DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201703007

耦合微波的芬顿试剂/活性炭低温催化氧化 NO

李晓东,高建民,于永川,杜 谦,吴少华

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院,哈尔滨 150001)

摘 要:为实现 NO 的低温氧化,在液相体系中,以温度 23~65 ℃考察耦合微波的芬顿试剂/活性炭催化氧化 NO 的效果.采用对照实验论证连续稳定施加微波对芬顿试剂的强化作用,包括热效应和敏化效应;研究微波功率、初始 pH 值、AC 添加量、 Fe^{2+} 初始浓度、 H_2O_2 初始浓度等因素对 NO 脱除效果的影响,最终得出最佳反应工况.结果表明:微波结合活性炭能够显著提高 NO 脱除效率;反应最佳工况为微波功率 400 W, pH = 3, AC 添加量为 4 g, Fe²⁺初始浓度为 5 mmol/L, H₂O₂初始浓度为 0.3 mol/L, 此时 NO 脱除效率达到 46.3%.

关键词: 鼓泡反应器;芬顿试剂;催化作用;活性炭;辐射

中图分类号:X 701.7 文献标志码:A 文章编号:0367-6234(2018)01-0090-06

NO catalytic oxidation at low temperature through Fenton reagent/AC coupled with microwave

LI Xiaodong, GAO Jianmin, YU Yongchuan, DU Qian, WU Shaohua

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To realize the NO oxidation at low temperature, the NO catalytic oxidation efficiency through Fenton reagent/AC coupled with microwave in the liquid system and within $23 \sim 65$ °C temperature range was researched, in which the AC acts as wave absorption heating-spots based on its developed pores. At first, the invigorating effect of microwave on Fenton reagent was proved using compared experiment in detail, including thermal effect and sensitization effect. Then the effect of the microwave power, the initial pH value, the AC dose, the Fe²⁺ initial concentration and the H₂O₂initial concentration on the NO removal efficiency was studied thoroughly, the optimal reaction parameters were reached at last. The results indicated that the AC combined with microwave power was 400 W, the pH value was 3, the AC dose was 4 g, the Fe²⁺ initial concentration was 5 mmol/L and the H₂O₂initial concentration was 0.3 mol/L. The NO removal efficiency under the optimal reaction conditions was up to 46.3%. **Keywords**: bubble column reactor; Fenton reagent; catalysis; activated carbon; radiation

"十三五"以来,氮氧化物排放标准日趋严格, 燃煤机组超低排放提上日程,要求到 2020 年全部燃 煤机组氮氧化物排放控制在 50 mg/m³以内^[1].工业 上常用低氮燃烧(LNB)、选择性催化还原(SCR)、选 择性非催化还原法(SNCR)等技术^[2]控制氮氧化物 排放,要达到上述排放标准,特别是在负荷变化时依 靠单一的控制措施难以保证稳定达标.烟气低温氧 化脱硝工艺因其不影响燃烧和工质换热过程而受到 关注.目前,已有的 NO 氧化方法主要有等离子法^[3]、 臭氧法^[4]、半导体光催化法^[5]等,这些方法获取氧化 活性物质的成本过高,KMnO₄溶液^[6]、NaClO₂溶液^[7] 等也常作为 NO 脱除过程中的氧化剂,但产物中却存

- **基金项目:**国家自然科学基金(51576056);
- "十二五"国家科技支撑计划(2014BAA07B03)
- **作者简介:**李晓东(1993—),男,硕士研究生; 高建民(1977—),男,副教授,博士生导师
- 通信作者:高建民,yagjm@hit.edu.cn

在 MnO₄⁻、MnO₄²⁻、ClO₂⁻等离子,会带来废液二次污 染问题. 双氧水氧化后产物为 O₂,且过剩双氧水可采 用 CAT 等方式处理^[8],具有绿色价廉的优势,已被应 用于 NO 氧化领域^[9],能否进一步强化芬顿试剂低温 条件下氧化 NO 的能力是本研究关注的重点.

微波是化工过程中常用的一种加热方式,通过 热效应和敏化效应,可大幅提高反应速率^[10].活性 炭本身孔隙结构发达、吸附能力强,在微波辐射下孔 隙内可产生"热点"^[11-12],采用活性炭作为微波场中 的吸波介质在污水处理领域得到广泛应用^[13].

