

过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 的实验研究

何辉^{1,2}, 祁贵生^{1,2*}, 刘有智^{1,2}, 郭达^{1,2}, 李玮¹, 蒋玉玲¹
(1. 中北大学化学工程与技术学院, 山西太原 030051;
2. 山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西太原 030051)

摘要:将过硫酸铵液相高级氧化法应用于烟气中 NO 的深度净化,以过硫酸铵-NO 为实验体系,鼓泡反应器为气液反应装置,考察了净化液温度、Fe²⁺-EDTA 浓度和过硫酸铵浓度等对净化率的影响。结果表明,NO 净化率随温度、Fe²⁺-EDTA 浓度和过硫酸铵浓度的增大而增大,随 pH 增大而减小。Fe²⁺-EDTA 为活化剂时,可使液相内 Fe²⁺ 质量浓度保持在 0.003~0.004 mg/L,保证了对过硫酸铵长时间、高效活化。在最佳操作参数下,净化率达 69.8%。通过添加自由基抑制剂探索了 2 种自由基对净化率的贡献率,硫酸根自由基·SO₄⁻的贡献率为 46.4%,羟基自由基·OH 的贡献率为 30.8%,过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 主要是通过产生·SO₄⁻达到净化的目的。

关键词:NO 气体;过硫酸铵;Fe²⁺-EDTA;气液传质;活化;鼓泡反应器

中图分类号:TQ031.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0133-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.028

Removal of NO by ammonium persulfate advanced oxidation in aqueous solution

HE Hui^{1,2}, QI Gui-sheng^{1,2*}, LIU You-zhi^{1,2}, GUO Da^{1,2}, LI Wei¹, JIANG Yu-ling¹

(1.School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2.Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Ammonium persulfate liquid phase advanced oxidation method is applied to deep removal of NO in flue gas. Ammonium persulfate-NO is used as an experimental system, and a bubbling reactor is used as a gas-liquid reaction device. Influences of purification solution temperature, the concentrations of Fe²⁺-EDTA and ammonium persulfate on the removal rate are investigated. The results show that the removal rate of NO increases with increasing purification solution temperature, Fe²⁺-EDTA concentration and ammonium persulfate concentration, and decreases with increasing pH value. The concentration of Fe²⁺ in the liquid phase can be maintained in the range of 0.003-0.004 mg·L⁻¹ when Fe²⁺-EDTA is used as an activator, which ensures long-term and high-efficiency activation of ammonium persulfate. Under the optimum operation parameters, the removal rate can reach 81.3%. The contribution rates of two free radicals to the removal rate is explored through adding a free radical inhibitor into the solution, respectively. The contribution rates of sulfate free radical ·SO₄⁻ and hydroxyl radical ·OH are 46.4% and 30.8%, respectively. It is concluded that the removal of NO by ammonium persulfate liquid phase advanced oxidation method is mainly achieved by generating ·SO₄⁻.

Key words: NO; ammonium persulfate; Fe²⁺-EDTA; gas-liquid mass transfer; activation; bubbling reactor

湿法脱硝技术与干法脱硝技术相比具有运行成本低、净化温度低等优点,因而被广泛关注^[1-2]。但传统湿法脱硝技术存在因 NO 溶解度较小造成净化率低的问题。而以过硫酸铵为代表的高级氧化技术可在液相实现对 NO 净化^[3-4],有效解决上述问题。

广大学者对高级氧化法净化 NO 进行了深入研究。Adewuyi^[5]在鼓泡反应器中采用热活化(23~

70℃)过硫酸钠,最佳条件下 NO 净化率可达 83%,得出烟气中的 SO₂ 会促进 NO 的净化, O₂ 会和 NO 竞争与自由基反应。Wang^[6]采用超声、热和 Fe²⁺ 耦合活化过硫酸盐,得出超声活化主要是提高传质和反应。在低浓度下,体系 pH、温度和 Fe²⁺ 对 NO 净化存在协同效应。Wu^[7]采用热活化过硫酸铵净化 NO,采用水杨酸固定结合高效液相色谱检测出·OH 的存在。Liu^[8]采用超声、热和 Fe²⁺ 协同活化过硫酸

收稿日期:2020-02-23;修回日期:2020-04-15

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFC0204103);山西省重点研发计划资助项目(201703D111018)

