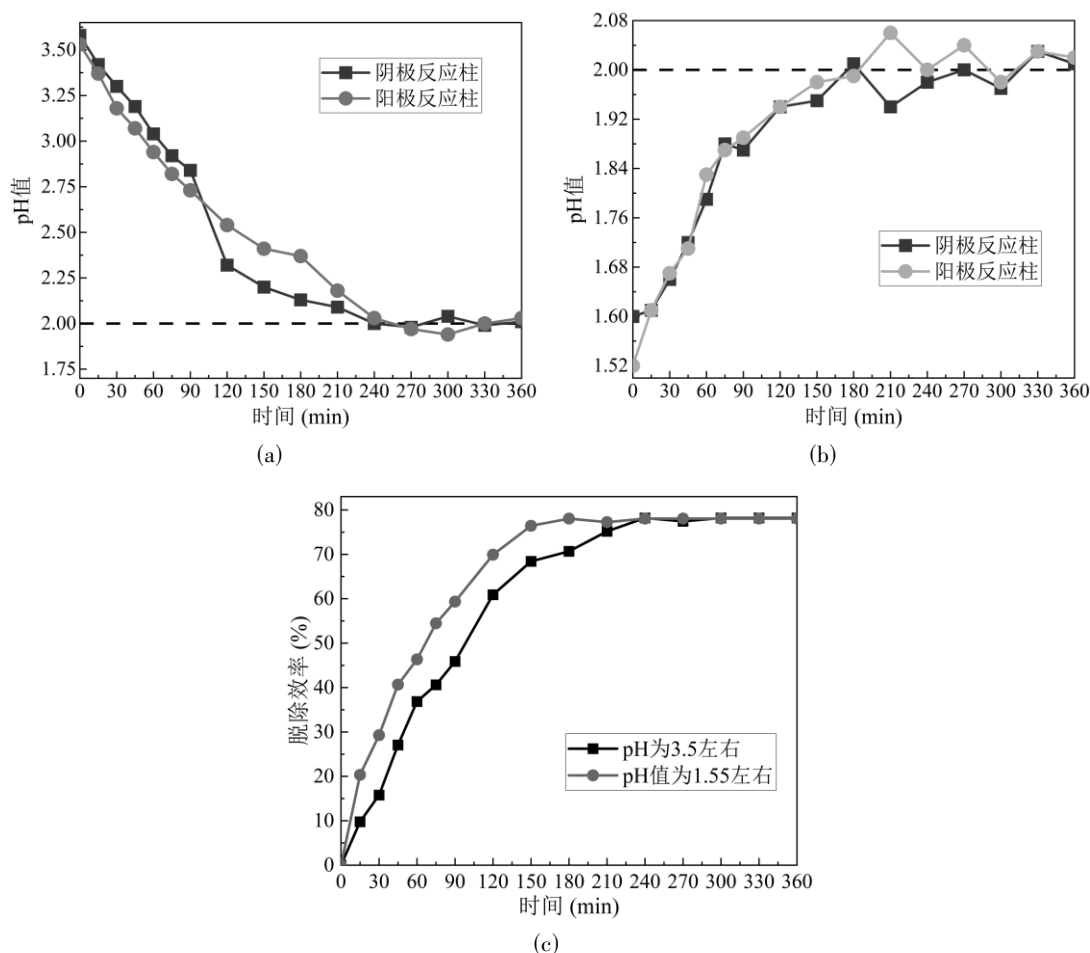


图3 反应柱内电极液pH值对反应器的影响(电极液流速为 $1.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 进料盐溶液流速为 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$): (a) 初始pH值约为3.5; (b) 初始pH值约为1.55; (c) 高、低pH值下脱除效率随时间的变化规律

Fig.3 Effect of electrode solution pH in the reaction column on reactor performance (electrode solution flow rates: $1.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\nu_{\text{HC}} = \nu_{\text{LC}} = 0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$): (a) initial pH approximately 3.5; (b) initial pH approximately 1.55; (c) Variation of removal efficiency over time under high and low initial pH conditions

具备长期稳定运行的能力。需要指出的是,上述分析主要基于单组分NO条件下获得。对于实际燃煤烟气中可能存在的 SO_2 、 CO_2 等共存组分,其对体系反应环境和液相产物的影响仍需进一步讨论。例如, SO_2 具有较高的水溶性和液相反应活性,可能优先与液相中的氧化性物质发生反应,并改变液相产物分布^[49]; CO_2 通常不直接参与体系中的主要氧化反应,但其溶解后会形成碳酸盐(包括 H_2CO_3 、 HCO_3^- 等)平衡体系,从而影响液相酸碱环境^[50]。因此,后续研究需进一步引入 SO_2 、 CO_2 等典型共存组分,明确RED体系在实际烟气条件下的反应机制与工程应用边界。

