

DOI:10.11918/202007144

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系的分解性能及放热规律研究

闫云涛, 张 柯, 程星星, 董 勇

(山东大学 能源与动力工程学院, 燃煤污染物减排国家工程实验室, 环境热工技术教育部工程研究中心,  
山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室, 济南 250061)

**摘 要:** 以5~8 mm粒径半焦为载体, 制备了半焦负载Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe), 采用SEM、XPS、XRD和FTIR对样品的物化性质和价键结构进行了表征, 并研究了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相Fenton体系的分解性能和放热规律。结果表明: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe保留了半焦的多孔形态, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>均匀且牢固地负载于半焦颗粒表面; 在pH=7.8~11.2碱性条件下, 均保持了较好的分解活性; 在[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.25 mol/L、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe投加量为533 g·L<sup>-1</sup>、pH=7.8、T<sub>0</sub>=30℃反应条件下, 300 mL浓度为0.04 mol·L<sup>-1</sup>的邻苯二胺溶液的分解率为90.9%, 溶液温度升高数值为7.1℃, 表现出较好的分解性能和放热特性, 为解决现有芬顿技术存在的问题和污水处理的能源化利用提供了技术支撑。

**关键词:** 多相类芬顿; 分解; 放热; 污水

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2021)01-0147-08

## Study on degradation performance and exothermic law of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> multiphase Fenton system

YAN Yuntao, ZHANG Ke, CHENG Xingxing, DONG Yong

(National Engineering Laboratory for Reducing Emissions from Coal Combustion, Engineering Research Center of Environmental Thermal Technology of Ministry of Education, Shandong Key Laboratory of Energy Carbon Reduction and Resource Utilization, School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** In this paper, a semi-coke with a particle size of 5–8 mm was used as a carrier to prepare a semi-coke loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite material (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe). The physicochemical properties and valence bond structure of the sample were characterized by SEM, XPS, XRD and FTIR, and the decomposition performance and heat release law of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> multiphase Fenton system were studied. The results show that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe retains the porous morphology of the semi-coke, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is uniformly and firmly supported on the surface of the semi-coke particles. Under the alkaline conditions of pH=7.8~11.2, both maintain good decomposition activity. In the case of [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.25 mol/L, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MSCe dosage is 533 g·L<sup>-1</sup>, pH=7.8, T<sub>0</sub>=30℃, 300 mL o-phenylenediamine solution with a concentration of 0.04 mol·L<sup>-1</sup> decomposition, the rate is 90.9%, and the temperature rise value of the solution is 7.1℃. It shows good decomposition performance and exothermic characteristics, which provides technical support for solving the problems of the existing Fenton technology and the energy utilization of sewage treatment.

**Keywords:** Multiphase Fenton; decomposition; heat release; sewage

能源与环保是当今人类社会发 展过程中的两大课题, 在环境保护的同时兼顾能源回收的技术受到越来越多的关注。垃圾焚烧发电技术是在消除生活垃圾污染的同时, 通过焚烧发电的方式将垃圾的化学能转换为电能<sup>[1-2]</sup>; 厌氧消化技术是在处理污泥

或高浓度有机废水的同时, 将污泥或高浓度有机废水中的有机物转变为沼气等可再生能源<sup>[3-4]</sup>; 烟气余热回收技术是在净化锅炉烟气的同时, 将烟气中的余热进行回收<sup>[5-6]</sup>, 等等。上述技术均已获得了充分的研究和普遍应用, 但污水高级氧化处理过程放热规律及热能利用技术的研究未见报道。

污水源热泵技术是利用输入少量高品位电能, 将城市污水中不能直接利用的低品位热能提升为可用于企业生产或冬季供暖的高品位热能的绿色能源技术。但是, 由于受到冬季污水温度和环境排放温

收稿日期: 2020-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(51478144)

作者简介: 闫云涛(1972—), 男, 博士研究生, 高级工程师;

董 勇(1967—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 程星星, xcheng@sdu.edu.cn

度的双重限制,提热后污水的可允许温度降低幅度一般控制在 5 ℃ 左右,较低的水温降低幅度严重制约了热泵的提热量. 因此,研究污水处理过程伴有副产物热能,且可引起污水温度升高 5 ℃ 左右及以上的技术,即可成倍提升污水源热泵的对外供热量,对污水的能源化利用具有重要意义.