作者简介:何辉(1991-),男,硕士研究生,研究方向为大气污染治理,1085451867@qq.com;祁贵生(1974-),男,博士,教授,研究方向为超重力环境下化工过程强化技术开发及工业化推广,通讯联系人,zbdxqgs@126.com。

盐, SO_2 净化率为 100%, NO 净化率为 85% 左右。陶功开^[9] 采用过硫酸钾净化 NO , 当过硫酸钾浓度为 0.02 mol/L 、温度为 80°C 、初始 pH 为 9.0 时, NO 净化率达 93%。

以鼓泡反应器为反应装置, 过硫酸铵溶液为净化液, Fe^{2+} -EDTA 为活化剂, 净化烟气为 NO , 考察各因素对净化率的影响。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

过硫酸铵, 相对分子质量为 228.201, 分析纯, 质量分数为 98.0%, 天津市福晨化学试剂厂生产; 乙二胺四乙酸二钠, 相对分子质量为 336.21, 分析纯, 质量分数为 99.0%, 天津市瑞金特化学试剂有限公司生产; 硫酸亚铁, 相对分子质量为 278.02, 分析纯, 质量分数为 99.0%, 天津市福晨化学试剂厂生产; 氢氧化钠, 相对分子质量为 39.996, 分析纯, 质量分数为 96.0%, 天津市凯通化学试剂有限公司生产; 叔丁醇, 相对分子质量为 74.12, 分析纯, 质量分数为 99.0%, 天津市凯通化学试剂有限公司生产; 乙醇, 相对分子质量为 46.07, 分析纯, 质量分数为 99.0%, 天津市光复科技有限公司生产; 一氧化氮, 相对分子质量为 30.01, 分析纯, 质量分数为 5.0%, 济宁协力特种气体有限公司生产; 去离子水和氮气为实验室自制。

1.2 实验流程

以鼓泡反应器为净化设备, 鼓泡反应器高 257 mm, 外径为 180 mm, 底部装有直径为 10 mm、孔径为 μm 级的曝气头。采用过硫酸铵- NO 体系, Fe^{2+} -EDTA 为活化剂, 考察各因素对 NO 净化率的影响。

过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 实验流程如图 1 所示。实验开始前, 采用氮气对管路和反应器吹扫 2 min; 打开减压阀, NO 和氮气进入旁路由烟气分析仪检测, 配置好的净化液经恒温水浴加热锅加热至设定温度, 将阀门切换至主路, 模拟烟气进入

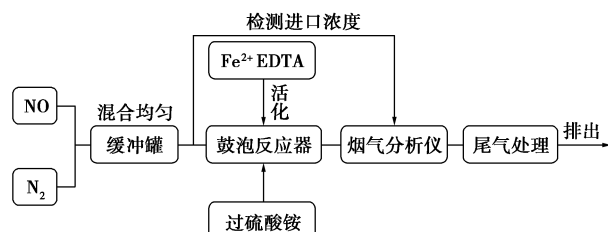


图 1 过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 实验流程

到反应器中, 被曝气头均匀分布至液相, 反应后气体经处理排入大气。

1.3 数据处理

1.3.1 净化率计算

净化率(%)是衡量 NO 净化效果, 计算式为:

$$\eta = [(C_{\text{in}} - C_{\text{out}})/C_{\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{in} 、 C_{out} 分别为进出口浓度, mg/m^3 。

1.3.2 未确定铁的計算

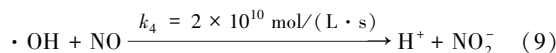
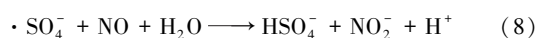
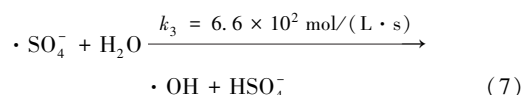
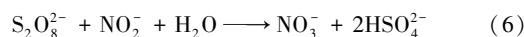
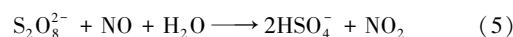
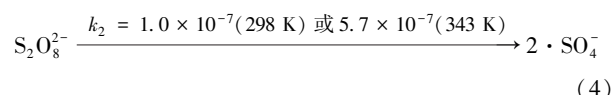
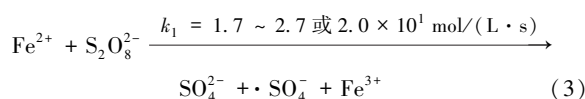
未确定铁由 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe^{2+} -EDTA(NO)、 Fe^{2+} -EDTA 和其他不确定铁组成, 其中除 Fe^{2+} -EDTA(NO) 和 Fe^{2+} -EDTA 外, 其他铁基本保持不变, 计算式为:

$$c_{\text{un,Fe}} = c_{\text{total,Fe}} - c_{\text{Fe}^{2+}} - c_{\text{Fe}^{3+}} \quad (2)$$

式中: $c_{\text{total,Fe}}$ 为体系中全铁质量浓度, mg/L ; $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 为液相中二价铁质量浓度, mg/L 。

1.4 净化原理

过硫酸铵可通过两条途径实现对 NO 净化: ①过硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 NO 反应; ②自由基与 NO 反应。相关反应方程式如下:

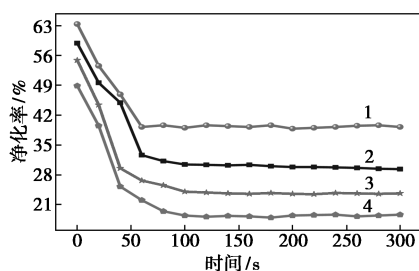


2 实验结果与讨论

2.1 温度对 NO 净化率的影响

在 $c(\text{NO})$ 为 500 mg/m^3 左右、过硫酸铵浓度为 0.1 mol/L 、 $c(\text{Fe}^{2+}$ -EDTA) 为 0.01 mol/L 、吸收液初始 pH 为 2.80、气体流量为 1 L/min 的条件下, 考察温度对 NO 净化率的影响, 结果如图 2 所示。

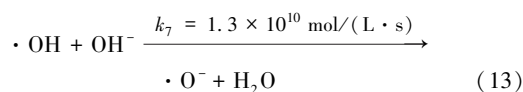
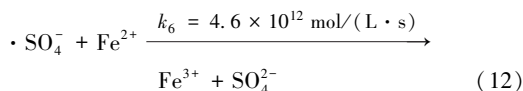
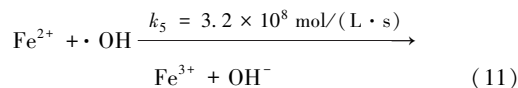
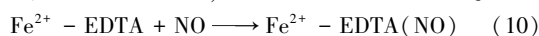
由图 2 可以看出, T 升高, η 呈增大趋势。当 T 为 $293 \sim 333 \text{ K}$ 时, η 由 23.5% 提高至 40%。这由两方面因素决定: ① T 升高, 净化液分子扩散作用加强, 化学反应提供的推动力提高; 研究表明^[1], T 升高, 反应式(4)的反应速率也随之提高, 可知为吸热



1—293 K;2—303 K;3—313 K;4—333 K

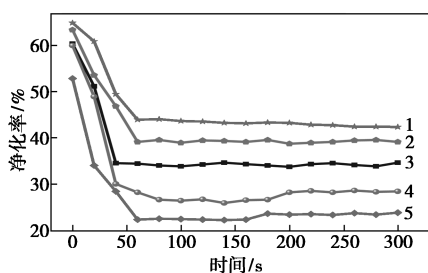
图2 温度对净化率的影响

反应, $S_2O_8^{2-}$ 中 $-O-O-$ 更易断裂, 硫酸根自由基 $\cdot SO_4^-$ 浓度增加。 T 升高使反应式(8)和式(9)速率加快, 自由基 ($\cdot OH$ 和 $\cdot SO_4^-$) 与 NO 反应速率加快, η 随之提高。② T 升高会使活化剂浓度发生一定变化, 由式(10)可知, T 升高会使其正反应速率由 $3.6 \times 10^6 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (298 K) 下降至 $6.0 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (323 K), 升高温度有利于向逆反应方向移动, 体系中 Fe^{2+} 浓度提高, 增加的 Fe^{2+} 会参与到对过硫酸铵活化。同时佐证 Fe^{2+} -EDTA 比 Fe^{2+} 作为活化剂更具优势, 由式(11)、式(12)可以看出, 过量的 Fe^{2+} 会与自由基 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot OH$ 反应, 导致体系氧化性下降, η 降低, 而 Fe^{2+} -EDTA 作为活化剂可通过正逆反应的动态平衡调节 Fe^{2+} 浓度, 避免 Fe^{2+} 消耗自由基。