3.2 进料盐溶液流速(ν_{HC} 、 ν_{LC})

本节讨论进料盐溶液流速对RED反应器中NO氧化脱除效率的影响。由图4(a)、(b)可知,NO脱除

效率随着流速的升高而增大,达到稳定所需时间显著缩短。当进料盐溶液流速由 $0.4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 提升至 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,稳态脱硝效率由77.68%提升至78.05%,达到稳定脱除的时间由19.07 min缩短为16.2 min,当流速进一步提高至 $0.6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,脱硝效率升至81.10%,达到稳定脱除的时间为11 min。结合图4(c)中浓、稀盐溶液出口电导率^[49]和图4(d)中电压的变化情况可知,在所研究范围内,提高进料盐溶液流速不仅提高了反应器稳态脱硝效率,同时加快了体系进入稳定状态的过程,缩减了达到稳定所需时间。

在RED反应器中,进料盐溶液流速升高可增强电堆对盐差能的捕获能力。随着流速提高,膜表面浓差极化现象得到缓解^[51],离子在膜两侧的浓度分布更接近理想状态,膜电势衰减减弱,从而降低了

反应器内阻并提高反应器的电极电势。图4(d)显示,进料盐溶液流速升高时反应器输出电压同步增加,这说明体系由盐差能向电化学反应驱动力的转化能力得到增强,电极室氧化还原反应所需电荷量占比增加^[52-55],阳极侧含氯氧化性物种和阴极侧过氧化物相关活性氧化物种的生成速率随之提高,进

而使NO氧化脱除过程更快建立到较高水平。其宏观表现为反应器稳态脱除效率提高且达到稳定所需的时间显著缩短,如图4(a)、(b)所示,稳态脱硝效率从77.68%提升至81.10%,所需时间从19 min缩短至11 min。