本文在液相体系中,温度 23~65 ℃,考察了连续施 加微波对芬顿试剂/活性炭氧化 NO 的强化效果,探讨了 影响芬顿试剂/活性炭体系微波催化氧化 NO 的因素.

1 实验材料和方法

1.1 材料

质量分数 30% H₂O₂、果壳基活性炭粉(109~

收稿日期: 2017-03-02

120 mm)、变色硅胶,AR级,天津市天力化学试剂有限公司;氢氧化钠、硫酸亚铁,AR级,天津市福晨化学试剂厂;盐酸(质量分数37%),GR级,北京化工厂;高纯氮气(体积分数99.99%),哈尔滨黎明气体

有限公司;一氧化氮(体积分数1%),大连大特气体 有限公司;实验用水为自制去离子水.活性炭粉物 性参数见表1.

表1 活性炭粉物性参数

Tab.1 Physical parameters of powder AC

质量分数(工业分析)/%			质量分数(元素分析)/%			压汞分析		
挥发分	固定碳	灰分	С	Н	Ν	 	孔容积/(cm ³ ・g ⁻¹)	孔隙率/%
18.23	38.91	42.86	44.98	1.41	0.17	17.58	1.06	60.17

1.2 分析测试仪器

UWave-2000 型微波多功能工作站,上海新仪 微波化学科技有限公司,主要参数:可调微波功率 0~1 000 W,内置磁力搅拌 0~800 r/min,红外测温 0~900 ℃;OPTIMA7 型烟气分析仪,德国 MRU 公 司;TGA/SDTA851 热重分析仪,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;VARIO MACRO CUBE 型元素分析 仪,德国 Elementar 公司;AUTOPORE 9500 型压汞 仪,美国 Micrometics 公司;FLIR A615 型红外热像 仪,美国 FLIR 公司.

1.3 实验装置及方法

在带微波加热功能的气液反应系统中进行实验、 流程见图 1. 系统主要由配气系统、三颈石英反应器、 微波工作站、MRU 测试系统、洗气装置等构成.



1—气瓶; 2—减压阀; 3—流量计; 4—混气罐; 5—阀门; 6—鼓泡反 应器; 7—微波发生器; 8—石英反应器; 9—磁力搅拌仪; 10—红外 测温; 11—干燥瓶; 12—安全瓶; 13—洗气瓶; 14—气体分析仪; 15—计算机

图1 实验流程图

Fig.1 Flow chart of the experimental process

本研究在 UWave-2000 型微波多功能工作站上进行,采用 NO+N₂模拟烟气,气体流量控制在 1.5 L/min, NO 初始体积分数为 200 × 10⁻⁶, 鼓泡器淹深为 8.5 cm,反应液体积控制为 800 mL,实验前配制 750 mL不同浓度过氧化氢溶液、35 mL 硫酸亚铁溶液(活性炭混合进硫酸亚铁溶液携带加入)及 15 mL 去离子水.硫酸亚铁溶液置于下层漏斗,去离子水 置于上层漏斗.实验调试期观察到溶液添加过程中 存在挂壁现象,自行设计双层加液漏斗,用上层去离 子水再次冲刷壁面残余液,可有效解决溶液的挂壁 问题,减小实验误差.实验条件见表2.

表 2 实验条件

Tab.2 Experimental conditions

气体流量/ (L・min ⁻¹)	NO 入口体积 分数/10 ⁻⁶	溶液初始 温度/℃	微波 功率/W
1.5	200	23	250~600
溶液初始	活性炭	Fe ²⁺ 初始浓度/	H ₂ O ₂ 初始浓度/
pH	添加量/g	$(\text{ mmol } \boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	$(mol \cdot L^{-1})$
2~7	2~5	1~7	0.1~0.4

常温无催化剂条件下, H₂ O₂ 不会和 NO 反 应^[14], NO 的提前通入不会造成初始 H₂O₂浓度的降 低,可先将混合气通入溶液至浓度稳定,通过控制催 化剂的添加、微波的开启来控制反应的开始.实验前 先向四口反应瓶中加入 H₂O₂溶液,控制烟气经鼓泡 器后通入 H₂O₂溶液中,尾部采用烟气分析仪测量烟 气成分,待检测到体系内无残余 O₂且 NO 浓度稳定在 设定值 2 min 后,开始连续施加微波(本次研究中微 波均为连续施加,保持功率不变),加入催化剂,反应 开始.烟气经干燥瓶后测量 NO 浓度及 O₂浓度.