2.2 吸收液初始 pH 对 NO 净化率的影响

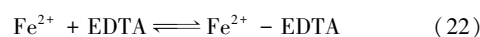
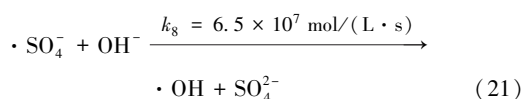
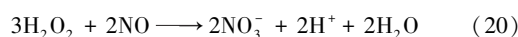
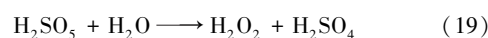
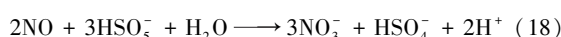
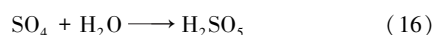
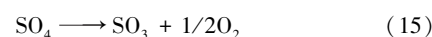
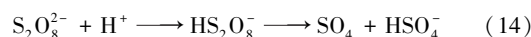
在 $c(NO)$ 为 $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 左右、过硫酸铵浓度为 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 、 $c(Fe^{2+}$ -EDTA) 为 $0.01 \text{ mol}/\text{L}$ 、气体流量为 $1 \text{ L}/\text{min}$ 、温度为 333 K 条件下, 考察净化液初始 pH 对 NO 净化率的影响, 结果如图 3 所示。



1—pH=1.5;2—pH=2.8;3—pH=4.0;4—pH=6.0;5—pH=10.0

图3 吸收液初始 pH 对净化率的影响

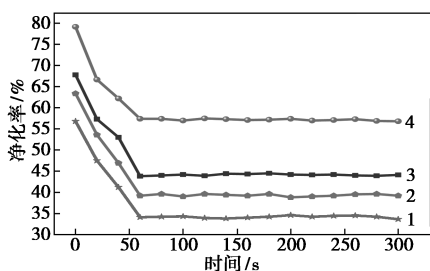
过硫酸铵作为一种高效氧化剂, $\cdot SO_4^-$ 可在较大 pH 范围内保持活性^[10]。由图 3 可以看出, 随着 pH 的增加, 净化率急剧降低。当 pH 为 1~7 时, 下降趋势可用 Miller^[11] 提出的 $S_2O_8^{2-}$ 的酸催化分解机理解释, 在酸性条件下, $S_2O_8^{2-}$ 经式(14)生成四氧化硫分子 (SO_4)。 SO_4 作为一种中间体经式(16)与水生成 H_2SO_5 , 在酸性或中性条件下, H_2SO_5 氧化还原电位 ($E_{HSO_5^-}/E_{HSO_4^-} = 1.82 \text{ eV}$) 强于过氧化氢 ($E_{H_2O_2}/E_{H_2O} = 1.776 \text{ eV}$)。并可经两条途径实现对 NO 净化: 电离产生的 HSO_5^- 经式(18)将 NO 氧化为 NO_3^- ; H_2SO_5 可与水反应生成 H_2O_2 , H_2O_2 经式(20)与 NO 反应。 pH 为 10 时, 净化率急剧下降, 降低 20% 左右。原因是: ①在碱性条件下, $\cdot SO_4^-$ 与氢氧根 OH^- 反应的速率 [$k_8 = 6.5 \times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$] 比 $\cdot SO_4^-$ 与水反应的速率 [$k_3 = 6.6 \times 10^2 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$] 快。式(20)虽仍可产生羟基自由基 $\cdot OH$, 但 $\cdot OH$ 会以更快的速率被氢氧根 OH^- [$k_7 = 1.3 \times 10^{10} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$] 消耗, 产生氧自由基 $\cdot O^-$, 研究发现^[12], $\cdot O^-$ 与 NO 反应速率较慢且自身发生猝灭, 使 η 降低; ②在碱性条件下, 过量的 $\cdot OH$ 会发生猝灭, 而这些猝灭的 $\cdot OH$ 并未与 NO 反应; ③在碱性条件下, Fe^{2+} 可与 OH^- 生成白色沉淀, 造成液相 Fe^{2+} 浓度降低, 使净化率降低。