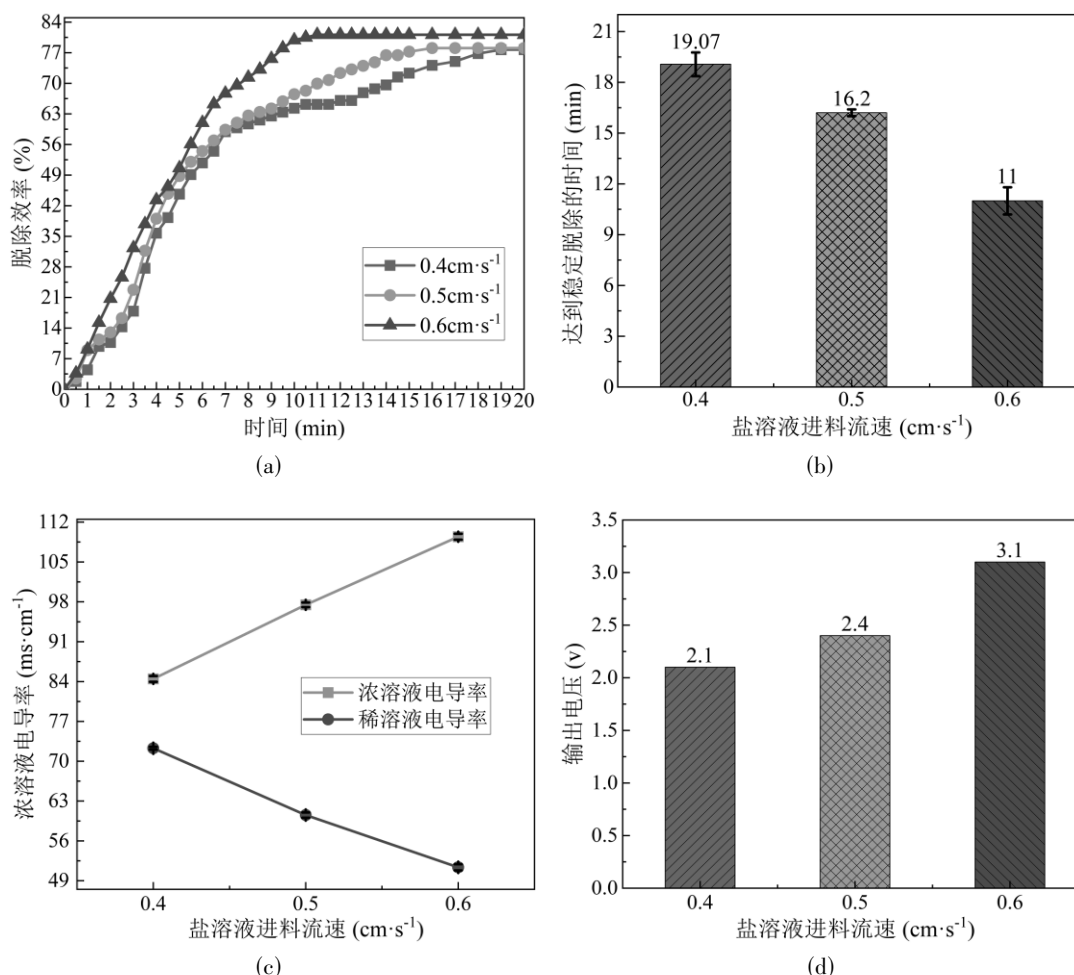


图4 进料盐溶液流速对反应器脱除效率的影响(电极液流速为1.2 cm³·s⁻¹, pH值为2): (a)不同盐溶液流速下脱除效率随时间的变化规律; (b)不同盐溶液流速下反应器达到稳态脱除的时间; (c)浓、稀盐溶液出口电导率随盐溶液流速的变化规律; (d)不同盐溶液流速下反应器的输出电压

Fig.4 Effect of influent salt-solution flow rate on denitrification efficiency (electrode solution flow rates: 1.2 cm³·s⁻¹, pH=2): (a) Variation of removal efficiency over time under different salt solution flow rates; (b) Time required to reach steady-state removal under different salt solution flow rates; (c) Variation in outlet conductivity of concentrated and diluted salt solutions with salt solution flow rate; (d) Reactor output voltage at different salt-solution flow rates

实验数据表明,输出电压、脱硝效率及浓、稀盐溶液出口电导率之间表现出较好的对应关系,说明体系运行状态总体稳定,且盐差驱动下的电化学反应能够有效传递至NO氧化脱除过程。综合系统响应速度、运行稳定性与能耗等因素,选取0.5 cm³·s⁻¹为基准流速,0.6 cm³·s⁻¹为最佳盐溶液流速。

3.3 电极液流速

本节考察了电极液流速对RED反应器NO脱除性能的影响,实验结果如图5和图6所示。图5数据显示,当电极液流速从0.8 cm³·s⁻¹提升至1.6 cm³·s⁻¹时,反应器达到稳态脱除效率的时间由19.27 min缩短至10.93 min,稳态脱除效率由70.80%显著提升

至80.12%。同时,反应器输出电压随电极液流速提升而增加(图6(a)),且电极液出口电导率的动态响应更快、更早达到稳定(图6(b-d))。这些结果表明,

提高电极液流速不仅加速了反应器达到稳态的过程,还能显著提升其稳态脱除效率。

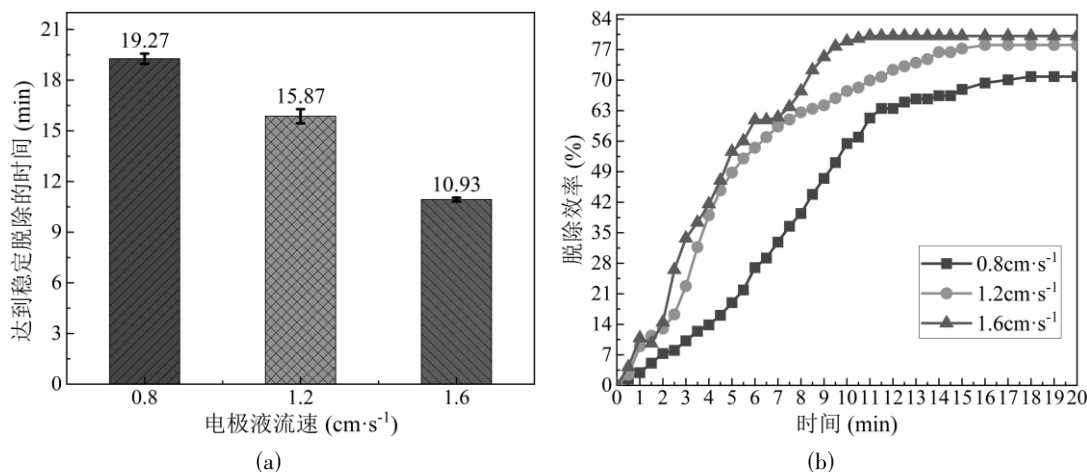


图5 电极液流速对反应器脱除效率的影响(进料盐溶液流速为 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, pH值为2): (a)不同电极液流速下脱除效率随时间的变化规律; (b)不同电极液流速下反应器达到稳态脱除效率的时间

Fig.5 Effect of electrode solution flow rate on reactor removal efficiency ($\nu_{\text{HC}}=\nu_{\text{LC}}=0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, pH=2): (a) Variation of removal efficiency over time under different electrode solution flow rates; (b) Time required to reach steady-state removal efficiency under different electrode solution flow rates