多相芬顿催化氧化技术是一种典型的高级氧化技术<sup>[7-8]</sup>,其主要利用反应过程产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )来氧化污水中的难分解有机物,使水体中难分解的有机污染物实现高效矿化<sup>[9-10]</sup>. 多相芬顿催化氧化技术克服了均相芬顿催化氧化技术 pH 值适用范围窄、铁泥产量大的问题<sup>[11-12]</sup>,具有 pH 值适用范围较宽、不产生或少量产生铁泥、催化剂可以重复利用的优点<sup>[13-14]</sup>. 目前非均相芬顿反应机理认为,非均相芬顿催化剂首先将  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子和目标污染物分子吸附在催化剂的表面<sup>[15-16]</sup>,固定在载体结构内或分散在载体表面的活性金属催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )攻击目标污染物分子,促使目标污染物分解<sup>[17-18]</sup>. 非均相芬顿催化剂的吸附性能主要来自于催化剂的载体,因此,目前常用的催化剂载体均具有比表面积大和吸附性能强的特点<sup>[19-20]</sup>. 纳米碳管<sup>[21]</sup>、氧化石墨烯<sup>[22]</sup>、树脂<sup>[23]</sup>、分子筛<sup>[24]</sup>、活性炭<sup>[25]</sup>、粘土<sup>[26]</sup>等是目前较为常用的多相芬顿催化剂载体,具有多相 Fenton 催化剂载体所需要的主要特征. 但是,现有芬顿催化剂载体存在价格较高或制备过程复杂的缺点,因此寻求廉价易得,易于改性的催化剂载体成为一个研究的热点.

半焦是泥煤、褐煤或高挥发分的烟煤等经低温(500~700 ℃)干馏得到的固体产物,具有较为丰富的孔结构和较高的吸附性能,价格远低于常用的多相芬顿催化剂载体. 因此,本文以 5~8 mm 粒径半焦为载体,制备一种价格低廉的半焦负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MSCe}$ ),以难分解有机物邻苯二胺为目标污染物,研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相类芬顿体系在分解邻苯二胺模拟废水过程中的分解性能和放热规律,为解决现有芬顿技术存在的问题和污水处理的能源化利用提供理论依据.

## 1 实验材料和方法

### 1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MSCe}$ 的制备

半焦的改性:称取 500 g 粒径为 5~8 mm 的半焦于 1 000 mL 烧杯中,用去离子水冲洗洁净,然后用 500 mL 浓度为 1.5 mol/L 的氢氧化钠溶液浸泡 24 h. 碱液浸泡完成后,用去离子水充分冲洗半焦至中性,然后用 500 mL 浓度为 1.0 mol/L 的硫酸溶液

浸泡 24 h. 酸液浸渍完成后,用去离子水充分冲洗半焦至中性. 然后将洗涤后的半焦于 200 ℃ 干燥箱干燥 12 h 得到改性半焦(MSCe).

复合材料的制备:称取 500 g MSCe 放入 500 mL 浓度为 0.4 mol/L 的硫酸铁和 0.4 mol/L 硫酸亚铁混合溶液中,充分搅拌浸泡,24 h 后过滤取出;将过滤后的半焦放入到 500 mL 浓度为 0.6 mol/L 的氢氧化钠溶液中浸渍,静置 2 h 后过滤取出;将样品用去离子水洗涤至溶液呈中性,然后将洗涤后的样品于 200 ℃ 干燥箱干燥 12 h 得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MSCe}$  复合材料.

