

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201803079

微波敏化强化芬顿试剂催化氧化 NO 机理研究

李晓东, 高建民, 刘一诺, 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: 微波结合活性炭的微波敏化方式可大幅提高 Fenton 试剂氧化能力, 为研究产物的生成路径及微波、活性炭、H₂O₂ 之间的关联性, 自制不同孔隙材料及不同 Fe 含量的碳材料, 采用多组对照实验验证产物 O₂、CO、NO₂ 的可能生成路径及微波、活性炭的作用, 最终得到微波敏化下的芬顿试剂催化氧化 NO 的反应机理。结果表明: 采用活性炭加微波的敏化方式后, NO 脱除效率可从 33.1% 提高至 46.3%, O₂ 生成量从 6.9% 增加到 18.6%, 同时伴随着体积分数 68×10⁻⁶ 的 CO 生成; O₂ 可通过活性炭的吸附作用及 Fe²⁺ 的催化作用产生; C 及 NO 只能被芬顿反应过程中生成的 ·OH、HO₂· 氧化成 CO 及 NO₂; 微波可强化体系内所有可发生反应, 活性炭能进一步提高微波敏化的前提是发达的孔隙, 同时活性炭中存在的部分 Fe 元素参与到了芬顿反应。

关键词: 芬顿试剂; 催化作用; 氧化; 活性炭; 微波辐射; NO

中图分类号: X 701.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)01-0058-07

Mechanism research on intensifying of microwave sensitization on NO catalytic oxidation through Fenton reagent

LI Xiaodong, GAO Jianmin, LIU Yinuo, DU Qian, WU Shaohua

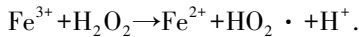
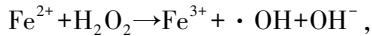
(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Microwave sensitization including microwave and activated carbon can significantly improve Fenton oxidation ability. To study the generation mechanism of product and the relationship between microwave, AC and H₂O₂, materials of different sizes and different Fe content were made, several control experiment were carried out to prove the possible generation ways of O₂, CO₂ NO_{2,3} and the effect of microwave and AC, the mechanism of NO catalytic oxidation by Fenton reagent combined with microwave sensitization were obtained at last. The results indicate that the microwave sensitization can increase the NO removal efficiency from 33.1% to 46.3%, increase O₂ content from 6.9% to 18.6%, and produce 68×10⁻⁶ CO. O₂ generates through AC's absorption and catalysis of Fe²⁺. C and NO can only be oxidized into CO and NO₂ by the OH, HO₂ produced by Fenton reaction. Microwave can intensify all possible reactions in the reagent, the developed pore structure is prerequisite of microwave sensitization of AC, and part of the Fe included in AC joins in the Fenton reagent.

Keywords: fenton reagent; catalysis; oxidation; activated carbon; microwave radiation; nitric oxide

随着《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014-2020 年)》的实施, 燃煤锅炉要求达到超低排放标准, 其中粉尘 10 mg·m⁻³, 硫氧化物 35 mg·m⁻³ (基准含氧量 6%), 氮氧化物 50 mg·m⁻³ (基准含氧量 6%)。氮氧化物控制方面, 目前已有的 LNB、SCR、SNCR 等技术^[1-5] 在小型锅炉、工业锅炉上难以稳定达到这一标准。在这一背景下, 有必要开发一种改造方便、价廉高效的脱硝技术, 其中较有应用价值的是 H₂O₂ 氧化脱硝技术^[6-7]。

H₂O₂ 在 Fe²⁺ (即芬顿试剂) 的催化下能产生 ·OH、HO₂·^[8], 主要反应式^[9-12] 为



H₂O₂ 在工业上常被用作氧化剂。利用芬顿试剂将 NO 氧化成 NO₂, 再利用脱硫装置自带的碱液吸收 NO₂, 改造简易、成本可控, 是一种高效价廉的脱硝方式, 具有很大市场潜力, 已有学者证实了芬顿试剂在 NO 氧化方面的有效性^[13]。本文研究发现恒定微波加热可提高芬顿试剂氧化性^[14], 添加活性炭作为吸波热点, 可提高微波敏化效果, 进一步强化芬顿试剂氧化效果; 但实验过程中同时发现氧化 NO 时也伴随着 O₂ 及少量 CO 的生成, CO 是二次污染产物, 有必要研究 CO 生成机理以控制 CO 的生成量。本文设置了系列对照实验细致研究 O₂ 生成路径, CO 生成路径及 NO 氧化路径, 并研究了 H₂O₂、活性炭及微波的敏化协同效应, 最终得出微波敏化下的芬顿试剂催化氧化 NO 的反应机理。

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51576056)

作者简介: 李晓东(1993—), 男, 硕士研究生;