电极液流速对反应器性能的作用直接体现在电极区界面传质和氧化性物种输运过程中。电极液流经阴、阳极室时,一方面承担着反应物向电极表面的输送作用,另一方面也负责将电极区生成的氧化性物质及时带离电极表面并输送至反应柱中参与NO氧化脱除。

反应器启动至稳态的过程,本质上是反应柱内强氧化物质的累积与消耗(NO被氧化脱除)达到平衡的过程。低流速下, O_2 传质、氧化物质输运及NO传质均较慢,导致平衡建立迟缓。提高流速减薄了反应界面的扩散边界层厚度,减弱了电极板上浓差极化现象的负面影响,从而降低了反应位点处的产物积累,提高了反应物向电极板的输送速率,增强了强氧化物质的生成能力,使其能更快上升至更高的稳态水平,电化学驱动的整体效率提高^[56-57]。同时,流速提高也改善了强氧化物质的空间分布和利用效率,能与NO的氧化脱除过程快速匹配。最终,反应器在更短时间内建立新的动态平衡(图5(a)),并在更高水平上维持稳态脱硝效率(图5(b))。值得关注的是,在反应生成的强氧化物质输运过程中,高流速缩短了强氧化物质从电极室到反应柱的转移时间,显著降低了其在管路中因停留过久而发生分解或副反应造成的“运输损耗”。

此外,结合图5和图6可知,随着电极液流速提高,反应器输出电压升高,反映了盐差能向电化学反应驱动力的转化能力增强。在脱除效率达到最优值后,电极液电导率随时间仅在一定范围内波动,未出现陡然变化或失稳现象,表明本文实验条件下反应器具有良好的运行稳定性。

综上,电极液流速的提高强化了电极板上的氧化还原反应过程,提升了反应器内强氧化物质的“生成-输运-消耗”速率。在研究范围内,选取电极液流速为 $1.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 作为基准流速以兼顾较高脱硝效率与适中的运行条件,选取 $1.6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 作为最佳电极液流速。

4 结 论

本研究围绕RED反应器脱硝过程的稳定运行与性能提升,首先确认电极液pH值可在运行过程中自发趋于稳定;在此基础上,提高浓、稀进料盐溶液流速与电极液流速对反应器脱硝效率稳态的建立速度与水平具有积极影响。