NO氧化产物为NO₂,芬顿试剂在产生活性成分 过程中会产生大量O₂,在此实验中氧气与氧化产物 NO₂的摩尔比高达1000:1,氧气过量条件下NO₂会 发生水解反应:

 $4NO_2 + H_2O + 2O_2 = 4HNO_3$,

全部转化成 NO₃⁻,尾部烟气经 MRU 检测确未发现 有 NO₂,本次研究中脱硝效率可由 NO 的脱除量反 映.考虑到新生成的 O₂对总气量的稀释,对反应后 NO 浓度进行折算,NO 脱除效率为

$$\eta_{\rm NO} = \frac{C_{\rm in}^{\rm NO} - C_{\rm out}^{\rm NO} \cdot 100/(100 - C_{\rm out}^{\rm O_2})}{C_{\rm in}^{\rm NO}}$$

式中: C_{in}^{NO} 为反应前 NO 体积分数,×10⁻⁶; C_{out}^{NO} 为开 启微波、加入催化剂后 NO 体积分数,×10⁻⁶; $C_{out}^{O_2}$ 为 开启微波、加入催化剂后 O₂体积分数;%.

2 实验结果与讨论

2.1 添加 AC、施加微波对 NO 脱除效率的影响

芬顿试剂体系中主要有 · OH、HO₂ · 、O₂⁻等物 质,已有文献证明 · OH、HO₂ · 是氧化 NO 过程中的 主要活性物质^[15],芬顿体系主要是通过反应式(1)、反应式(2)产生这两种自由基:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-, (1)$$

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{H}_2O_2 \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}O_2 \cdot + \operatorname{H}^+.$$
 (2)

为考察添加 AC 和施加微波对 Fenton 体系氧化 能力 的 影 响,在 pH = 3, [Fe²⁺]₀ = 5 mmol/L, [H₂O₂]₀=0.3 mol/L 条件下,通过调节是否添加 4 g AC 、是否施加 400 W 微波形成 4 组对照实验,实验 结果见图 2.





Fig.2 Effect of adding AC and microwave to reagent on NO removal efficiency

由图 2 可知, Fenton 试剂结合微波 NO 脱除率 稳定后可达到 38.8%,高于单独使用 Fenton 试剂时 的 34.4%; Fenton 试剂添加 AC,前期 NO 脱除率高 于单独使用 Fenton 试剂,可达 41.1%,而后逐渐下降 直至跟 Fenton 组持平; Fenton 试剂添加 AC 结合微 波的脱除率稳定后可达到 46.3%,高于其它 3 组;空 白组 AC 施加微波并无脱硝效果. 这说明 AC 的添 加和微波施加均可提高芬顿试剂氧化能力.

淹深是直接影响气液接触时间的因素,是 NO 脱除效率的重要影响因素.本次研究受限于微波工作站的尺寸,鼓泡器淹深仅 8.5 cm,造成脱硝效率总体偏低.但参照相关文献,圆柱型反应器相同工况下淹深为 12 cm 时,NO 的脱除效率仅为 35.1%^[16],而采用微波强化方式在淹深为 8.5 cm 时 NO 脱除效率即可达到 46%,可见微波及 AC 的添加强化 NO 的氧化效果显著.

添加 AC、持续施加微波可提高 NO 脱除效率, 原因推测有:1)微波具有热效应, Fenton 试剂的最佳

反应温度为 60 ℃^[17],反应液经 400 W 微波加热 5 min温度可升高至 52 ℃,温度的提高有利于 Fenton 反应的进行.同时 AC 的相对介电常数在 25~30,自身就可作为微波吸波介质,AC 的添加会 进一步提高液相体系的温度;2)微波具有敏化效 应^[18],可使部分 NO 达到活化状态,有利于氧化反 应的进行;3)AC吸附能力强,比表面积大,增加了气 液反应接触机会,进一步提高脱除效率.Fenton 添 加 AC 组前期脱除率高,而后趋于 Fenton 空白组也 是由于 AC 的吸附作用,吸附位的饱和造成了脱除 率的下降.