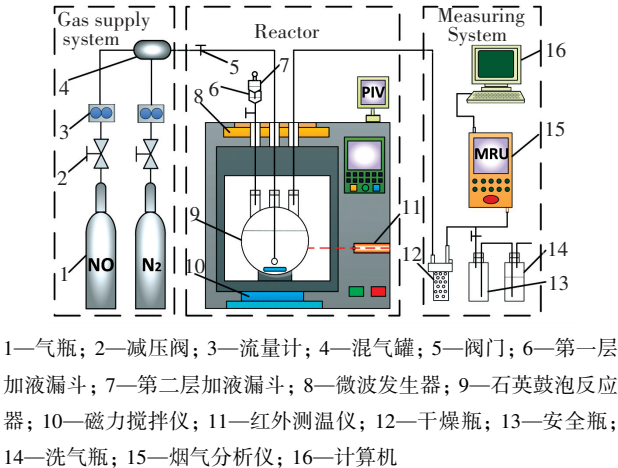
高建民(1977—), 男, 教授, 博士生导师。

通信作者: 高建民, yajim@hit.edu.cn

1 实验材料和方法

1.1 实验系统图

图 1 所示为实验系统图,该系统主要由三大部分组成,供气系统、反应器主体以及测量系统. 实验中采用 N₂和 NO 配制得到模拟烟气;反应器为石英四颈鼓泡反应器,带有磁力搅拌、红外测温功能,采用双层加液方式,其中第一层为添加剂,第二层为去离子水(用以冲刷壁面);测量系统有干燥瓶、安全瓶等,采用 MRU 烟气分析仪测量 NO、CO、O₂浓度.



1—气瓶; 2—减压阀; 3—流量计; 4—混气罐; 5—阀门; 6—第一层加液漏斗; 7—第二层加液漏斗; 8—微波发生器; 9—石英鼓泡反应器; 10—磁力搅拌仪; 11—红外测温仪; 12—干燥瓶; 13—安全瓶; 14—洗气瓶; 15—烟气分析仪; 16—计算机

图 1 实验系统图

Fig.1 Experimental system diagram

1.2 实验材料及仪器

质量分数 30% H₂O₂、变色硅胶、果壳基活性炭粉,无水蔗糖,AR 级,天津天力化学试剂;五水合硫酸亚铁、氢氧化钠,AR 级,天津福晨化学试剂;C 纳米粉(粒径小于 10 nm),AR,南京吉苍纳米科技;盐酸(质量分数 37%),GR 级,北京化工厂;ZSM-5 分子筛(沸石),大连海鑫化工;高纯氮气,哈尔滨黎明气体;NO 气体,大连大特气体;活性炭粉粒径为 120~150 μm,实验用水为自制去离子水.

UWave-2000 型多功能微波工作站,上海新仪;Optima7 型烟气分析仪,德国 MRU;EVO18 型扫描电镜,德国 Zeiss;Autopore 9500 型压汞仪,美国 Micrometrics;JW-132F 型微孔孔径分析仪,中国精微高博;ICAP6300 型电感耦合等离子体发射仪,美国 Thermo;另有称重天平、pH 计、恒温水浴锅、热电偶等实验仪器.

1.3 实验方法

本实验在图 1 实验系统进行,用 N₂和 NO 配制模拟烟气,采用鼓泡反应器,磁力搅拌,尾部采用 MRU 烟气分析仪测量 CO、O₂及 NO 含量,反应液体总量为 800 mL,所用活性炭均为果壳基活性炭,粒径 120~150 μm. 实验前将 750 mL H₂O₂溶液置于反

应瓶内,35 mL FeSO₄/活性炭混合溶液于第一层漏斗,15 mL 蒸馏水于第二层漏斗,关闭阀门. 通入模拟烟气至 NO 达到设定值 2 min 且气路尾部测量无 O₂,打开恒定微波,依次开启阀门加入催化剂及冲刷壁面,氧化反应开始,直至 H₂O₂消耗完毕.

NO 被氧化成 NO₂,在含氧水溶液中会水合成硝酸,可用 NO 的减少量反映 Fenton 试剂的氧化效果. 定义 η_{NO}-NO 脱除效率:

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO}} - C'_{\text{NO}} \cdot \frac{100}{100 - C'_{\text{O}_2}}}{C_{\text{NO}}}$$

式中: C_{NO} 为入口处 NO 体积分数,10⁻⁶; C'_{NO} 为出口处 NO 体积分数,10⁻⁶; C'_{O₂} 为出口处 O₂体积分数,%.

为更简单描述实验结果,定义以下物理量:AC-Activated Carbon,活性炭;MW-Microwave,微波;[Fe²⁺]₀-Fe²⁺初始浓度,[H₂O₂]₀-H₂O₂初始浓度,[NO]₀-NO 初始浓度,Q_v-气体体积流量,m_{AC}-活性炭添加量,m_a-固体添加量,P_{MW}-微波功率.

1.4 实验材料的制备

1.4.1 模型碳的制取及表征

为研究活性炭孔隙对 Fenton 反应的影响,需要制取不同孔隙的对照样品. 碳纳米粉粒径小于 10 nm,可认为不存在孔隙,用作无孔隙对照样,且无金属杂质;而实验用活性炭粉具有孔隙且带有金属元素,为获得具有少量孔隙而夹杂其他金属元素的碳粉,利用碳纳米粉和蔗糖高温制取碳粉,定义为模型碳,具体制取方法如下:

称取 10 g 纳米碳粉置于金属盒中,20 mL 无水乙醇并适当搅拌;称取 10 g 蔗糖置于烧杯中,倒入 20 mL 去离子水,搅拌直至蔗糖完全溶解,将蔗糖溶液倒入金属盒内,80 ℃ 恒温水浴下连续搅拌 30 min,直至混合物成粘稠物;将粘稠物移入石英反应器中,并放入马弗炉 800 ℃ 温度下进行炭化;炭化完成并降温后,取出样品,将样品进行研磨,筛选 120~150 μm 的碳粉,定义为模型碳,MC.

