

Dawson 磷钼钒酸的合成、脱硫与微波辅助空气再生

马云倩¹ 杨 烽² 王 睿^{*,1}

(¹ 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

(² 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 采用乙醚萃取法制备了 Dawson 结构磷钼钒酸 $H_{6+n}[P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}]$ ($n=1\sim4$), 考察了不同钒原子取代数目、吸收温度、 H_2S 气体浓度、杂多酸吸收剂浓度等条件下, 4 种杂多酸水溶液对 H_2S 的吸收效率, 发现其中 $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$ 吸收剂具有最佳脱硫性能。采用微波辅助空气再生的方法对脱硫后的 $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$ 吸收剂强化再生, 通过红外、X 射线能谱着重对吸收前、微波再生前后的 $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$ 吸收剂进行了表征, 并通过测定氧化还原电位、化学需氧量(COD)分析了再生前后吸收剂的氧化还原情况, 结果表明, H_2S 还原 V(V) 之后又进一步还原了 Mo(VI), 微波能够活化氧气从而促进脱硫后吸收剂的再生, 是优于单纯空气再生的一种新的再生方法。

关键词: Dawson 结构磷钼钒酸; 脱硫性能; 单纯空气再生; 微波辅助空气再生

中图分类号: O614.61*2; X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2179-07

Synthesis, Desulfurization and Microwave Assisted Air Regeneration Performance of Dawson-Type Molybdovanadophosphoric Heteropolyacid

MA Yun-Qian¹ YANG Feng² WANG Rui^{*,1}

(¹ School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Dawson-type molybdovanadophosphoric heteropoly acid $H_{6+n}[P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}]$ ($n=1\sim4$) were prepared using the method of ethyl ether extraction, and the absorption efficiency of H_2S by them was investigated under different conditions reflecting the effects of the number of vanadium, absorption temperature, concentrations of H_2S gas and heteropolyacid. As a result, $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$ absorbent showed the best desulfurization capacity of the four. Regeneration of the used $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$ was carried out by pumping into microwave irradiated air. The absorbents pre- and post- microwave regeneration were characterized by IR and XPS, while tested by redox potentiometry and chemical oxygen demand (COD). The result showed that H_2S reduces Mo(VI) after reducing V(V), and the regeneration of heteropolyacid was promoted by foregoing microwave assisted air regeneration method which could activate O_2 and therefore was proved to be a new method superior to single air regeneration.

Key words: Dawson-type vanadium-substituted phosphomolybdic acid; desulfurization capacity; single air regeneration; microwave assisted air regeneration

杂多酸是一种在学术界和工业界倍受关注的多功能化合物, 与之相关的研究开发一直以来都受到国内外研究人员的充分重视^[1-11]。目前, 涉及杂多酸

的相关研究主要集中在催化、制药、新材料等领域, 尤其是在有机合成催化领域已经实现了工业化应用, 然而在环保领域的研究开发尚显匮乏, 更无工业

收稿日期: 2012-04-19。收修改稿日期: 2012-05-31。

教育部科技重点项目(No.109094)及博士点基金(No.20110131130001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ree_wong@hotmail.com, Tel: 0531-88366367

应用先例。鉴于杂多化合物是一种性能优良的电子传输载体,具有出色的可逆氧化还原性能,我们曾针对含 H_2S 气体的净化,开发了高效、稳定、易再生且可回收硫磺的 Keggin 及其缺位结构杂多酸脱硫剂新体系^[12-13]。由于多酸是一大类具有不同结构和功能的无机化合物,相比于 Keggin 结构,迄今人们对具有其他结构(如 Dawson 结构)的杂多酸的氧化还原性能的研究报道还非常少。Alberto 等^[14]开发了一种新的转化硫化氢的方法,将 H_2S 通入酸性的硝酸铁溶液中,加入 $\text{H}_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ 进行催化, H_2S 转化为 S 的效率可达 99.9% 以上,在去除 H_2S 的过程中,硝酸铁转化成硝酸亚铁,通空气可以再生。井淑波等^[15]用循环伏安法研究证实了 Dawson 结构的磷钼钒酸的氧化性强于 Keggin 结构的磷钼钒酸,然而钒的引入使钼的氧化性降低,在钼之前被还原,在脱硫中起到一定的缓冲作用。但是,钼的氧化还原可逆性随着钒的加入而变差,不适于传统空气法再生。