为考察 AC 的添加对液相体系升温速率的影响,需要测量液相升温曲线,但考虑到实际反应中存 在微波辐射不可采用热电偶测温,而采用红外热像 仪却只可监测液面温度,难以反应整个液相体系温 度变化,因此单独设计模化试验.为去除温度梯度, 以薄层静止流体作为加热对象.具体方案为:采用 一直径 50 mm 石英圆底坩埚作为容器,添加 3 g 水, 在石英坩埚底部恰好形成一薄层流体,400 W 微波、 控制是否添加 0.4 g AC 来模拟实际过程,过程采用 红外热像仪测温,升温曲线见图 3. 由图 3 可知,AC 添加后溶液升温速率明显高于未添加 AC 组,证实了 微波场中 AC 的添加有利于提高升温速率,结合图 2, 添加 AC,液相升温速率升高,NO 脱除效率显著上升, 证实了微波的热效应有利于提高 NO 脱除率.



图 3 添加 AC 对液相温度的影响

Fig.3 Effect of AC dose on liquid-phase temperature 为进一步证实微波敏化效应的存在,采用水浴 加热和微波加热进行对照. 微波加热后经温度计测 温,在 pH = 3, [Fe²⁺]₀ = 5 mmol/L, [H₂O₂]₀ = 0.3 mol/L, m_{AC} = 4 g,800 mL 溶液条件下,微波加 热 300 s 后温度为 52 ℃,而未添加 AC 相同工况时, 微波加热 300 s 后温度为 50 ℃,设计 52 ℃水浴和 50 ℃水浴,分别在 52、50 ℃水浴中进行添加 AC 和 不添加 AC 相同工况下实验,实验结果见图 4.





图 4 微波加热和水浴加热对 NO 脱除效率的影响

Fig.4 Effect of microwave heating and water bath heating to reagent on NO removal efficiency

由图 4 可知,添加 AC 和未添加 AC 情况下,稳 定后水浴温度和微波加热温度相同时,微波加热 NO 脱除效率都要强于水浴加热,说明微波加热不 仅有热效应能够提高反应速率,还存在敏化效应. 与文献[19-20]得出的结果(微波辐射条件下,确可 通过"热点"效应^[19]及降低反应活化能^[20],加快反 应速率从而提高 NO 脱除效率)相同.

2.2 微波功率对 NO 脱除效率的影响

保持 pH = 3, m_{AC} = 4 g, [Fe²⁺]₀ = 5 mmol/L, [H₂O₂]₀ = 0.3 mol/L 不变, 调节微波功率分别至 250、400、500 和 600 W,实验结果见图 5.





Fig.5 Effect of microwave power on NO removal efficiency

由图 5 可知,微波功率从 250 W 增加至 400 W 时,NO 脱除率得到大幅提高,NO 脱除率稳定后可 达 46.3%;继续增加微波功率,NO 脱除率随着微波 功率的增加而下降.这说明适当功率的微波有利于 提高 NO 的脱除率,但过高的微波功率不利于 NO 的脱除.温度的适当提高有利于加快反应速率,但 微波功率过高时,液相体系升温过快,造成 H₂O₂快 速分解和挥发,不利于 Fenton 试剂中•OH 的产生,同时高微波功率也带来能耗浪费,阻碍了 NO 氧化

过程.综合考虑,实验最佳微波功率确定为400 W.

2.3 初始 pH 值对 NO 脱除效率的影响

保持微波功率 400 W, $m_{AC} = 4$ g, $[Fe^{2+}]_0 = 5$ mmol/L, $[H_2O_2]_0 = 0.3$ mol/L 不变, 调节 pH 分别 至 2、3、5 和 7, 实验结果见图 6.



图 6 pH 值对 NO 脱除效率的影响

Fig.6 Effect of initial pH value on NO removal efficiency

稳定后 NO 脱除率可达到 46.3%. Fenton 反应 最佳 pH 在 3 左右^[21],添加 AC、施加微波之后不改 变 Fenton 试剂的这一特性. pH 过低,H⁺浓度高会导 致反应

 $\operatorname{Fe}^{2+} + 2\operatorname{H}_20 \rightarrow \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2 + 2\operatorname{H}^+.$

难以进行,影响 Fe³⁺向 Fe²⁺的转化;pH 过高,Fe²⁺会 由于水解反应生成絮状胶体,起催化作用的 Fe²⁺减 少,导致 NO 脱除率下降.