由蔗糖和 C 纳米粉高温制取的模型碳孔隙较少,为放大孔隙对实验的影响,选用沸石作为放大参照样. 对碳纳米粉、模型碳、沸石及实验用活性炭进行 SEM 测试(图 2),对模型碳、沸石及活性炭进行压汞分析(碳纳米粉无孔隙,压汞测试无意义),如表 1 所示.

表 1 不同碳粉及沸石孔隙结构			
Tab.1 Pore structure of different Cs and MSs			
样品	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	孔容积/(cm ³ · g ⁻¹)	孔隙率/%
模型碳	4.12	0.52	27.77
沸石	8.96	0.59	36.57
活性炭	17.58	1.06	60.17

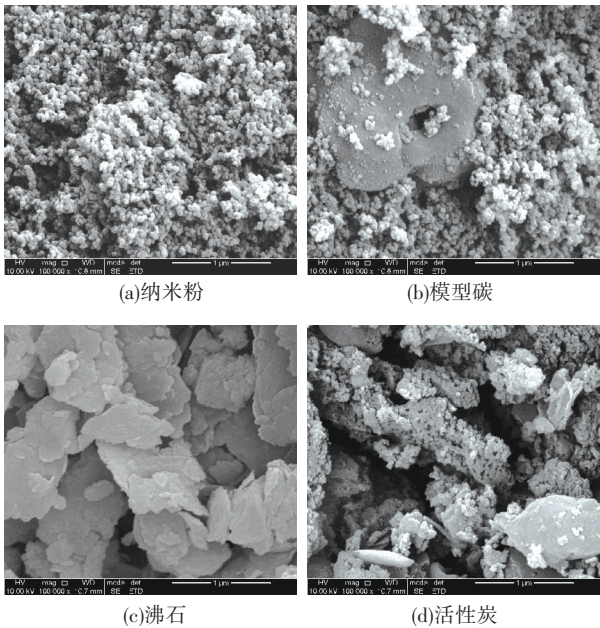


图 2 不同碳粉及沸石 SEM 测试结果

Fig.2 SEM analysis result of different Cs and MSs

由 SEM 测试可知,C 纳米粉呈颗粒状,经蔗糖粘合高温制取的模型碳开始聚团存在,沸石孔隙较发达,活性炭孔隙最发达,压汞测试也验证活性炭孔隙率大于沸石,沸石大于模型碳,其中活性炭孔隙率可达 60.17%,沸石孔隙率 36.57%,模型碳孔隙率 27.77%,活性炭在孔径 1 000~8 000 nm 范围内孔隙较多,自制的模型碳大孔也比小孔多,沸石大孔、中孔、小孔都比模型碳多,总体而言 C 纳米粉、模型碳、沸石、活性炭,孔隙逐渐增多.因此在本实验中,C 纳米粉作为无孔隙样,模型碳为少孔隙样,分子筛为多孔隙样,活性炭为大量孔隙样(图 3).

1.4.2 酸洗活性炭的制取及表征

在研究元素对 Fenton 反应影响时,需要用到带有 Fe 元素的原始活性炭粉及脱去部分 Fe 元素的活性炭样品,目前脱除铁元素常用盐酸酸洗方法,具体操作如下:

本次酸洗选用的活性炭是果壳活性炭,粒径 120~150 μm,每次酸洗活性炭量选定为 25 g,采用浓度为 0.73 mol/L 的 HCl 溶液,酸用量为 500 mL.先将 25 g 活性炭置于 1 L 烧杯中,一边搅拌一边倒酸液,直至全部加入,将烧杯置于 50 ℃ 恒温水浴中,240 r/min 机械搅拌,酸洗 8 h.酸洗完毕后,进行抽滤,继续倒入 1 500 mL 去离子水进行冲洗、抽滤,对酸洗后滤液采样进行 ICP-OES 测试,滤纸置于 105 ℃ 干燥箱内 8 h,取下活性炭粉,研磨成粉末状,筛选出 120~150 μm 活性炭粉,定义为酸洗活性炭粉,AAC.