2.3 Fe^{2+} -EDTA 浓度对 NO 净化率的影响

在 $c(NO)$ 为 $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 左右、过硫酸铵浓度为 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 、温度为 333 K 、净化液初始 pH 为 2.80、气体流量为 $1 \text{ L}/\text{min}$ 的条件下, 考察 Fe^{2+} -EDTA 浓度对 NO 净化率的影响, 结果如图 4 所示。

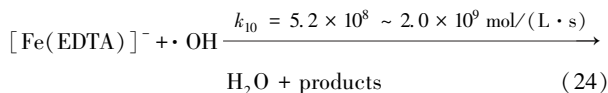
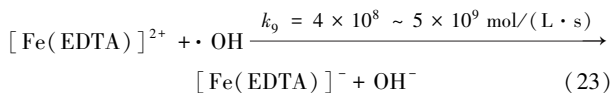
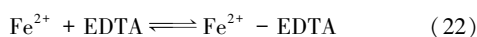
Fe^{2+} 和 EDTA 经反应式(22)按 1:1 的摩尔比生成 Fe^{2+} -EDTA, 可逆反应动态平衡保证液相中存在一定浓度可用于活化过硫酸铵的 Fe^{2+} , 同时不会存在过量 Fe^{2+} 消耗自由基。由图 4 可知, η 随



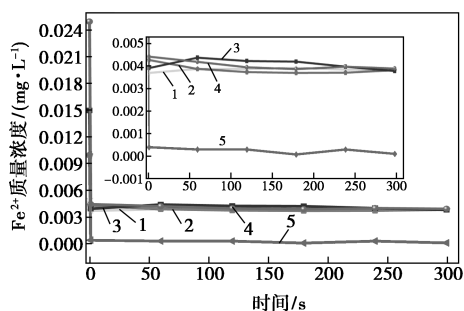
1—0.005 mol/L Fe²⁺-EDTA; 2—0.010 mol/L Fe²⁺-EDTA;
3—0.015 mol/L Fe²⁺-EDTA; 4—0.025 mol/L Fe²⁺-EDTA

图 4 Fe²⁺-EDTA 浓度对净化率的影响

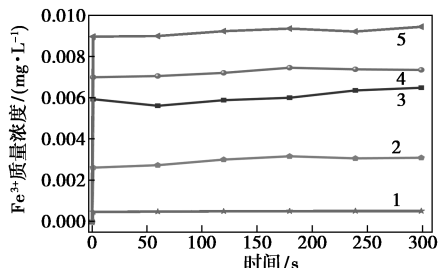
Fe²⁺-EDTA 浓度的增加呈增大趋势。这是因为 *c*(Fe²⁺-EDTA) 增加使液相中过硫酸根离子与活化剂接触机会增大, 促进反应 (3) 和 (7) 的进行, 使自由基浓度增大。然而 ·OH 可与 Fe²⁺-EDTA 反应如式 (23) 和式 (24) 所示, 造成 *c*(·OH) 降低, 但 ·OH 与 NO 的反应速率是上述的 10~100 倍, 因此 ·OH 可通过反应式 (9) 直接参与对 NO 的净化而不是与其他物质反应。由此可见, 在净化 NO 过程中, ·OH 具有一定的选择性。



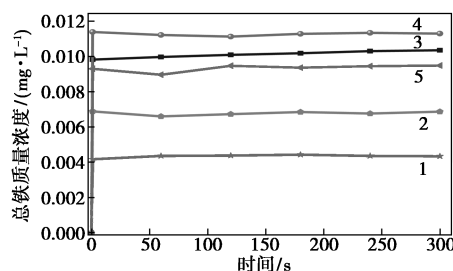
为验证净化过程中铁随时间的变化, 对液相 Fe²⁺、Fe³⁺ 质量浓度进行测定, 结果如图 5 所示。