### 1.2 实验装置与方法

仪器:pH 测试仪(PHS-3C 型,上海佑科仪器仪表有限公司),温湿度记录仪(TH22R-XX 型,深圳市华汉维科技有限公司),COD 测试仪(JHR-2 型,青岛金仕达电子科技有限公司),场发射扫描电子显微镜(Quanta 400 FEG),X 射线能谱仪(Edax applo xl),X 射线光电电子能谱(Thermo ESCALAB 250Xi),X-射线衍射仪(SmartLab 3KW),傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS50).

试剂:邻苯二胺( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ )、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、NaOH、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,试剂均为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司).

实验装置:如图 1 所示,反应在 500 mL 圆底烧瓶内部进行,烧瓶内部设有测温管和搅拌杆,搅拌杆通过烧瓶口与搅拌机相连接,测温管通过导线与温湿度记录仪相连接,圆底烧瓶外壁包裹有保温层,保温层将圆底烧瓶外表面全部覆盖.

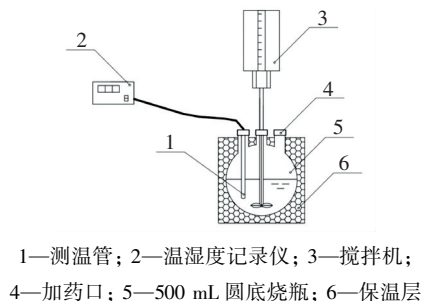


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental device diagram

模拟废水的配制:用精密天平准确称取一定质量的邻苯二胺药剂,用去离子水在 2 000 mL 容量瓶中配制成为一定浓度的邻苯二胺模拟废水. 模拟废水的 pH 用 0.05 mol/L 的硫酸溶液和 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液进行调节.

分解实验:将盛有邻苯二胺溶液的容量瓶放置在高于实验初始反应温度 10 ℃ 左右的恒温水浴锅内,持续加热苯二胺溶液至接近水浴温度备用. 实

验前, 先后将称量好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂和 300 mL 加热好的邻苯二胺溶液倒入到图 1 实验装置的圆底烧瓶内, 开启搅拌机 (600 r/min), 实验系统自然冷却. 邻苯二胺溶液温度降至设定的反应初始温度时, 向邻苯二胺溶液中投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 同时启动温湿度记录仪, 记录溶液的反应温度和反应时间, 数据记录的频率为每 10 min 一次, 采用重铬酸钾法来测定溶液的 COD.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 2 为样品的 SEM 谱图和 EDS 能谱图. 由图 2 (a) 和 (b) 可以看出, 纳米颗粒均匀地分散在 MSCe 表面而没有团聚, 促使暴露在催化剂表面的活性点位增多, 增加了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  复合材料的催化活性<sup>[27]</sup>. 由图 2 (c) 和 (d) 对比后可以看出, MSCe 样品负载前主要由 C、O、Si、S、Ca 等 5 种元素组成, 负

载后主要由 C、O、Si、S、Ca、Fe 等 6 种元素组成, 表明 Fe 元素成功负载于  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品之上.

### 2.2 XPS 分析

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品的 XPS 谱图.  $\text{Fe}_{2p}$  的高分辨 XPS 光谱图 (图 3 (a)) 显示,  $\text{Fe}_{2p}$  的光谱图分峰拟合为 5 个单峰, 分别对应  $\text{Fe}^{2+}$  (711.6 eV 和 725.4 eV)、 $\text{Fe}^{3+}$  (714.5 eV 和 732.5 eV) 和卫星峰 (719.1 eV),  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的比例约为 1 : 2, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品中的铁元素主要以  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的形式存在.  $\text{O}_{1s}$  的高分辨 XPS 光谱图可拟合为 4 个峰 (图 3 (b)), 其结合能分别为 536.6 eV、533.9 eV、531.2 eV 和 529.4 eV, 其中结合能 529.4 eV 归属于 Fe 氧化物的 O-Fe 键, 结合能为 533.9 eV 和 531.2 eV 分别对应 O=C 键和 O-C 键, 位于 536.6 eV 处的  $\text{O}_{1s}$  特征峰可能归属于 Na KLL, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品中的铁元素主要以 Fe 的氧化物形态存在于复合材料中.