微波加速化学反应的原理,传统的观点认为是对含有极性分子的介质材料的选择性加热,是微波的致热效应。当有极性分子的介质材料置于微波电磁场中时,介质材料中会形成偶极子或已有的偶极子在交变电磁场的作用下重新排列,并随着高频交变电磁场以每秒高达数亿次的速度摆动,分子要随着不断变化的高频电场的方向重新排列,就必须克服分子原有的热运动和分子相互间作用的干扰和阻碍,产生类似于摩擦的作用,实现分子水平的“搅拌”,使反应温度与速度急剧提高^[16-17]。由于微波在空气中具有较好的穿透深度,并且在穿通过程中能量损耗较少,具有较好的工业化应用前景,所以微波在气体处理等领域中得到了广泛的应用。Wang 等^[18]用微波等离子体加强了 SO_2 在碳材料上的还原,发现有氧气的存在下, SO_2 能够更高效地被还原成硫单质。Harkness 等^[19]用微波法处理 H_2S 气体,可以进行废物利用,回收其中的 H_2 和 S。废气中除了 SO_2 和 NO_x 外,还有大量的 N_2 、 H_2O 、 CO_2 和 O_2 。Wojtowicz 等认为^[20],微波这种高频电磁波具有高能性,能激发和电离 N_2 、 H_2O 、 CO_2 和 O_2 ,形成各种活性基团和自由电子,从而还原 SO_2 和 NO_x 。Zimek 和 Radoiu 等^[21,22]的研究表明,用微波和电子束同时辐射的方法能够同时处理废气中的 SO_2 和 NO_x 。本实验中的微波空气再生就是应用此原理,激发电离空气中的含有一定水汽的 O_2 形成具有高氧化能力的氧自由基,再生杂多酸。本文在此基础上首次报道了 Dawson 结构

钒取代杂多酸吸收 H_2S 的性能,并使用微波辅助空气的方法再生磷钼钒酸,取得了具有潜在应用价值的阶段性成果。

1 实验部分

1.1 实验试剂

偏钒酸铵(NH_4VO_3)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、钼酸钠(Na_2MoO_4)、氢氧化钠(NaOH)购于国药化学试剂有限公司,98%浓硫酸、乙醚购于天津市富宇精细化工有限公司,所有药品均为分析纯。

1.2 Dawson 结构磷钼钒酸的制备

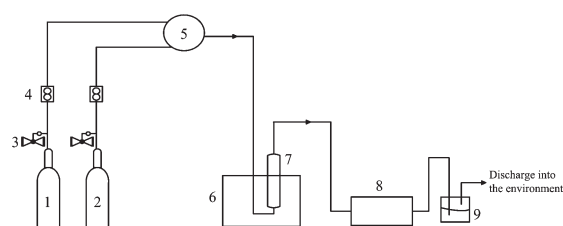
Dawson 结构磷钼钒酸的制备采用文献^[23]中的方法。在磁力搅拌和 pH 计监测下,在 1.2 g NH_4VO_3 (0.01 mol) 的 100 mL 水溶液中加入 25 mL NaH_2PO_4 溶液 (3.2 g, 0.02 mol),滴加 1:1 硫酸调节 pH 值至 4.00,再加入 75 mL Na_2MoO_4 溶液 (41.2 g, 0.17 mol),滴加 1:1 硫酸调节 pH 值至 3.60,加热回流 8 h。冷却后移入分液漏斗,加入 150 mL 乙醚,分次少量加入 1:1 硫酸,振荡,静置后分 3 层,下层红色油状物为杂多酸的醚合物,将其分出并向其中加入少量水,电吹风冷风快速吹除乙醚,真空干燥得粉末状产物 $\text{H}_7[\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{VO}_{62}]\cdot 39\text{H}_2\text{O}$ (1)。

$\text{H}_8[\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}]\cdot 41\text{H}_2\text{O}$ (2)、 $\text{H}_9[\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]\cdot 51\text{H}_2\text{O}$ (3)和 $\text{H}_{10}[\text{P}_2\text{Mo}_{14}\text{V}_4\text{O}_{62}]\cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (4)的制备与(1)相同,但是合成原料用量及 pH 值略有不同。