但在微波加热、添加 AC 条件下, pH 对 NO 脱除 效率影响较小, 可认为微波加热加宽了最适 pH 范 围,降低了 pH 对 Fenton 试剂氧化能力的影响.

2.4 AC 添加量对 NO 脱除效率的影响

为探讨 AC 对 NO 脱除效率的影响,保持微波功 率为 400 W,pH=3,[Fe²⁺]₀=5 mmol/L,[H₂O₂]₀= 0.3 mol/L 不变,m_{AC}分别为 2、3、4 和 5 g,实验结果 见图 7.



Fig.7 Effect of AC dose on NO removal efficiency

由图 7 可知, AC 添加量在 2~4 g 范围内升高 时, NO 脱除率提高; AC 添加量为 4 g 时, NO 脱除率 最大,稳定后可达到 46.3%;但 AC 添加量增加到 5 g 时, NO 脱除率出现明显下降. 说明 AC 的适当增加 能够提高 NO 脱除率,但过量 AC 却会降低 NO 脱除 效果. 这是因为 AC 在 2~4 g 范围内的增加,能够提 高对微波的吸收,促进反应进行;但 AC 本身能够催 化过氧化氢的分解^[22],过多的 AC 会催化分解 H₂O₂,与 Fe²⁺形成竞争,抑制芬顿反应的进行,抑制 作用大于促进作用,此时 NO 脱除效率出现下降. 综 合考虑最佳 AC 添加量确定为 4 g.

2.5 Fe²⁺初始浓度对 NO 脱除效率的影响

 H_2O_2 和 Fe²⁺作为 Fenton 试剂的主体,是影响体 系氧化能力的重要因素.为探讨[Fe²⁺]₀对 NO 脱除效 率的影响,保持微波功率为 400 W, pH=3, m_{AC}=4 g, [H₂O₂]₀=0.3 mol/L,控制[Fe²⁺]₀分别为 1、3、5、 7 mmol/L,实验结果见图 8.





Fig.8 Effect of Fe²⁺ initial concentration on NO removal efficiency

由图 8 可知, $[Fe^{2+}]_0$ 为 1~5 mmol/L 时, NO 脱 除效率随着 $[Fe^{2+}]_0$ 的提高而增加, Fe^{2+} 初始浓度为 5 mmol/L 时稳定后 NO 脱除率最大, 达到 46.3%; 但 $[Fe^{2+}]_0$ 达到 7 mmol/L 时, NO 脱除效率出现下降. 这是因为当体系 Fe^{2+} 初始浓度过低时, 催化反应式 (1)、(2)受到限制, ·OH 产生量小, NO 脱除效率 低; 而 Fe^{2+} 初始浓度过高时, ·OH 和 $HO_2 \cdot \dot{P}$ 生过 多, 会发生反应式(3)~(5)的自由基反应^[23];

 $4 \cdot \mathrm{OH} \rightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{O}_2, \qquad (3)$

$$OH + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O + O_2, \qquad (4)$$

$$2\mathrm{HO}_2 \cdot \to \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2. \tag{5}$$

・OH 和 HO₂・互相消耗,减弱了体系的氧化能力. 同时 Fe^{2+} 自身可以通过反应式:

$$\mathrm{Fe}^{2^+} + \cdot \mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3^+} + \mathrm{OH}$$

捕获·OH自由基^[24],进一步减少了活性成分,导致

NO 脱除率降低.

综上所述,实验最佳 Fe²⁺初始浓度确定为 5 mmol/L,此时[Fe²⁺]₀与[H₂O₂]₀比值为1:60.

2.6 H₂O₂初始浓度对 NO 脱除效率的影响

保持微波功率为 400 W, pH = 3, m_{AC} = 4 g, [Fe²⁺]₀=5 mmol/L不变,[H₂O₂]₀分别为 0.1、0.2、 0.3、0.4 mol/L,实验结果见图 9.