(1)反应器阳极氧化反应生成 H^+ ,阴极芬顿反应消耗 H^+ ,在电极液循环流动中 H^+ 的生成与消耗逐步达到动态平衡,pH值在反应器内具备自稳定性,

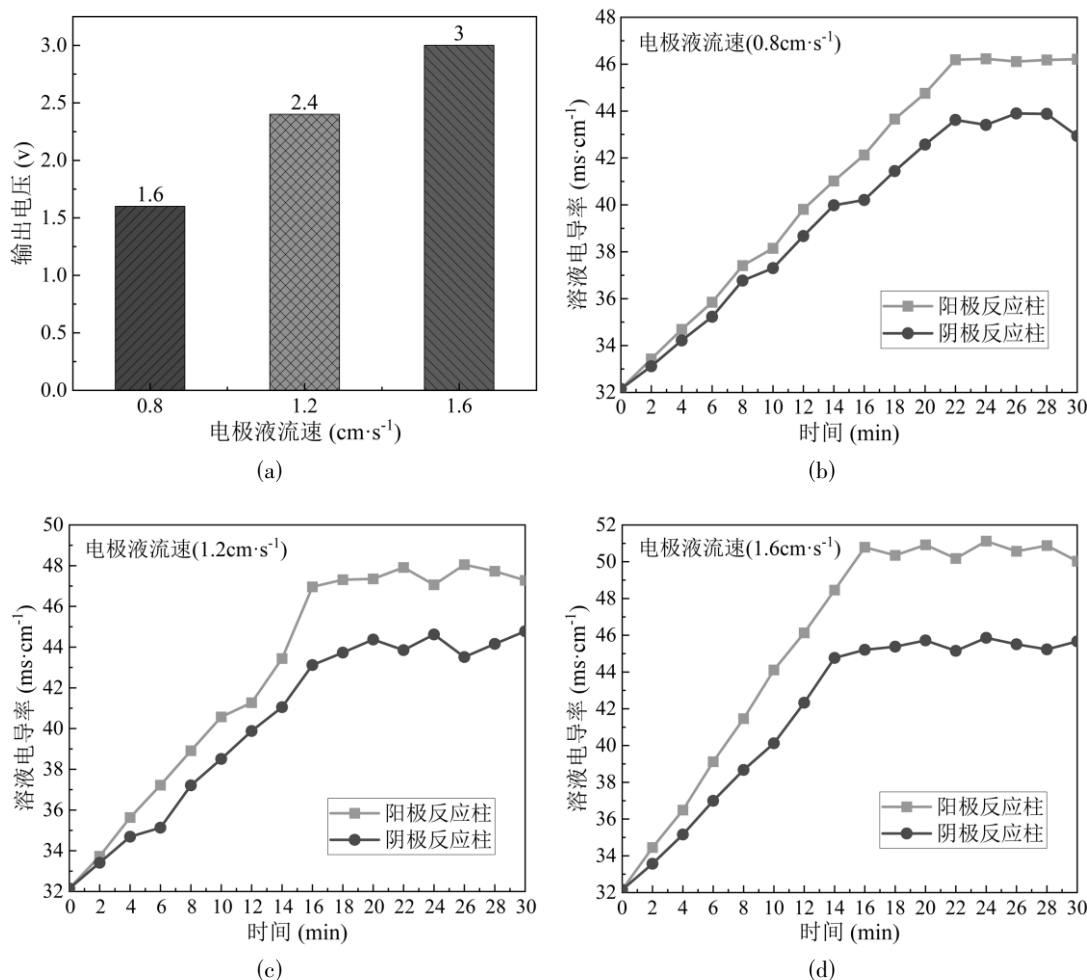


图6 不同电极液流速下反应器的电压以及电极液出口电导率随时间的变化:(a)不同电极液流速下反应器的电压;(b)电极液流速为 $0.8\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时的电导率;(c)电极液流速为 $1.2\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时的电导率;(d)电极液流速为 $1.6\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时的电导率

Fig.6 Temporal variations in reactor voltage and electrode solution outlet conductivity under different electrode solution flow rates: (a) Reactor voltage under different electrode solution flow rates; (b) Conductivity at an electrode solution flow rate of $0.8\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; (c) Conductivity at an electrode solution flow rate of $1.2\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; (d) Conductivity at an electrode solution flow rate of $1.6\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

RED脱硝反应器可以长期稳定的运行。现有研究表明, SO_2 、 CO_2 等共存组分会影响反应体系的液相环境与酸碱平衡,然而其具体作用规律尚不明确,有待通过后续实验设计与技术表征进行深入探究。

(2)进料盐溶液流速对脱硝性能具有显著调控作用。流速升高不仅缩短体系达到稳定脱除效率的时间,同时提高反应器的稳态脱除效率。在研究工况下,进料流速为 0.4 、 0.5 、 $0.6\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时,达到稳定脱除的时间分别是 19.07 min 、 16.2 min 、 11 min ,脱除效率分别为 77.68% 、 78.05% 和 81.10% 。针对文中提到的反应器运行期间盐溶液循环利用导致的浓度差衰减问题,后续将设计热分离装置与反应器进行耦合,并围绕技术工程可行性、盐溶液再生能力等内容开展深入研究。

(3)电极液流速是影响脱硝效率由启动到稳态建立以及稳态水平的关键参数。电极液流速提高,缩短了达到稳定效率的时间,获得了更高的氧化脱除效率。在研究工况下,电极液流速为 0.8 、 1.2 、 $1.6\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时,达到稳定脱除的时间分别是 19.27 min 、 15.87 min 、 10.93 min ,脱除效率分别为 70.8% 、 78.05% 和 80.12% 。

(4)综上,本文从实验层面验证了RED脱硝反应器用于低浓度NO氧化脱除的技术可行性,表明其具有较好的运行稳定性,并通过电极液侧与盐溶液侧的实验研究,揭示了反应器脱硝性能的变化规律。在此基础上,后续将针对反应器运行能耗开展实验与计算,以量化盐差能在反应器运行过程中的转化效率;同时将重点针对反应柱结构参数、气体

停留时间及气液传质效率等关键工程因素开展系统实验与数值模拟,为反应器的放大设计与工程应用奠定基础。对于RED技术路径与其他氧化路径之间在工程复杂度、经济性及综合性能方面的系统比较,后续也将结合实际工况和成本核算进一步开展。进一步将反应器与热分离单元耦合,利用排烟中的低温余热驱动盐溶液再生过程,有望在深度脱除NO的同时实现能量梯级利用,从而兼顾污染物减排与能源效率提升,获得节能减排的双重效益。

符号说明

A_{in} ——进入RED反应器的模拟烟气中NO的浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

A_{out} ——流出RED反应器的净化烟气中NO的浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