1.3 Dawson 结构磷钼钒酸吸收剂脱硫与再生性能测试

本实验采用的 H_2S 气体是由一定浓度的 H_2S 气体与高纯氮气分别通过质量流量计控制流量,混合而得的低浓度 H_2S 气体。其中,气体总流量为 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2S 浓度为 $160\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。将此气体通入装有 80 mL 上述合成的杂多酸吸收剂水溶液的吸收器中,进行单级吸收。吸收后气体浓度的检测采用 H_2S 气体分析仪,吸收尾气采用 NaOH 溶液吸收后放空。杂多酸吸收剂浓度设定为 1、5 和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3 种,由恒温水浴控制吸收温度处在 $19\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的设定温度。整个吸收过程装置如图 1 所示,其中吸收器由玻璃制成,内径 2.6 cm,高 25 cm,底部设有气体分布孔板(孔径约 $100\text{ }\mu\text{m}$),气体经由侧臂 $\Phi 6$ 导管自下而上通过吸收器。

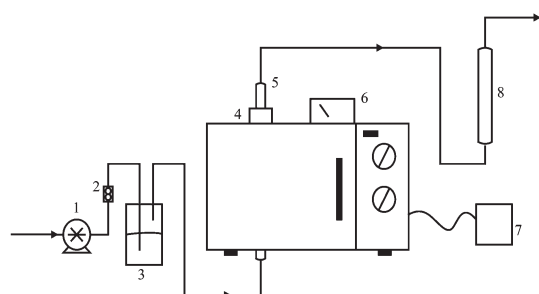
本文采用四川大学无线电系提供的微波化学反应装置,构建了图 2 所示的用于脱硫液再生的微波辅助空气再生装置。空气经过加湿器携带一部分水



1: N_2 gas cylinder; 2: Dilute H_2S gas cylinder; 3: Pressure regulator; 4: Gas mass flow controller; 5: Blender; 6: Quality thermostat with water-bath; 7: Absorption scrubber; 8: H_2S monitor; 9: NaOH solution

图 1 吸收脱硫实验装置图

Fig.1 Experiment setup of absorption desulfurization



1: Air pump; 2: Rotometer; 3: Humidifier; 4: Copper cylinder hole; 5: Quartz tube; 6: Amperemeter; 7: Voltage regulator; 8: Absorbent container

图 2 微波再生装置图

Fig.2 Experiment setup of microwave regeneration

汽,然后进入微波炉腔内,为防止空载运行,微波炉内放置盛有一定量水的烧杯。被微波活化的携带水汽的空气以最短距离直接通入吸收 H_2S 后的吸收剂溶液中,对其进行再生,即通过微波对空气中的氧气辐照活化,利用被活化的氧气对一定温度的吸收剂进行再生。其中,由空气泵鼓入气路的空气经转子流量计控制,流量为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,微波装置内的气路采用石英管连接,为防止微波反应器长时间运行产生的热量给仪器带来损耗,采用间歇式施加微波的方式操作。此外,微波反应器运行的电压在 $150 \sim 220 \text{ V}$ 之间连续可调,本实验将微波反应器设为高火状态,通过调压器来改变微波反应器输入电压,根据电流表示数,得出运行功率,氧气活化微波功率由相同时间内微波反应器运行功率减去烧杯内水升温所需功率。

1.4 $\text{H}_7\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{VO}_{62}$ 吸收剂的表征