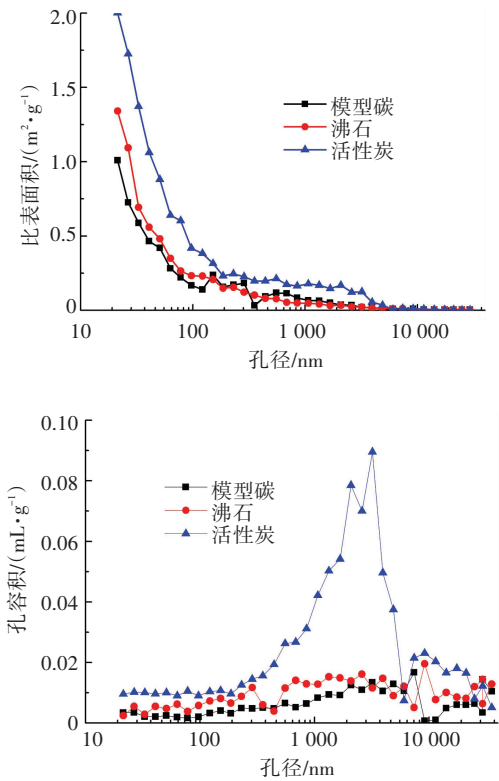


图 3 比表面积和孔容分布图

Fig.3 Distribution of surface area and pore volume

将原始活性炭微波消解后进行 ICP-OES 测量金属元素组成,并对酸洗滤液采取 ICP 测试,同时对原始活性炭和酸洗活性炭进行孔隙分析.由 ICP 测试结果可知(表 2~4),果壳基活性炭中含有多金属元素,Fe、Ca 含量高,其中只有 Fe 元素会对芬顿试剂产生影响,Fe 元素质量分数可达 6.54×10^{-3} .经低浓度盐酸酸洗 8 h 后,洗去了质量分数为 3.62×10^{-3} 的 Fe 元素,活性炭中残余 Fe 元素大幅减少.由压汞分析可知,低浓度盐酸酸洗后,比表面积、孔容积、孔隙率变化轻微,可认为未对 C 结构造成影响,SEM 电镜图显示低浓度酸洗前后活性炭形貌变化较小(图 4).在本次实验中,C 纳米粉及模型碳可作为无 Fe 元素样,酸洗活性炭作为少量 Fe 元素样品,活性炭为大量 Fe 元素样品.

表 2 活性炭金属元素组成

Tab.2 Composition of AC's metal elements						
元素	Fe	Mn	Cr	Co	Ca	Al
质量分数/ 10^{-3}	6.54	0.15	0.004	0.001	8.56	1.35

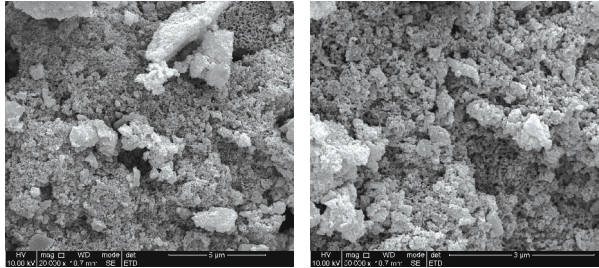
表 3 酸洗后活性炭 Fe 元素含量

Tab.3 Acid AC's Fe content	
样品种类	测试结果
酸洗滤液中 Fe 含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	452.15
洗去 Fe 占活性炭质量分数/%	3.62
活性炭中残余 Fe 质量分数/%	2.92

表 4 活性炭酸洗前后孔隙结构变化

Tab.4 Change of AC pore structure before and after acid pickling

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙率/%
AC	17.58	1.06	60.17
AAC	17.13	1.12	61.31



(a) 酸洗前活性炭 (b) 酸洗后活性炭

图 4 酸洗前后活性炭 SEM 测试结果

Fig.4 SEM analysis result of AC before and after acid pickling
为了简化下文中实验结果的描述,定义本文中用到的材料如下:

- AC: Activated Carbon-活性炭,有金属元素有孔隙.
- NC: Nano-Carbon-纳米碳粉,无金属元素无孔隙.
- MC: Model Carbon-模型碳,无金属元素少量孔隙.
- AAC: Acid-Activated Carbon,酸洗活性炭,有少量金属元素有孔隙.
- MS: Molecular sieve,沸石,无金属元素有孔隙.

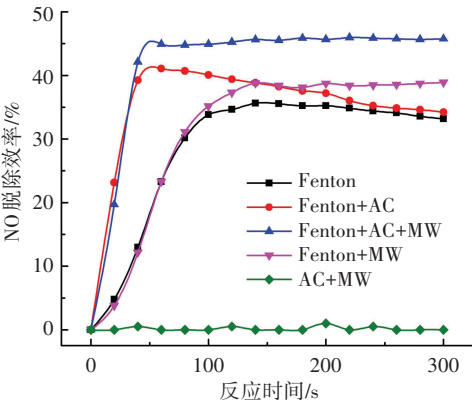
2 实验结果与讨论

2.1 微波敏化对 NO 脱除过程的影响

由图 5 可见,芬顿试剂反应 2 min 后 NO 脱除效率可稳定在 33.1%,施加微波后可将脱除效率提高至 38.8%,微波及活性炭共同添加可将 NO 脱除效率稳定提高至 46.3%,证实了微波敏化对 Fenton 反应的强化效果. 芬顿试剂自身可通过芬顿反应产生羟基自由基、超氧化氢自由基等强氧化性粒子,进而将 NO 氧化. 微波具有热效应和化学效应,微波的施加可提高反应温度,同时降低反应活化能;活性炭孔隙发达,有利于液相传质,同时可与微波产生协同作用,进一步提高 NO 氧化效果.

图 6 所示为 Fenton+AC+MW 组实际反应过程,由图 6 可知,Fenton 试剂添加活性炭及施加微波后,NO 脱除效率可从 33.1%提高至 46.3%,O₂生成量从 6.9%增加到 18.6%,同时伴随着体积分数 68×10⁻⁶的 CO 生成. 已有研究者探讨过采用微波敏化强化 Fenton 反应氧化效果^[15-17],但关注点都是液相污染物的变化,并未发现 CO 的产生,微波敏化可大幅强化 Fenton 反应,但生成的 CO 会带来二次污染,需通过再燃去除,有必要研究 CO 产生原因. 产物中 O₂、

CO、NO₂的生成机理并不清晰,微波、活性炭、H₂O₂的关联性研究也不透彻. 本文重点在研究 Fenton 反应中各项产物的生成路径,及探讨活性炭及微波在微波敏化 Fenton 反应过程中所起到的作用.