ν_{HC} ——实验中进料浓溶液的流速, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

ν_{LC} ——实验中进料稀溶液的流速, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

η ——RED反应器的脱硝效率, %

下角标

HC——浓溶液

in——流入

LC——稀溶液

out——流出

参考文献

- [1] 国家统计局. 中华人民共和国2024年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. 北京: 国家统计局, 2025[2026-02-06]. https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202502/t20250228_1958817.html.
National Bureau of Statistics of China. Statistical bulletin on national economic and social development in 2024 of the People's Republic of China [EB/OL]. Beijing: National Bureau of Statistics, 2025 [2026-02-06]. https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202502/t20250228_1958817.html.
- [2] 国家统计局. 中国统计年鉴2025[EB/OL]. 北京: 中国统计出版社, 2025[2026-02-06]. <https://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/2025/indexch.htm>.
National Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook 2025[EB/OL]. Beijing: China Statistics Press, 2025[2026-02-06]. <https://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/2025/indexch.htm>.
- [3] Jin Y L, Gao N P, Zhu T. Techno-economic analysis on a new conceptual design of waste heat recovery for boiler exhaust flue gas of coal-fired power plants[J]. Energy Conversion and Management, 2019, **200**: 112097.
- [4] 左敬友, 罗德耀, 汤梅. 德州市秋冬季大气二次颗粒物污染变化特征[J]. 环境保护前沿, 2022(5): 1056-1065.
Zuo J Y, Luo D Y, Tang M. The change characterization of atmospheric secondary particulate matter pollution during autumn and winter in Dezhou City[J]. Advances in Environmental Protection, 2022(5): 1056-1065.
- [5] 郭方方, 谢绍东. $\text{PM}_{2.5}$ 中二次硫酸盐和硝酸盐生成机制[J]. 化学进展, 2023, **35**(9): 1313-1326.
Guo F F, Xie S D. Formation mechanisms of secondary sulfate and nitrate in $\text{PM}_{2.5}$ [J]. Progress in Chemistry, 2023, **35**(9): 1313-1326.
- [6] Zhan J L, Zheng F X, Xie R F, et al. The role of NO_x in co-occurrence of O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ pollution driven by wintertime East Asian monsoon in Hainan[J]. Journal of Environmental Management, 2023, **345**: 118645.
- [7] Ansari A S, Pandis S N. Response of inorganic PM to precursor concentrations[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32** (18): 2706-2714.
- [8] 余倩, 段雷, 郝吉明. 中国酸沉降: 来源、影响与控制[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(3): 731-746.
Yu Q, Duan L, Hao J M. Acid deposition in China: Sources, effects and control[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, **41**(3): 731-746.
- [9] Zhou M J, Hu H B, Wang J L, et al. Effects of nitric acid rain stress on soil nitrogen fractions and fungal communities in a northern subtropical forest, China[J]. Science of the Total Environment, 2023, **856**: 158904.
- [10] Ding Y, Sun L H, Li C, et al. Effects of short-term simulated acid rain and nitrogen deposition on soil nutrients and enzyme activities in Cunninghamia lanceolata plantation[J]. Frontiers in Ecology and Evolution, 2024, **12**: 1365954.
- [11] 苏亚飞, 包文彬, 李彦生, 等. 农田土壤酸化: 原理、危害及缓解措施[J]. 土壤与作物, 2025, **14**(1): 1-14.
Su Y F, Bao W B, Li Y S, et al. A review of soil acidification: principles, risk and mitigation measures in farmland[J]. Soil and Crop, 2025, **14**(1): 1-14.
- [12] Zhao S L, Peng J L, Ge R Q, et al. Research progress on selective catalytic reduction (SCR) catalysts for NO_x removal from coal-fired flue gas[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **236**: 107432.
- [13] 单玉龙, 彭悦, 楚碧武, 等. 我国重点行业氮氧化物管控现状及减排策略[J]. 环境科学研究, 2023, **36**(3): 431-438.
Shan Y L, Peng Y, Chu B W, et al. Control status and emission reduction strategies of nitrogen oxides in key industries in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2023, **36**(3): 431-438.
- [14] 张媛媛, 曲江源, 苏欣欣, 等. 循环流化床燃煤机组SNCR脱硝过程气液传质和反应特性[J]. 化工学报, 2023, **74**(6): 2404-2415.
Zhang Y Y, Qu J Y, Su X X, et al. Gas-liquid mass transfer and reaction characteristics of SNCR denitration in CFB coal-fired unit[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(6): 2404-2415.
- [15] 王刚, 林欢. 高效湿法脱硫在超超临界机组超低排放的应用[J]. 中国环保产业, 2023(5): 29-32.
Wang G, Lin H. Application of high-efficiency wet desulfurization in ultra-low emission of ultra-supercritical units[J]. China Environmental Protection Industry, 2023(5): 29-32.
- [16] 周阳, 周文宣, 许立环. 超超临界二次再热机组近零排放技术研究[J]. 电力设备管理, 2019(5): 61-62.
Zhou Y, Zhou W X, Xu L H. Study on nearly 0 emission technology of Super supercritical two-time reheater unit[J]. Electric Power Equipment Management, 2019(5): 61-62.
- [17] 程茜, 杨建辉, 陈鸥. 燃煤电厂烟气污染物近零排放技术及应用[J]. 能源科技, 2025, **23**(1): 33-36.
Cheng Q, Yang J H, Chen O. Near-zero emission technology for flue gas pollutants in coal-fired power plants and its application [J]. Energy Science and Technology, 2025, **23**(1): 33-36.