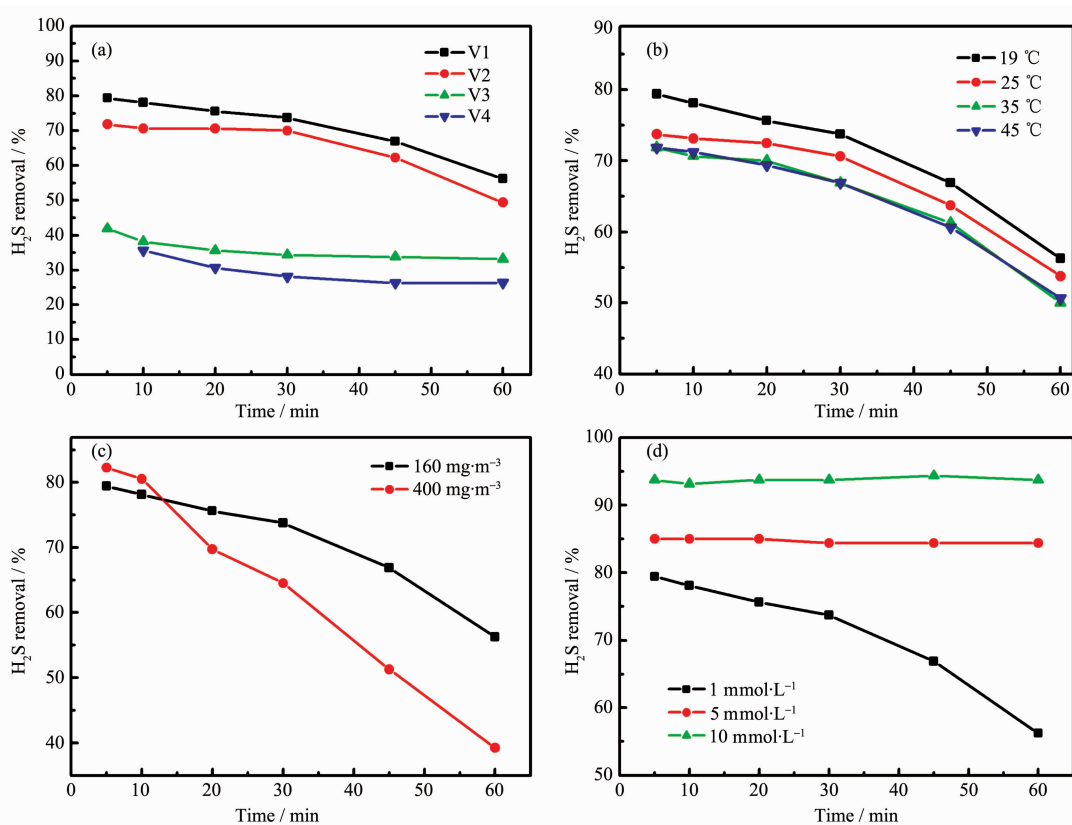
采用 Avatar370 型傅里叶变换红外光谱仪对吸收前、微波再生前后的 $\text{H}_7\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{VO}_{62}$ 吸收剂进行红外光谱(IR)分析。采用 PHI5300X 射线光电子能谱仪

对 $\text{H}_7\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{VO}_{62}$ 吸收剂进行带有铝- $K\alpha$ 源的 X 射线光电子能谱(XPS)分析,能谱在室温下高真空中记录得到。所有样品的结合能(BE)用碳的结合能作为外标(284.6 eV)进行矫正,灵敏度为 $80\,000$,分辨率为 0.8 eV 。IR、XPS 测试前,样品在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空下干燥 8 h 以上。采用 721 型分光光度计测定吸收剂溶液的吸光度值;采用上海雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计与铂-饱和甘汞电极测定吸收再生过程中吸收剂溶液的氧化还原电位变化。为了更直观地衡量再生过程中脱硫液的再生程度,我们采用环境工程学中的化学需氧量作为评价指标。根据国家标准 GB11914-89 测定脱硫液的化学需氧量,由于脱硫液为无机物且易氧化,所以不采用标准中的加热反应步骤,并且空白试验采用吸收 H_2S 之前的相应浓度的吸收剂溶液。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对硫化氢脱除效率的影响

实验考察了磷钼钒酸吸收剂种类及浓度、反应温度、 H_2S 浓度对脱硫效率的影响,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,硫化氢的脱除率随着杂多酸 Dawson 结构中钒原子数目的增多而降低,且 1 个与 2 个钒原子取代的磷钼钒酸吸收硫化氢的效率明显大于 3 个与 4 个钒原子取代的磷钼钒酸。虽然,杂多酸中钒的引入使得其具有较高的氧化性和较差的化学稳定性,但是,不论是 Keggin 结构还是 Dawson 结构的磷钼钒酸,随着钒含量的增加,钒和钼的氧化还原可逆性都越来越差。温度对 H_2S 脱除效率的影响并不显著,尤其是在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,但是,随着吸收温度的进一步升高,硫化氢的脱除率降低,如图 3(b)所示。这时温度的提高虽然对该反应的本征过程是有利的,但是由于杂多酸吸收硫化氢的反应是放热反应,温度升高有利于反应向逆向进行,而且温度的提高降低了 H_2S 气体在溶液中的溶解度。 H_2S 主要是通过与杂多酸之间发生氧化还原反应的方式被持续脱除的,在这一过程中,磷钼钒酸中钒原子首先被还原,然后是钼,吸收剂由橙黄色变为蓝绿色,即杂多蓝。从图 3(c)中可以看出, H_2S 进气浓度增大至 $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, H_2S 的脱除率比浓度为 $160 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时是降低的,但是在前 10 min 是略高的,这是传质推动力增强所致。 H_2S 气体浓度的提高使得吸收剂溶液的吸收能力较快衰减,显然,在 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的气速下,液相氧化脱硫适于低浓度硫化氢气体。从图 3(d)中可以明显看出,杂多酸浓度越高,越有利于