图 9 H₂O₂ 初始浓度对 NO 脱除效率的影响

Fig. 9 Effect of H₂O₂ initial concentration on NO removal efficiency

由图9可知, $[H_2O_2]_0 < 0.3 \text{ mol/L 时, 随着 } H_2O_2$ 浓度的增加, NO 脱除效率显著提高, $[H_2O_2]_0$ 为 0.3 mol/L时 NO 脱除效率最大, 稳定后可达到 46.3%; 继续增加到 0.4 mol/L 时, NO 脱除效率轻微下降. 这是因为 H_2O_2 作为氧化剂主体, 对 NO 脱除效率影 响大, Fe^{2+} 初始浓度不变, 随着 H_2O_2 浓度的提高, 加 快催化反应速率, ·OH 产生量增加, 有利于 NO 的 氧化; 在达到最佳 H_2O_2 与 Fe^{2+} 配比后, 继续提高 H_2 O_2 浓度会导致 H_2O_2 过量, 过量的 H_2O_2 会通过反应

$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 + H_2O$,

与・OH 发生反应^[25],消耗部分・OH. 实验最佳 Fe²⁺初始浓度确定为 0.3 mmol/L.

3 结 论

1) Fenton 试剂添加 AC 结合微波的 NO 脱除率 最高,高于其它3组,说明活性炭的添加和微波的施 加促进了芬顿反应的进行,有利于 NO 氧化;

2) 微波能够提高 NO 脱除效率是微波热效应和 敏化效应共同作用的结果;

3) 在芬顿试剂/活性炭耦合微波催化氧化 NO 的过程中,微波功率、pH 值、AC 添加量、Fe²⁺初始浓 度、H₂O₂初始浓度是影响 NO 脱除效率的重要因素. 实验得出的最佳反应工况为:微波功率 400 W,pH= 3, m_{AC} = 4 g, [Fe²⁺]₀ = 5 mmol/L, [H₂O₂]₀ = 0.3 mol/L,此时 NO 脱除效率可达到 46.3%.

参考文献

[1] 吴智鹏,毛弈升.火电厂超低排放脱硝控制策略优化研究与实践[J].锅炉制造,2016(3):1-4.
 WU Zhipeng, MAO Yisheng. Research and practice on DeNOx control in the provided and practice on DeNOx control in the provided and practice on DeNOx.

trol strategy of ultra low emission in thermal power plant [J]. Boiler manufacturing, 2016(3): 1-4.

 [2] 郝吉明,马广大,王书肖.大气污染控制工程[M].北京:高等 教育出版社,2013:404-411.
 HAO Jiming, MA Guangda, WANG Shuxiao. Air pollution control

project[M]. Beijing: Higher education press, 2013: 404-411.

- [3] WANG T, SUN B, XIAO H. Effects of gas temperature on NOx removal by dielectric barrier Discharge [J]. Environmental Technology, 2013, 34 (19): 2709-2716. DOI: 10.1080/09593330.2013. 786138.
- [4] MOK Y S, LEE H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(7): 591-597. DOI:10.1016/ j.fuproc.2005.10.007.
- [5] IBUSUKI T, TAKEUEHI K. Removal of Low Concentration of nitrogen oxides through photo assisted heterogeneous catalysis [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1994, 88(1): 93-102. DOI:10.1016/ 0304-5102(93)E0247-E.
- [6] BRORGEN C, KARLSSON H T, BJERLE I. Absorption of NO in an alkaline solution of KMnO₄[J]. Chemical Engineering & Technology, 1997, 20(6): 396–402. DOI:10.1002/ceat.270200607.
- [7] CHIEN T W, CHU H, HSUEH H T. Kinetic Study on Absorption of SO₂ and NOx with Acidic NaClO₂ solutions using the spraying column[J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129 (11): 967-974. DOI:10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129: 11(967).
- [8] LOEW O. A new enzyme of general occurrence in organisms [J].
 Science, 1900, 11(279):701-702. DOI:10.1126/science.11.279.
 701.
- [9] GUO R T, PAN W G, ZHANG X B, et al. Removal of NO by using Fenton reagent solution in a lab-scale bubbling reactor [J]. Fuel, 2011, 90(11): 3295-3298. DOI:10.1016/j.fuel.2011.06.030.
- [10] 孙宏伟, 陈建峰. 我国化工过程强化技术理论与应用研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(1): 1-15.

SUN Hongwei, CHEN Jianfeng. Advances in fundamental study and application of chemical process intensification technology in China [J]. Chemical industry and engineering progress, 2011, 30(1): 1–15.