$\text{pH}=3, [\text{Fe}^{2+}]_0=5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, Q_v=1.5 \text{ L/min}, [\text{NO}]_0=268.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}, (m_{\text{AC}}=4 \text{ g}, P_{\text{MW}}=400 \text{ W})$

图 5 微波敏化对 NO 脱除过程的影响

Fig.5 Effect of microwave sensitization on NO removal

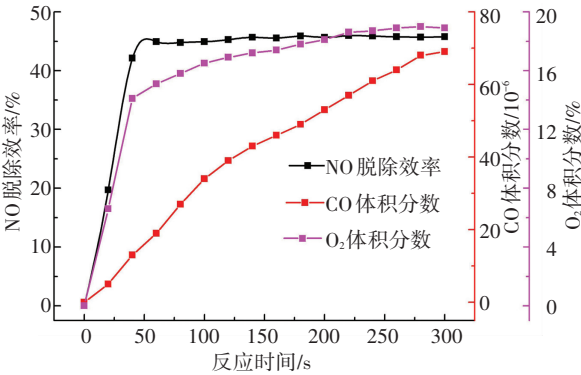


图 6 Fenton 试剂氧化 NO 过程

Fig.6 NO's oxidation process through Fenton reagent

2.2 O₂ 的生成机理

O₂生成路径推测有 3 种:1)较高的温度造成 H₂O₂分解,2)活性炭的吸附作用造成 H₂O₂分解,3)Fe²⁺的催化作用造成 H₂O₂分解. 本节将逐个分析这 3 种可能.

2.2.1 较高的温度造成 H₂O₂ 分解

由图 7 可见,pH=3、浓度为 0.3 mol/L 的 H₂O₂溶液在 400 W 恒定微波功率作用 300 s 后,温度可达到 54.8 ℃,此时未能检测到 O₂的生成,说明低浓度 H₂O₂溶液在 54.8 ℃温度下不会分解,较高温度造成 H₂O₂分解在本文工况下不成立.

2.2.2 活性炭的吸附作用造成 H₂O₂ 分解

由图 8 可见,H₂O₂溶液初始 pH=3、浓度为 0.3 mol/L,往溶液中添加 6 g C 纳米粉、模型碳、沸石,并分别进行相同工况 400 W 恒定微波实验,形成 6 个对照组. 无孔隙的 C 纳米粉添加到 H₂O₂溶液中未能检测到 O₂,略带孔隙的模型碳能使得 H₂O₂

少量分解,可产生体积分数 0.4% 的 O_2 ,而多孔隙的沸石可使得 H_2O_2 分解加速, O_2 生成体积分数可达到 2.2%,施加微波后模型碳和沸石组 O_2 生成量均提高.说明活性炭的吸附作用是 O_2 生成的一个原因,孔隙的存在是吸附作用产生的必要条件,没有孔隙的 C 纳米粉不能起作用.

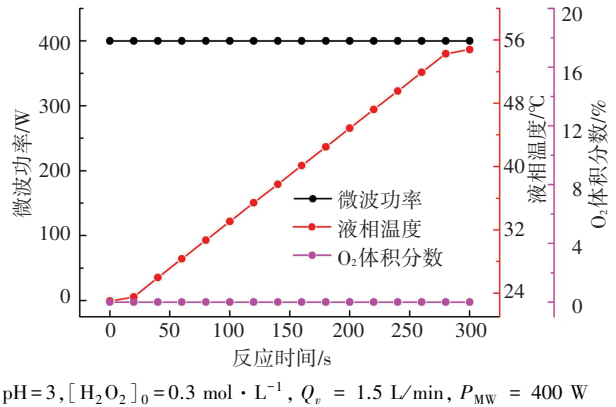


图 7 温度对 H_2O_2 分解的影响

Fig.7 Effect of temperature on H_2O_2 decomposition

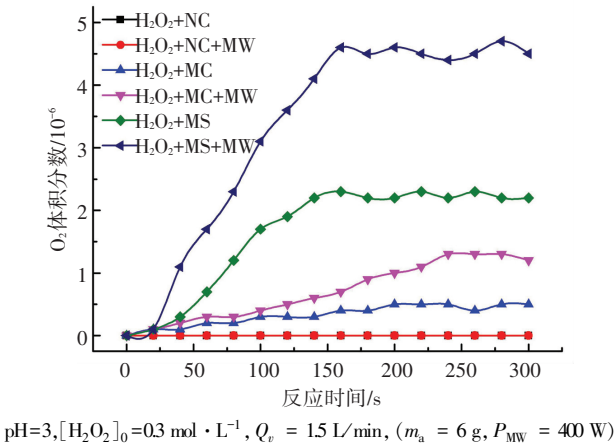


图 8 吸附作用对 H_2O_2 分解的影响

Fig.8 Effect of adsorption on H_2O_2 decomposition

2.2.3 Fe^{2+} 的催化作用造成 H_2O_2 分解

由图 9 可见,往初始 $pH=3$ 、浓度为 0.3 mol/L 的 H_2O_2 溶液中添加 Fe^{2+} 溶液至 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L ,并进行相同工况 400 W 微波实验.二价铁离子可催化分解 H_2O_2 产生 O_2 , 1 mmol/L 的 Fe^{2+} 催化 0.3 mol/L 的 H_2O_2 可产生 5.9% 的 O_2 ,施加微波后 O_2 生成量大幅提高至 14.3% ,这说明二价铁的催化作用是 O_2 的一个生成原因.