Conditions: (a) $T=19\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $V=80\text{ mL}$, $c_{HPA}=1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{H_2S}=160\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, V_1 to V_4 in Fig.3(a) stands for $H_{6n}[P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}]$ ($n=1\sim4$); (b) $c_{HPA_{V_1}}=1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t=60\text{ min}$, $V=80\text{ mL}$, $c_{H_2S}=160\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, the HPA used here and later is V_1 only; (c) $c_{HPA_{V_1}}=1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t=60\text{ min}$, $V=80\text{ mL}$, $T=19\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $T=19\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $V=80\text{ mL}$, $c_{H_2S}=160\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

图 3 杂多酸钒原子数目(a)、温度(b)、 H_2S 浓度(c)、杂多酸浓度(d)对 H_2S 脱除的影响

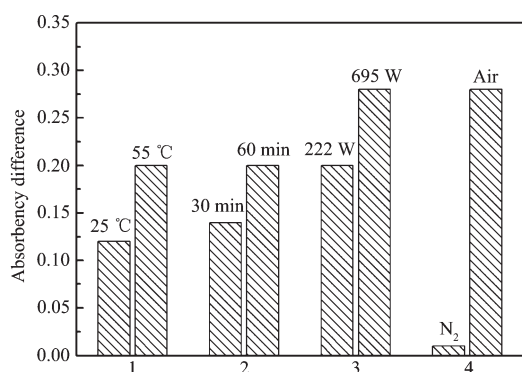
Fig.3 Influence of the number of vanadium in the heteropolyacid (a), temperature (b), concentrations of H_2S (c) and HPA (d) on H_2S removal

H_2S 的吸收。这可归结为气液相化学反应过程本征速率的提高。杂多酸浓度对硫化氢脱除效率的影响较为显著。浓度为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的杂多酸溶液在 1 h 内对硫化氢的吸收效率都很稳定, 且分别保持在 85% 和 95% 左右。

2.2 微波辅助空气再生条件的确定

传统的杂多酸再生方法是将其通入杂多蓝, 使其被逐步氧化成杂多酸, 对于 Dawson 结构磷钼钒酸, 此再生方法存在再生反应耗时长, 水分易蒸发损失等缺点。磷钼钒酸中钒的氧化还原是可逆性较好的单电子过程, 但钼对钒的氧化还原性能有影响, 使钼的氧化性降低, 钼的氧化还原可逆性变差, 主要原因是钼比钒具有较大的电负性, 因而钼吸引较多的负电荷。因此, 磷钼钒酸采用传统空气法再生是不合适的。吸收过程结束后向体系中通入携带水分的空气, 利用微波辐射手段活化空气中的 O_2 。图 4 比

较了不同再生温度、微波辐照时间、微波功率以及通入不同气体情况下, 在紫外光波长 780 nm 处的吸收剂 $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$ 溶液脱硫后稀释 10 倍的吸光度值。吸光度值的变化可以直接体现出再生程度, 变化越大, 再生程度越大。对比实验表明, 向脱硫后的溶液通入 N_2 时, 脱硫前后吸光度差值仅有 0.01; 当通入空气时, 由于其中有部分氧气被微波活化, 所以得到较大的吸光度差值 (0.28), 表明吸收剂被部分再生。温度升高可以加速化学反应进程, 溶液中分子之间碰撞活动剧烈, 增大了再生的可能性。但是, 过高的温度会造成吸收剂的不稳定以及水蒸发损失。辐照时间越长, 空气中氧气被活化的量越多, 反应越完全越充分。微波功率的大小直接影响了 O_2 被活化的程度, 功率越大, O_2 被活化的程度越高、活化量也越多。适宜的微波空气再生条件可推荐为: 吸收液温度, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$; 微波功率, 695 W ; 再生时间, 60 min 。