 [11]刘龙,赵浩,徐炎华.微波-H₂0₂-活性炭协同催化氧化处理苯 酚废水[J].南京工业大学学报,2010,32(1):46-50.DOI:10. 3969/j.issn.1671-7627.2010.01.010.

LIU Long, ZHAO Hao, XU Yanhua. Synergetic oxidation of microwave and H_2O_2 -activated carbon on phenol waste water [J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2010, 32(1): 46-50. DOI: 10.3969/j.issn.1671-7627.2010.01.010.

[12]张国宇, 王鹏, 姜思朋, 等. 微波诱导氧化处理雅格素红 BF-3B150%染料废水的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(增刊): 52-55. DOI:10.13227/j.hjkx.2004.s1.011.

ZANG Guoyu, WANG Peng, JIANG Sipeng, et al. Treatment of ARGAZOL BF-3B 150% by microwave induced oxidation process [J]. Environmental Science, 2004, 25(S): 52-55. DOI: 10. 13227/j.hjkx.2004.s1.011.

- [13] 王杰, 马溪平, 唐凤德, 等. 微波催化氧化法预处理垃圾渗滤 液的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7):1166-1170.
 WANG Jie, MA Xiping, TANG Fengde, et al. Study on pretreatment of landfill leachate by microwave-assisted catalytic oxidation process
 [J]. China Environmental Science, 2011, 31(7):1166-1170.
- [14] 赵海谦,高继慧,周伟,等. Fe²⁺/H₂O₂体系内各种自由基在氧化NO中的作用[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 449-454.
 ZHAO Haiqian, GAO Jihui, ZHOU Wei, et al. Roles of varied radicals in NO oxidation by Fe²⁺/H₂O₂ system.[J]. CIESC Journal, 2015, 66(1): 449-454.
- [15] JOSEPH D L, GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(16): 2726-2732. DOI:10.1021/es981171v.
- [16] 赵海谦. H₂O₂定向分解及 NO 氧化促进机制与方法研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
 ZHAO Haiqian. Studies on promotion mechanism and methods of H₂O₂ directional decomposition and NO oxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [17]杨柳,王洪升,廖伟平. H₂O₂同时脱硫脱硝的试验研究[J].动力工程学报,2011,31(9):689-692.
 YANG Liu, WANG Hongsheng, LIAO Weiping. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas of power plant by H₂ O₂[J]. Journal of Chinese society of power engineering, 2011, 31 (9): 689-692.
- [18] RIVAS F J, BELTRAN F J. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. Water Research., 2001, 35(2): 386-397. DOI:10.1016/S0043-1354(00)00285-2.
- [19] KIM J, SUEL K, DONG S, et al. Characteristic of microwave-induced NO decomposition on anthracite bed [J]. Fuel Science & Technology International, 1993, 11 (9): 1175-1183. DOI: 10. 1016/S0926-3373(01)00171-0.
- [20] ZHANG X L, HAYWARD D O, LEE C, et al. Microwaveassisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS₂Catalysts
 [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2001, 33(2): 137-148. DOI:10.1016/S0926-3373(01)00171-0.
- [21] ZHAO Y, WEN X, GUO T, et al. Desulfurization and denitrogenation from flue gas using Fenton reagent[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128: 54-60. DOI:10.1016/j.fuproc.2014.07.006.
- [22]余谟鑫,王书文,黄思思,等.活性炭催化过氧化氢氧化脱附 其表面吸附的二苯并噻吩[J].化工学报,2008,59(6):1425-1429.

YU Moxin, WANG Shuwen, HUANG Sisi, et al. Oxidative removal of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon[J]. CIESC Journal, 2008, 59(6): 1425-1429.

- [23] WALLING C. Fenton's reagent revisited[J]. Accounts of Chemical Research, 1975, 8(4): 125–131. DOI:10.1021/ar50088a003.
- [24] 程丽华,黄君礼,倪福祥. Fenton 试剂生成 · OH 的动力学研究
 [J].环境污染治理技术与设备,2003,4(5):12-14.
 CHEN Lihua, HUANG Junli, NI Fuxiang. Generation kinetics of hydroxyl radicals by Fenton's reagent[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003,4(5):12-14.
- [25] PIGNATELLO J J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(5): 944-951. DOI:10. 1021/es00029a012.