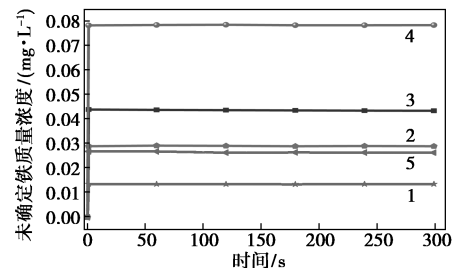
(a) Fe²⁺ 质量浓度变化趋势



(b) Fe³⁺ 质量浓度变化趋势



(c) 总铁质量浓度变化趋势



(d) 未确定铁质量变化趋势

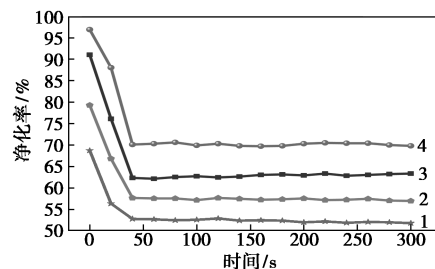
1—0.005 mol/L Fe²⁺-EDTA; 2—0.010 mol/L Fe²⁺-EDTA;
3—0.015 mol/L Fe²⁺-EDTA; 4—0.025 mol/L Fe²⁺-EDTA;
5—0.010 mol/L Fe²⁺

图 5 铁质量浓度随时间的变化情况

由图 5 可知, 不同浓度的 Fe²⁺-EDTA 均可使 Fe²⁺ 质量浓度保持在 0.003~0.004 mg/L, 保证对过硫酸铵长时间、高效地活化。Fe²⁺ 为活化剂, 体系内 Fe²⁺ 质量浓度趋近于 0, Fe³⁺ 质量浓度最高。Fe²⁺-EDTA 为活化剂时, 体系内 Fe²⁺ 质量浓度保持恒定, 这可由反应 (22) 予以解释, 当体系中 *c*(Fe²⁺) 减少, 反应向逆反应方向进行补充 Fe²⁺, 因此 η 保持稳定。不添加络合剂时, 短时间内 Fe²⁺ 迅速失活, 检测出的 *c*(Fe³⁺) 相较于 Fe²⁺-EDTA 作为活化剂时浓度最高, 说明 Fe²⁺-EDTA 作活化剂与 Fe²⁺ 作活化剂相比可在较长时间保持有效活化组分 Fe²⁺ 的存在。

2.4 过硫酸铵浓度对 NO 净化率的影响

在 *c*(NO) 为 500 mg/m³ 左右, 温度为 333 K, 净化液初始 pH 为 2.80、气体流量为 1 L/min、*c*(Fe²⁺-EDTA) 为 0.025 mol/L 的条件下, 考察过硫酸铵浓度对 NO 净化率的影响, 结果如图 6 所示。



1—0.05 mol/L 过硫酸铵; 2—0.10 mol/L 过硫酸铵;
3—0.15 mol/L 过硫酸铵; 4—0.25 mol/L 过硫酸铵

图 6 过硫酸铵浓度对净化率的影响

由图6可知,在 $c(\text{PS})$ 为0.05~0.25 mol/L时, η 经波动后在较长的时间内保持稳定。随着 $c(\text{PS})$ 的增加 η 呈增大趋势。原因是过硫酸盐的分解速率和过硫酸根离子浓度成正比^[15],如式(25)所示。随着 $c(\text{PS})$ 的增加,液相中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度增加,间接使 $c(\cdot\text{SO}_4^-)$ 增加, η 随之提高。由双膜理论可知,NO净化过程为液膜控制,增加过硫酸铵浓度可有效提高净化液氧化性,使难溶于水的NO氧化为易溶于水的高氮化物。随 $c(\text{PS})$ 的增加,单位体积内过硫酸铵浓度增加,即过硫酸铵产生的自由基浓度增加,NO与他们接触几率增大,因此 η 呈增大趋势。

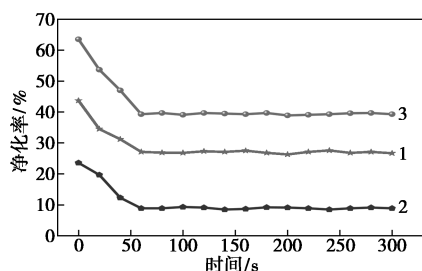
$$-\left(\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}\right) = k_0[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (25)$$