由 1.4.2 节可知,活性炭中含有大量铁元素,铁元素是 Fenton 试剂的重要成分,推测活性炭中的铁元素影响到 Fenton 反应.按 1.4.2 节方法制取酸洗活性炭,酸洗后活性炭 Fe 元素大幅下降.由图 10 可见,往初始 $pH=3$ 、浓度为 0.3 mol/L 的 H_2O_2 溶液中分别添加 6 g 活性炭及酸洗活性炭,酸洗活性炭催化产生的 O_2 为 2.6% ,远小于活性炭催化产生的

5.9% O_2 .为验证活性炭中 Fe 元素实际反应中是否参与液相反应,对图 5 中 Fenton+AC+MW 组反应后溶液添加适量 HCl(防止 Fe^{2+} 沉淀造成 ICP-OES 检测误差),加水 1.2 L 多次冲洗活性炭,对滤液取样检测,结果见表 5,发现反应后 Fe^{2+} 总含量上升,这说明在 pH 为 3 时,活性炭中的部分铁元素参与了 Fenton 反应.

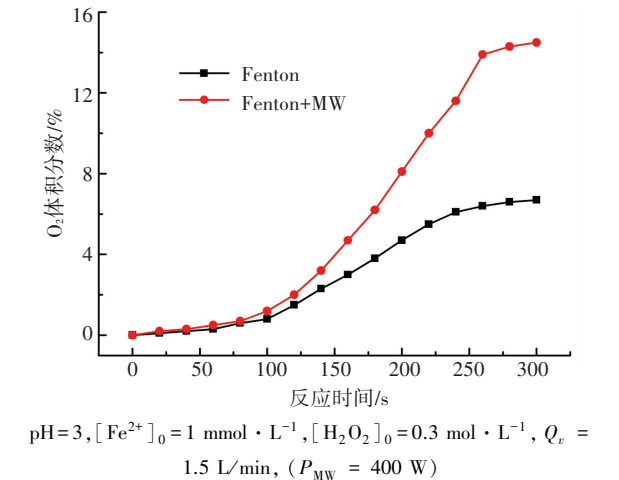


图 9 催化作用对 H_2O_2 分解的影响

Fig.9 Effect of catalysis on H_2O_2 decomposition

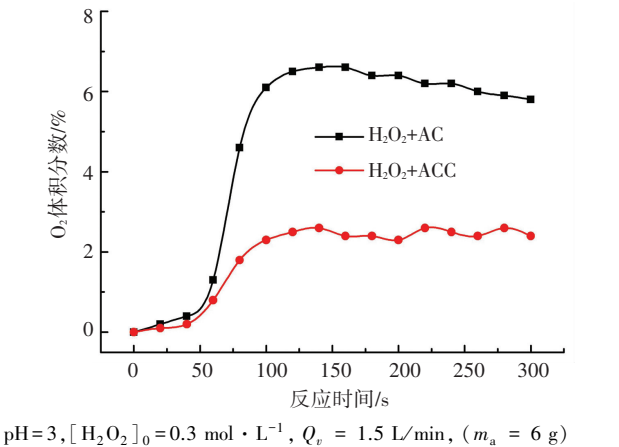


图 10 酸洗处理对活性炭催化分解 H_2O_2 的影响

Fig.10 Effect of Acid treatment of AC on H_2O_2 decomposition

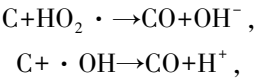
表 5 酸洗后活性炭 Fe 元素含量
Tab.5 Fe content of AAC

样品种类	测试结果
反应前溶液中 Fe 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	280
反应前溶液中 Fe 总质量/mg	224
反应后滤液中 Fe 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	121
反应后滤液中 Fe 总质量/mg	242

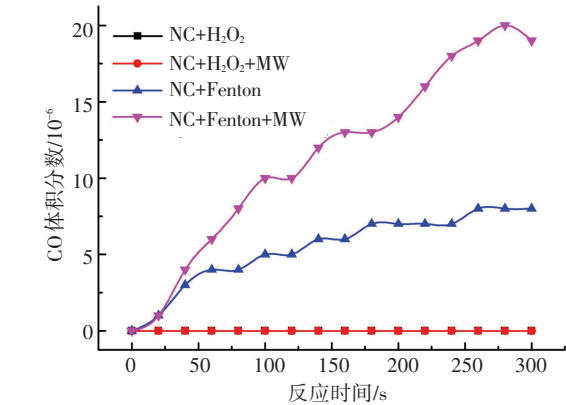
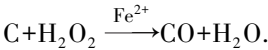
2.3 CO 的生成机理

由图 11 可见,往初始 $pH=3$ 、浓度为 0.3 mol/L 的 H_2O_2 溶液添加 6 g C 纳米粉,往一组添加 Fe^{2+} 溶液至 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L ,另一组不添加,并进行相同工况下 400 W 微波实验,共形成 4 组对照组. C