Absorption conditions: $c_{\text{H}_2\text{S}}=160 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; $c_{\text{HPA}}=5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; rate of flow of O_2 , $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; volume of absorbent for regeneration, 40 mL; (1) microwave power, 222 W; time of absorption, 60 min; air; (2) microwave power, 222 W; absorbent temperature, 55 °C; air; (3) time of absorption, 60 min; air; absorbent temperature, 55 °C; (4) time of absorption, 60 min; absorbent temperature, 55 °C; microwave power, 695 W

图 4 不同条件下微波辅助空气再生前后吸光度差值比较

Fig.4 Comparison of absorbance difference between pre- and post- microwave air regeneration under varied conditions

2.3 吸收再生过程中脱硫效率以及氧化还原电位变化

再生温度越高,微波辐照时间越长,微波功率越大,吸收剂再生效果越好。为了更明显地观察再生的有效性,提高硫化氢浓度至 $439 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,吸收时间延长为 2 h,吸收液仍保持 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,在最优条件下微波辅助空气再生 2 h,得到吸收-再生过程脱硫效率以及氧化还原电位随时间变化曲线(图 5),可以看出,微波辐照下,再生过程中溶液氧化还原电位从

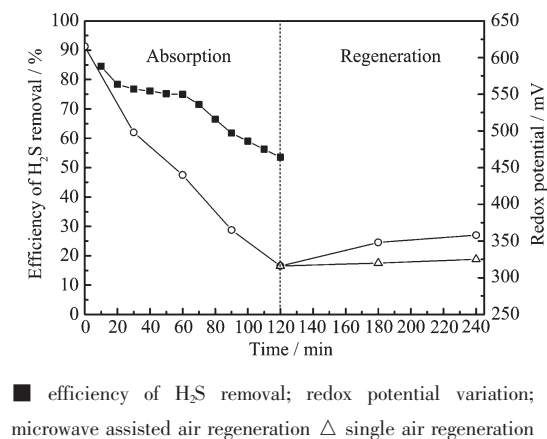


图 5 吸收-再生过程脱硫效率与氧化还原电位
Fig.5 Efficiency of H₂S removal and changes in redox potential during absorption and regeneration

316 mV 升高到 358 mV(以甘汞电极为参比,电位值是用参比电极电位减去测量电极电位的结果),可见杂多蓝在一定程度上被氧化了;而没有微波辐照,氧化还原电位升高不明显,从 316 mV 升高到 325 mV。单纯空气再生前后溶液的氧化还原电位差(9 mV) 小于微波辅助空气再生的氧化还原电位差(42 mV)。从上述分析可以推断,微波对空气中的氧气起到了一定的作用,活化了空气中的氧气,加速了再生反应。

2.4 吸收剂微波再生前后 IR 表征

红外光谱是研究多酸阴离子经常使用的方法^[24-26]。由图 6 可以看出,原始吸收剂的 Dawson 结构的 2 个桥键 Mo-O-Mo 特征吸收峰为 780 cm^{-1} , 869 cm^{-1} , 吸收硫化氢后吸收剂中桥键 Mo-O-Mo 的 2 个峰分别在 791 cm^{-1} 和 882 cm^{-1} 处,比原始吸收剂相对应的峰的波数要大,而在 961 cm^{-1} 处的端氧 Mo=O 并没有发生变化。可见在吸收 H₂S 过程中,杂多酸 Dawson 结构中的桥键 Mo-O-Mo 特征吸收峰处红外光谱发生红移,波数向高波移动,阴离子负电荷密度增加,发生了 Mo⁶⁺转变为 Mo⁵⁺的变化,钼的价态降低;而微波再生后的吸收剂中桥键 Mo-O-Mo 的两个峰波数都有显著的蓝移,均恢复到吸收 H₂S 之前杂多酸的最初波数,这表明阴离子负电荷密度降低,钼的价态升高。