式中: k_0 为动力学常数。

2.5 自由基抑制剂浓度对NO净化率的影响

为明确2种自由基($\cdot\text{OH}$)和($\cdot\text{SO}_4^-$)对过硫酸铵-NO体系净化NO的贡献率,引入叔丁醇和乙醇作为自由基清除剂。作为一种羟基自由基清除剂,叔丁醇可与 $\cdot\text{OH}$ 以较快的反应速率进行反应 $[k_{\cdot\text{OH},\text{TBA}} = 3.8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s}), k_{\text{OH},\text{TBA}} = 3.8 : 7.6 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$,而与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应速率较慢 $[k_{\cdot\text{SO}_4^-, \text{TBA}} = 4.0 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s}), k_{\text{SO}_4^-, \text{TBA}} = 4.0 : 9.1 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$;而乙醇均可与2种自由基以较快的反应速率进行反应 $[k_{\cdot\text{OH}, \text{EtOH}} = 12 : 2.8 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s}), k_{\cdot\text{SO}_4^-, \text{EtOH}} = 1.6 : 7.7 \times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$ ^[17-18]。由文献[5]中的报道,在333 K条件下式(8)反应速率常数 $[k_{\cdot\text{SO}_4^-, \text{NO}} = 5.72 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$,式(9)反应速率常数 $[k_{\cdot\text{OH}, \text{NO}} = 2 \times 10^{10} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$ 。因此加入极度过量叔丁醇和乙醇考察2种自由基对净化NO的贡献率。

在 $c(\text{NO})$ 为500 mg/m³左右、温度为333 K、吸收液初始pH为2.80、气体流量为1 L/min、 $c(\text{Fe}^{2+}-\text{EDTA})$ 为0.01 mol/L、过硫酸铵浓度为0.1 mol/L的条件下,考察自由基抑制剂对NO净化率的影响,结果如图7所示。



1—TBA;2—EtOH;3—无抑制剂

图7 自由基抑制剂对净化率的影响

由图7可知, η 随自由基抑制剂的加入急剧下降,添加2种自由基抑制剂后 η 均急剧下降,计算得 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的贡献率为46.4%, $\cdot\text{OH}$ 的贡献率为30.8%,加入乙醇和叔丁醇 η 数值相差16%左右。这一现象可由自由基与NO的反应速率解释: $\cdot\text{SO}_4^-$ 净化NO的反应速率与 $\cdot\text{OH}$ 净化NO的反应速率相差6个量级,体系内急剧减少的 $\cdot\text{OH}$ 虽会促进 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与水反应生成 $\cdot\text{OH}$,如式(7)所示。但 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与水反应速率仅为 $k_{\cdot\text{SO}_4^-, \text{H}_2\text{O}} = 6.6 \times 10^2 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$,因此该反应为 $\cdot\text{OH}$ 净化NO的控制步骤,较慢的反应速率导致 $\cdot\text{OH}$ 生成速率受限。由实验现象可知, SO_4^- 的贡献率远远大于 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率,因此,过硫酸铵高级氧化法净化NO主要是通过产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 实现对NO的深度净化。

3 结论

采用过硫酸铵液相高级氧化法净化NO,并通过单因素实验考察各因素对NO净化率的影响,得出以下结论:

(1)净化率随净化液温度、活化剂浓度、过硫酸铵浓度和尿素浓度的增大而增大,随净化液初始pH增大而减小。在最佳操作参数条件下,净化率可达69.8%。

(2)对不同浓度 $\text{Fe}^{2+}-\text{EDTA}$ 和 Fe^{2+} 为活化剂时各类型铁随时间变化进行测定,当 $\text{Fe}^{2+}-\text{EDTA}$ 为活化剂时, Fe^{2+} 质量浓度均可以在5 min内维持在0.003~0.004 mg/L;而 Fe^{2+} 为活化剂时, Fe^{2+} 迅速失活导致体系内 Fe^{3+} 质量浓度保持在较高水平。

(3)通过添加自由基抑制剂叔丁醇和乙醇考察2种自由基对净化率的贡献率,得出硫酸根自由基 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的贡献率为46.4%,羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率为30.8%。过硫酸铵液相高级氧化法净化NO主要是通过产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 达到净化的目的。

参考文献

- [1] 杨加强,梅毅,王驰.湿法烟气脱硝技术现状及发展化工进展[J].化工进展,2017,36(2):695-704.
- [2] 赵雪,程茜,侯俊先.脱硫脱硝行业年发展综述中国环保产业[J].中国环保产业,2018,7(7):10-24.
- [3] 代宏哲,高续春.过硫酸盐溶液吸收烟气中的动力学科学技术与工程[J].科学技术与工程,2017,17(34):215-218.
- [4] 杨世迎,陈友媛,胥慧真.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,20(9):1433-1438.