- [18] 王树民, 张翼, 朱江涛, 等. "近零排放"技术、标准、实践与哲学思考[J]. 环境工程技术学报, 2023, **13**(3): 897–908.
Wang S M, Zhang Y, Zhu J T, et al. Technologies, standards, practices and philosophical thinking of "Near Zero Emission" of power station air pollutants[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, **13**(3): 897–908.
- [19] 生态环境部. 燃煤电厂超低排放烟气治理工程技术规范: HJ 2053—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018. Technical specifications for flue gas ultra-low emission engineering of coal-fired power plant: HJ 2053—2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [20] Hu J Y, Sun Y K, Zhang J J, et al. Experimental performance comparison of helium-gap diffusion distillation and air-gap diffusion distillation[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **273**: 116427.
- [21] Hu J Y, Xu S M, Wu X, et al. Theoretical simulation and evaluation for the performance of the hybrid multi-effect distillation: reverse electrodialysis power generation system[J]. Desalination, 2018, **443**: 172–183.
- [22] Si M, Shen B X, Adwek G, et al. Review on the NO removal from flue gas by oxidation methods[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, **101**: 49–71.
- [23] Ma H, Li Y Y, Wang C H, et al. TiO₂-based photocatalysts for removal of low-concentration NO_x contamination[J]. Catalysts, 2025, **15**(2): 103.
- [24] 黄江华, 陶亨聪, 陈增良, 等. 光催化去除烟气 NO_x 和 VOCs 的研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, **38**(4): 144–154.
Huang J H, Tao H C, Chen Z L, et al. Advances in photocatalytic removal of NO_x and VOCs from flue gas[J]. Energy Environmental Protection, 2024, **38**(4): 144–154.
- [25] 纪瑞军, 徐文青, 王健, 等. 臭氧氧化脱硝技术研究进展[J]. 化工学报, 2018, **69**(6): 2353–2363.
Ji R J, Xu W Q, Wang J, et al. Research progress of ozone oxidation denitrification technology[J]. CIESC Journal, 2018, **69**(6): 2353–2363.
- [26] Ko L S, Pan K L, Chang M B. Deep oxidation of NO via catalytic ozonation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2025, **75**(1): 37–51.
- [27] Wang Y Q, Zhang G C, Su J. Simultaneous removal of SO₂ and NO by O₃ oxidation combined with seawater as absorbent[J]. Processes, 2022, **10**(8): 1449.
- [28] Lin F W, Wang Z H, Zhang Z M, et al. Flue gas treatment with ozone oxidation: an overview on NO_x, organic pollutants, and mercury[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **382**: 123030.
- [29] Liu Y X, Shan Y, Wang Y. Novel simultaneous removal technology of NO and SO₂ using a semi-dry microwave activation persulfate system[J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(3): 2031–2042.
- [30] Wang Y, Liu Y X, Shi S. Removal of nitric oxide from flue gas using novel microwave-activated double oxidants system[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **393**: 124754.
- [31] Bai Y Y, Wang Y G, Xiu H R, et al. Experimental study on integrated desulfurization and denitrification of low-temperature flue gas by oxidation method[J]. Scientific Reports, 2024, **14**: 3527.
- [32] Wang H B, Zhang B Q, Yang H P, et al. New insights on the effects of SO₂ on NO oxidation from flue gas with H₂O₂ vapor over Fe₂O₃/SiO₂[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, **165**: 138–150.
- [33] Shen H, Tang Z J, Xiao X, et al. Catalytic oxidation of NO by ozone over Mn-Ce/Al₂O₃/TiO₂ catalyst[J]. Processes, 2022, **10**(10): 1946.
- [34] Veerman J, Saakes M, Metz S J, et al. Electrical power from sea and river water by reverse electrodialysis: a first step from the laboratory to a real power plant[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(23): 9207–9212.
- [35] Pandit S, Pandit C, Singh Mathuriya A, et al. Blue energy meets green energy in microbial reverse electrodialysis cells: Recent advancements and prospective[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, **57**: 103260.
- [36] Leng Q, Li F L, Tao Z X, et al. Advanced wastewater treatment: synergistic integration of reverse electrodialysis with electrochemical degradation driven by low-grade heat[J]. Energies, 2024, **17**(21): 5362.
- [37] Wang S X, Wu X, Xu S M, et al. Overall evaluation of a multi-stage reverse electrodialysis reactor series system for organic wastewater treatment and power generation[J]. Energy Conversion and Management, 2023, **292**: 117413.
- [38] Scialdone O. Electrochemical synthesis of chemicals and treatment of wastewater promoted by salinity gradients using reverse electrodialysis and assisted reverse electrodialysis[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2024, **43**: 101421.
- [39] Wang S X, Wu X, Xu S M, et al. Theoretical research on a multi-stage reverse electrodialysis reactor wastewater treatment system with independent control strategy[J]. Energy Conversion and Management, 2024, **313**: 118603.
- [40] 杨冬, 徐鸿, 路春美, 等. 不同煤种在热解过程中氮的释放特性试验[J]. 煤炭学报, 2007, **32**(1): 77–80.
Yang D, Xu H, Lu C M, et al. Experimental of the nitrogen releasing characteristics during pyrogeneration of different coal[J]. Journal of China Coal Society, 2007, **32**(1): 77–80.
- [41] Kraszkiewicz A, Przywara A, Parafiniuk S. Emission of nitric oxide during the combustion of various forms of solid biofuels in a low-power heating device[J]. Energies, 2022, **15**(16): 5960.
- [42] 徐士鸣, 冷强, 吴曦, 等. 逆电渗析反应器阴、阳极联合降解酸性橙 II 实验研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(7): 2163–2171.
Xu S M, Leng Q, Wu X, et al. Experimental investigate on the joint degradation for acid Orange 7 by anode and cathode in RED reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(7): 2163–2171.
- [43] Garcia-Segura S, Ocon J D, Chong M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: a review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, **113**: 48–67.
- [44] 徐士鸣, 徐志杰, 吴曦, 等. 溶液浓差能驱动逆电渗析有机废水氧化降解机理研究[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(12): 4642–4651.
Xu S M, Xu Z J, Wu X, et al. Study on the mechanism of organic wastewater oxidation degradation with reverse electrodialysis powered by concentration gradient energy of solutions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(12): 4642–4651.
- [45] Brillas E, Sirés I, Oturan M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry[J]. Chemical Reviews, 2009, **109**(12): 6570–6631.
- [46] Li A J, Chen Y L, Liu X, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate

- in denitrification wastewater to ammonia: Electrode – electrolyte coupling to enhance the directed conversion performance[J]. *Fuel*, 2025, **388**: 134491.
- [47] Jeon S, Im M, Kim K, et al. Electrochemically-mediated reactive separation of nitric oxide into nitrate using iron chelate[J]. *Chemosphere*, 2023, **341**: 140026.
- [48] Bokare A D, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **275**: 121–135.
- [49] Li S C, Huang W J, Xu H M, et al. Enhanced simultaneous absorption of NO_x and SO_2 in oxidation-reduction-absorption process with a compounded system based on Na_2SO_3 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **111**: 1–10.
- [50] Ozden A. CO_2 capture *via* electrochemical pH-mediated systems [J]. *ACS Energy Letters*, 2025, **10**(4): 1550–1576.
- [51] 胡亚丽, 胡军勇, 马素霞, 等. 逆电渗析热机新型工质开发及电化学特性研究[J]. *化工学报*, 2023, **74**(8): 3513–3521.
- Hu Y L, Hu J Y, Ma S X, et al. Development of novel working fluid and study on electrochemical characteristics of reverse electrodialysis heat engine[J]. *CIESC Journal*, 2023, **74**(8): 3513–3521.
- [52] Hu J Y, Xu S M, Wu X, et al. Experimental investigation on the performance of series control multi-stage reverse electrodialysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, **204**: 112284.
- [53] Post J W, Hamelers H V M, Buisman C J N. Influence of multivalent ions on power production from mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **330**(1/2): 65–72.
- [54] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, **355**(6321): eaad4998.
- [55] Tong W M, Forster M, Dionigi F, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water[J]. *Nature Energy*, 2020, **5**(5): 367–377.
- [56] Ren B H, Zhang X W, Yang L X, et al. Localized mass transport channels for electro-upgrade of dilute CO_2 toward high-yield C^{2+} products[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 8383.
- [57] Zhou Y, Wang K, Zheng S J, et al. Advancements in electrochemical CO_2 reduction reaction: a review on CO_2 mass transport enhancement strategies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **486**: 150169.