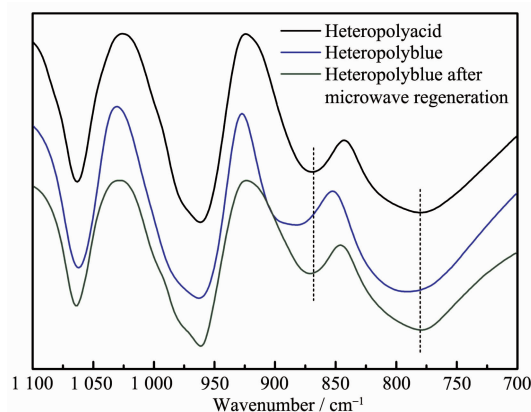


图 6 杂多酸、杂多蓝与微波再生后杂多蓝的红外谱图
Fig.6 FTIR spectra of heteropolyacid and heteropolyblue from the absorption

2.5 吸收再生过程中氧化还原情况的进一步研究

为了进一步验证微波辅助空气再生前后吸收剂中元素价态的变化,对其中的元素钒和钼进行了 XPS 表征,但由于钒的量很少,每个分子中只有一个取代位,且位置未必在样品表面,通过 XPS 可能无法检测到。最终我们仅得到了 Mo 的 XPS 分析结果

(图 7)。从图中可以看出,微波再生前后的 XPS 谱图基本相同。 V^{5+} 与 Mo^{6+} 被 H_2S 还原的顺序是 V^{5+} 先被还原,之后是 Mo^{6+} 被还原,根据吸收剂和 H_2S 的量以及吸收时间,理论上 H_2S 应该还原了一部分 Mo^{6+} ,而 XPS 分析结果表明,被 H_2S 还原的 Mo^{6+} 处于分子结构内部,是 XPS 所检测不到的。为了进一步得到吸收再生过程中吸附剂的氧化还原情况,我们对整个过程的溶液进行分阶段取样测定了 COD 值,比较了微波空气再生和单纯空气再生的效果。其中吸收 H_2S 后、微波辅助空气再生后以及单纯空气再生后吸收剂的 COD 值分别为 $187.2\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $120.1\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $136.8\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此得知,经过再生,吸收剂的 COD 值有所下降,吸收剂得到一定程度的氧化,且微波空气再生后吸收剂的 COD 低于单纯空气再生后的 COD,证明了微波对空气中的氧气有一定的活化作用,使得吸收剂被氧化的程度增大,可见微波辅助空气再生是优于单纯空气再生的一种新的再生杂多酸的方法。

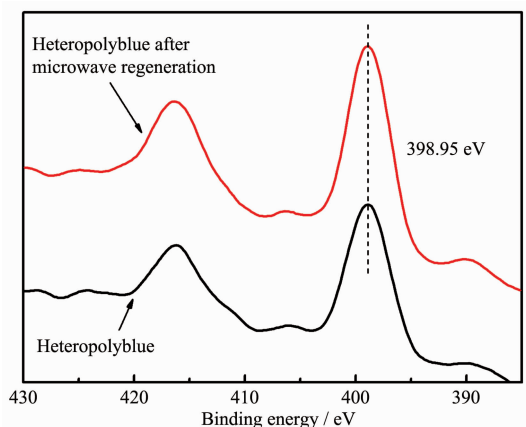


图 7 微波辅助空气再生前后吸收剂的 XPS 图

Fig.7 XPS patterns for absorbents pre- and post-microwave enhanced air regeneration

3 结 论

Dawson 结构磷钼钒酸水溶液吸收剂具有较高的脱硫性能,在单级吸收、高气体流量($400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)的情况下,其脱硫率最高可达 93%,且一个钒原子取代、低温、高浓度吸收剂、低气速等因素均有利于脱硫过程。通过测定再生前后吸收剂溶液因氧化还原而产生的吸光度变化,确定了适宜的微波空气再生条件为:吸收液温度, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$;微波功率, 695 W ;再生时间, 1 h 。综合 IR、XPS 分析,确定了吸收剂吸收 H_2S 过程中, H_2S 还原 $V(V)$ 之后又进一步还原了 $Mo(VI)$ 。通过氧化还原电位以及溶液化学需氧量的测