纳米粉和 H_2O_2 不会生成 CO , 即使在微波场中也不会生成 CO , 说明 C 和 H_2O_2 不会反应. 添加 Fe^{2+} 之后, CO 开始产生, 体积分数可达 7×10^{-6} , 施加 400 W 微波后, 生成的 CO 体积分数增加到 18×10^{-6} . Fe^{2+} 可催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等强氧化性粒子, 氧化电位可达 2.38 eV, 高于 C/CO 所需要的 1.19 eV, 富余的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 会将 C 氧化成 CO . 图 6 中 NO 氧化过程中伴随着 CO 的生成, 并不是因为 C 和 H_2O_2 直接发生氧化还原产生, 而是在催化剂 Fe^{2+} 的作用下, 和过程产物 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等反应导致的结果. 反应式为



总反应式为



pH=3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_v = 1.5 \text{ L/min}$, $m_a = 6 \text{ g}$,
($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P_{\text{MW}} = 400 \text{ W}$)

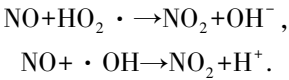
图 11 CO 的生成机理

Fig.11 Generation mechanism of CO

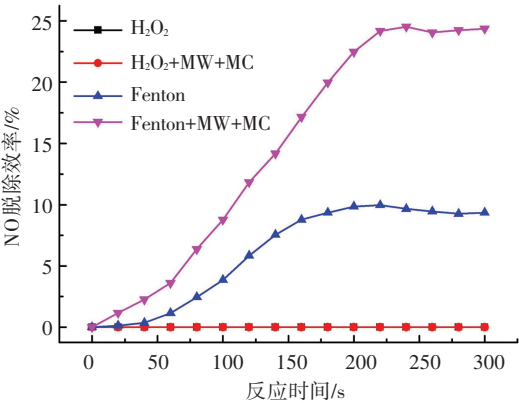
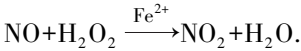
2.4 NO 的氧化机理

由图 12 可见, 初始 pH=3、浓度为 0.3 mol/L 的 H_2O_2 溶液, 第 1 组为空白组, 往第 2 组添加 6 g 模型化合物并施加 400 W, 第 3 组添加 Fe^{2+} 溶液至 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L, 第 4 组添加 6 g 模型化合物、施加 400 W 并添加 Fe^{2+} 溶液至 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L, 通入浓度为 $268.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 NO 气体进行 NO 氧化实验, 共形成 4 组对照组. 直接往 H_2O_2 溶液通入 NO , H_2O_2 不能将 NO 氧化, 施加微波、添加模型碳粉后, 在微波及孔隙的共同作用下, NO 仍不能被 H_2O_2 氧化, 这说明 H_2O_2 自身的氧化能力不足以氧化 NO ; 在添加 1 mmol/L Fe^{2+} 之后, NO 开始被氧化, 脱除效率可达到 9.65%, 在施加微波及添加模型化合物后, NO 脱除效率可进一步提高至 24.51%. 这充分说明在无其他添加剂的 H_2O_2 氧化 NO 过程中, Fe^{2+} 是 NO 氧化必备的催化剂, NO 的氧化只能通过芬顿反应

产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等粒子实现. 反应式为



总反应式为



pH=3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_v = 1.5 \text{ L/min}$, $[\text{NO}]_0 = 268.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($m_a = 6 \text{ g}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P_{\text{MW}} = 400 \text{ W}$)

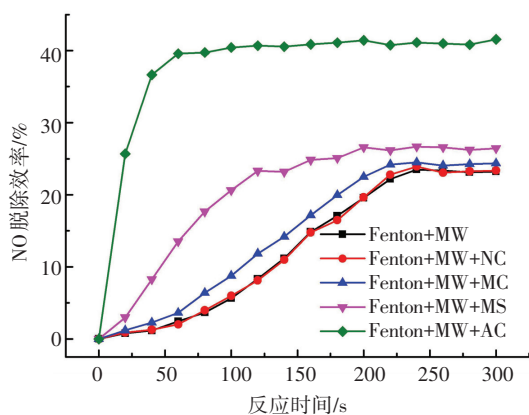
图 12 NO 的氧化机理

Fig.12 Oxidation mechanism of NO

2.5 微波敏化中微波及活性炭作用

微波存在热效应和化学效应, 可提高反应速率. 由图 8、图 9、图 11、图 12 可知, 微波可加快活性炭吸附生成 O_2 过程、 Fe^{2+} 催化生成 O_2 过程、 CO 生成过程及 NO 氧化过程, 在微波敏化的 Fenton 试剂催化氧化 NO 体系中所存在的可能发生反应都得到强化. 在液相的微波敏化过程中, 微波可提高液相反应温度, 进一步加快相关反应速率, 同时伴随着化学效应, 降低最低反应活化能.