(下转第144页)

- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666–669.
- [4] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 255–262.
- [5] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat-Mater*, 2007, 6: 183–191.
- [6] Gao W, Alemany L B, Ci L J, *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403–408.
- [7] Singh V, Joung D, Zhai L, *et al.* Graphene based materials: Past, present and future [J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(8): 1178–1271.
- [8] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350–1375.
- [9] Gui D, Miao X, Zeng G, *et al.* Preparation and thermal stability of amineterminated polyesteride modified epoxy resin [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2013, 24(1–1): 4614–4620.
- [10] Yu J, Huo R, Wu C, *et al.* Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites [J]. *Macromolecular Research*, 2012, 20(8): 816–826.
- [11] Guo Y, Bao C, Song L, *et al.* In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and function functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(13): 7772–7783.
- [12] Ahmadi-Moghadam B, Sharafimasooleh M, Shadlou S, *et al.* Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites [J]. *Materials & Design*, 2015, 66: 142–149.
- [13] Ma W, Li J, Deng B, *et al.* Properties of functionalized graphene/room temperature vulcanized silicone rubber composites prepared by an in-situ reduction method [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2013, 28(1): 127–131.
- [14] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(18): 4396–404.
- [15] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 21–27.
- [16] Teng C C, Ma C C M, Lu C H, *et al.* Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5107–5116.
- [17] Liao R, Tang Z, Lei Y, *et al.* Polyphenol-reduced graphene oxide: Mechanism and derivatization [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(42): 20740–20746.
- [18] Qi X Y, Yan D, Jiang Z G, *et al.* Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content [J]. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2011, 3(8): 3130–3133.
- [19] Wang X, Xing W, Zhang P, *et al.* Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites [J]. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(6): 737–743.
- [20] Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, *et al.* Fracture and fatigue in graphene nanocomposites [J]. *Small*, 2010, 6(2): 179–183. ■

(上接第 137 页)

- [5] Yusuf G, Adewuyi, Md A Khan, Nana Y Sakyi, Kinetics and modeling of the removal of nitric oxide by aqueous sodium persulfate simultaneously activated by temperature and Fe^{r2+} [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 53(2): 828–839.
- [6] Liu Y X, Liu Z Y, Wang Y, *et al.* Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas using ultrasound Fe²⁺ heat coactivated persulfate system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 326–334.
- [7] Wu B, Xiong Y, Ru J, *et al.* Removal of NO from flue gas using heat-activated ammonium persulfate aqueous solution in a bubbling reactor [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(40): 33919–33930.
- [8] Liu Y, Liu Z, Wang Y, *et al.* Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas using ultrasound/Fe²⁺/heat coactivated persulfate system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 8(42): 326–334.
- [9] 陶功开. 过硫酸钾湿法氧化净化一氧化氮实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [10] House D A, House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate [J]. *Chemical Reviews*, 1962, 62(3): 185–203.
- [11] Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate I the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7): 1–30.
- [12] Liu Y, Pan J, Wang Q. Removal of HgO from containing O₂/NO flue gas by ultraviolet/H₂O₂ process in a novel photochemical reactor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7): 1–30.
- [13] 王菲. Fe(II) EDTA 络合法吸收 NO 气体实验研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
- [14] Adewuyi Y G, Khan M A. Nitric oxide removal from flue gas by combined persulfate and ferro-us-EDTA solutions; Effects of persulfate and EDTA concentrations, temperature, pH and SO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 793–807.
- [15] Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson, *et al.* Persulfate persistence under thermal activation conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9350–9356.
- [16] Wei J, Luo Y, Yu P, *et al.* Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with NaClO₂ (NH₂)₂CO solutions [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2009, 15(1): 16–22.
- [17] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Transition metal UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, 54(3): 155–163.
- [18] Sonntag C V, Gunten U V. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment [J]. *Iwa Publishing*, 2012, 8(1): 11–20. ■