定,定量揭示了整个过程的氧化还原情况,比较了微波辅助空气再生与单纯空气再生的效果。结果表明,微波对空气中的氧气有一定的活化作用,使得吸收剂被氧化的程度增大,微波辅助空气再生是优于单纯空气再生的一种新的再生杂多酸的方法,具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Kozhevnikov I V, Translated by TANG Pei-He(唐培堃), LI Xiang-Gao(李祥高), WANG Shi-Rong(王世荣). *Catalysis by Polyoxometalates (Catalysis for Fine Chemical Synthesis: Vol. 2)*(精细化学品的催化合成:多酸化合物及其催化). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [2] ZHANG Heng-Bin(张恒彬), WU Tong-Hao(吴通好), YAN Xiao-Bin(阎晓斌), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1990**,**11**:1096-1101
- [3] Park D R, Song S H, Hong U G, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **132**:363-369
- [4] Kuhn A, Anson F C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:5481-5488
- [5] Park D R, Song J H, Lee S H, et al. *Appl. Catal. A*, **2008**, **349**:222-228
- [6] Sadakane M, Steckhan E. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:219-237
- [7] YU Ke-Sheng(于克生), FENG Yu-Chuan(冯豫川), ZHOU Yong-Heng(周永恒), et al. *J. Southwest Univ. National: Nat. Sci. Ed. (Xinan Minzu Daxue Xuebao: Ziran Kexueban)*, **2011**,**37**:257-262
- [8] ZHANG Jin(张进), TANG Ying(唐英), LUO Xi(罗茜), et al. *Chinese J. Inorg Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**:935-940
- [9] MA Rong-Hua(马荣华), WANG Fu-Ping(王福平). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:1137-1142
- [10] YIN Qiang(尹强), LIAO Ju-Fang(廖菊芳), LI Yu-Guang(李玉光). *Chinese J. Inorg Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**:1194-1200
- [11] WANG Feng-Chun(王凤春), LV Ying(吕莹), XU Min(徐敏), et al. *Chinese J. Inorg Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**:465-468
- [12] WANG Rui(王睿). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**:303-305
- [13] WANG Rui(王睿). *Chin. Environ. Sci. (Zhongguo Huanjing Kexue)*, **2000**,**20**:552-556
- [14] de Angelis A, Bellussi G, Pollesel P, et al. *ChemSusChem*, **2010**,**3**:829-833
- [15] JING Shu-Bo(井淑波), ZHANG Heng-Bin(张恒彬), ZHU Wan-Chun(朱万春), et al. *J. Jilin Univ. (Jilin Daxue Xuebao)*, **2003**,**41**:534-537

- [16]WANG Jing(王静), JIANG Feng-Chao(姜凤超). *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2002**,**22**:212-219
- [17]YANG You-Qing(杨有清), LAN Wei-Zhen(蓝伟侦), DENG Ke-Jian(邓克俭), et al. *J. Cent. South Univ. National: Nat. Sci. Ed.(Zhongnan Minzu Daxue Xuebao: Ziran Kexueban)*, **2004**,**23**:1-4
- [18]Wang X H, Wang A Q, Wang X D, et al. *Energy Fuels*, **2007**,**21**:867-869
- [19]Harkness J B L., Goraki Anthony J, Daniels Edward J. *U.S. Patent*, 5211923. 1993-5-18.
- [20]Wojtowicz M A, Miknis F P, Grimes R W, et al. *J. Hazrd. Mater.*, **2000**,**74**:81-89
- [21]Zimek Z, Chmiclewski A G, Bulka S, et al. *Radiat. Phys. Chem.*, **1995**,**40**:1159-1162
- [22]Radoiu M T, Martin D I, Calinescu I. *J. Hazrd. Mater.*, **2003**,**97**:145-158
- [23]WANG En-Bo(王恩波), GAO Li-Hua(高丽华), LIU Jing-Fu(刘景福). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **1988**,**46**:757-762
- [24]WANG En-Bo(王恩波), XU Lin(许林), HUANG Ru-Dan(黄如丹), et al. *Sci. China B(Zhongguo Kexue B)*, **1991**,**11**: 1121-1129
- [25]WANG En-Bo(王恩波), ZHANG Lan-Cui(张澜萃), SHEN En-Hong(沈恩洪), et al. *Sci. China B(Zhongguo Kexue B)*, **1992**,**7**:673-682
- [26]WANG En-Bo(王恩波), REN Qun-Xiang(任群翔), WANG Zuo-Ping(王作屏), et al. *Chinese J. Inorg Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1993**,**9**:65-70