活性炭孔隙发达, 可在微波场中形成热点效应, 产生协同作用. 为研究活性炭作用, 采用 C 纳米粉、模型碳、沸石、活性炭进行对照实验, 结果见图 13. 由图 13 可见, 往初始 pH=3、 H_2O_2 浓度为 0.3 mol/L、 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L 的 Fenton 试剂中分别添加 6 g 碳纳米粉、模型碳、沸石、活性炭, 共形成 5 组对照组, 芬顿试剂施加微波后 NO 脱除效率可达 23.16%, 无孔隙的 C 纳米粉几乎没有强化效果, 略带孔隙的模型碳可略微将转化率提高至 24.51%, 较多孔隙的沸石可将转化率进一步提高至 26.69%, 孔隙发达的活性炭氧化效果最佳, 可达 41.45%, 由 1.4.1 节可知, C 纳米粉、模型碳、沸石、活性炭孔隙逐渐增多, 其中 C 纳米粉没有孔隙, 说明孔隙是活性炭能够和微波形成协同效应的基础, 孔隙越发达, 强化效果越佳. 在本次研究中, Fe^{2+} 是 H_2O_2 的催化剂, 由 2.2.3 节可知, 活性炭中部分 Fe 元素可溶, 也能够进一步提高 H_2O_2 溶液产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 的能力.



pH=3, $[H_2O_2]_0 = 0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $Q_v = 1.5 \text{ L/min}$,
 $[Fe^{2+}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, $m_a = 6 \text{ g}$, $P_{MW} = 400 \text{ W}$

图 13 孔隙对微波敏化的影响

Fig.13 Effect of pore structure on microwave sensitization

3 结 论

1)微波敏化的芬顿试剂催化氧化 NO 过程,NO 被氧化的同时伴随着 O_2 及少量 CO 的生成,采用活性炭加微波的敏化方式后,NO 脱除效率可从 33.1 提高至 46.3%, O_2 生成量从 6.9% 增加到 18.6%,同时伴随着体积分数 68×10^{-6} 的 CO 生成。

2) O_2 的生成机理有两个:一为活性炭的吸附作用,二为 Fe^{2+} 的催化作用。 $0.3 \text{ mol/L } H_2O_2$ 在 $54.8^\circ C$ 下不会分解。

3)CO 不是通过 C 和 H_2O_2 直接反应生成,而是 C 和芬顿反应过程中生成的 $\cdot OH$ 、 $HO_2 \cdot$ 反应产生。

4) H_2O_2 无催化剂条件下不足以氧化 NO,NO 只能通过芬顿反应产生的强氧化性粒子被氧化成 NO_2 ,最终水解成硝酸盐。

5)微波敏化过程中,微波可强化体系内所有可发生反应,活性炭能进一步提高微波敏化的前提是发达的孔隙,带有孔隙的活性炭可和微波形成协同效应,提高芬顿试剂氧化能力。同时活性炭中存在的部分 Fe 元素参与到了芬顿反应,进一步提高芬顿试剂氧化能力。

参考文献

- [1] WANG T, SUN B, XIAO H. Effects of GAS temperature on NO_x removal by dielectric barrier discharge[J]. Environmental Technology, 2013, 34(19): 2709. DOI:10.1080/09593330.2013.786138
- [2] 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
- [3] 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

- [4] BRORGEN C, KARLSSON H T, BJERLE I. Absorption of NO in an alkaline solution of $KMnO_4$ [J]. Chemical Engineering & Technology, 1997, 20(6): 396. DOI:10.1002/ceat.270200607
- [5] CHIEN T W, CHU H, HSUEH H T. Kinetic study on absorption of SO_2 and NO_x with acidic $NaClO_2$ solutions using the spraying column [J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129(11): 967
- [6] ZHAO Y, WEN X, GUO T, et al. Desulfurization and denitrogenation from flue gas using fenton reagent[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128: 54. DOI:10.1016/j.fuproc.2014.07.006
- [7] 杨柳, 王洪升, 廖伟平. H_2O_2 同时脱硫脱硝的试验研究[J]. 动力工程学报, 2011, 31(9): 689
- YANG Liu, WANG Hongsheng, LIAO Weiping. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas of power plant by H_2O_2 [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2011, 31(9): 689-692
- [8] 赵海谦, 高继慧, 周伟, 等. Fe^{2+}/H_2O_2 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
- ZHAO Haiqian, GAO Jihui, ZHOU Wei, et al. Roles of varied radicals in NO oxidation by Fe^{2+}/H_2O_2 system.[J]. CIESC Journal, 2015, 66(1): 449
- [9] WALLING C. Fenton's reagent revisited[J]. Accounts of Chemical Research, 1975, 8(4): 125. DOI:10.1021/ar50088a003
- [10] 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. DOI:10.1021/es981171v
- [11] PIGNATELLO J J. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(5): 944
- [12] RIVAS F J, BELTRAN F J. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. Water Research., 2001, 35(2): 386
- [13] 李晓东, 高建民, 于永川, 等. 耦合微波的芬顿试剂/活性炭低温催化氧化 NO[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(1): 90. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201703007
- LI Xiaodong, GAO Jianmin, YU Yongchuan, et al. NO catalytic oxidation at low temperature through Fenton reagent/AC coupled with microwave[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(1): 90. DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201703007
- [14] ZHANG X, HAYWARD DO, LEE C, et al. Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS_2 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2001, 33: 1378
- [15] 刘龙, 赵浩, 徐炎华. 微波- H_2O_2 -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. 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. DOI: 10.3969/j.issn.1671-7627.2010.01.010
- [16] 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
- 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
- [17] RIVAS F J, BELTRAN F J. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. Water Research, 2001, 35(2): 386

(编辑 王小唯)