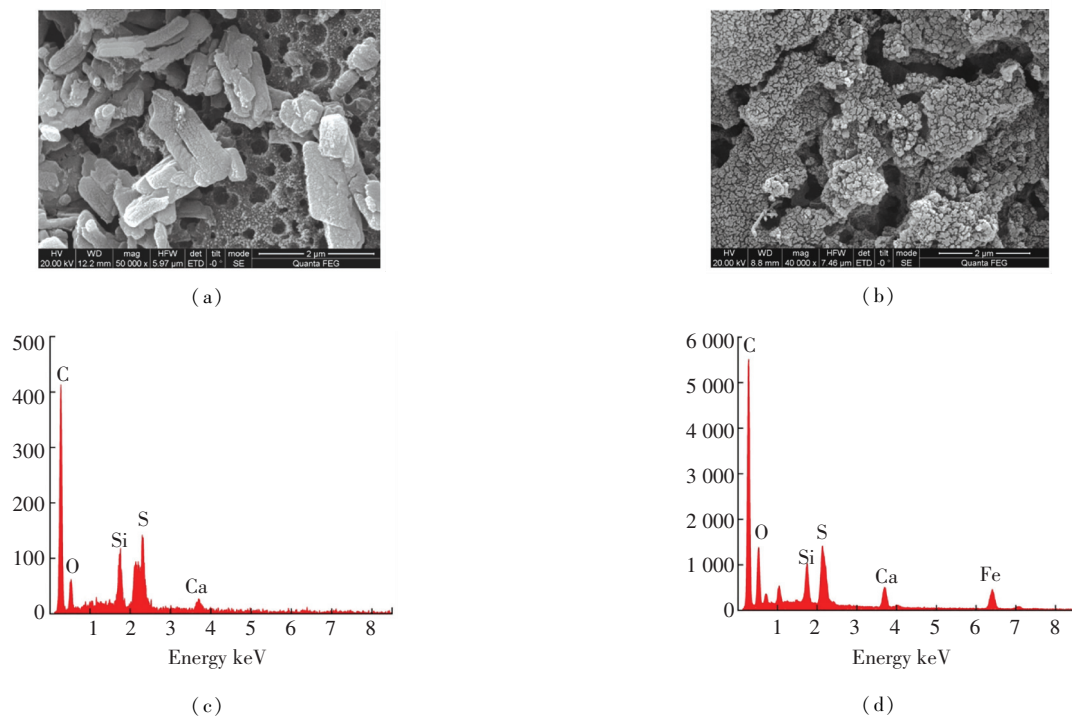


图 2 样品的 SEM 谱图 ((a) MSCe, (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$ ) 和 EDS 能谱图 ((c) MSCe, (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$ )

Fig. 2 SEM spectrum ((a) MSCe, (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$ ) and EDS spectrum ((c) MSCe, (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$ ) of sample

### 2.3 XRD 分析

图 4 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品的 XRD 谱图. 从图 4 可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品在  $2\theta = 30.12^\circ, 35.48^\circ, 49.58^\circ, 57.03^\circ$  处出现了新的衍射峰, 对比  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准卡片 (PDF: 88-0866) 可知,  $2\theta = 30.12^\circ, 35.48^\circ, 57.03^\circ$  处衍射峰对应的晶体为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 样品中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为等轴晶系磁铁矿相<sup>[28]</sup>, 说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  已成功负载到 MSCe 载体表面; 对比  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  标准卡片 (JCPDS:

78—1996) 可知,  $2\theta = 49.58^\circ$  处衍射峰对应的晶体为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[24]</sup>, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品中的晶体中还含有部分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 2.4 FTIR 分析

图 5 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  的红外光谱图. 从图 5 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品的红外光谱图出现了  $546.2\text{ cm}^{-1}$  伸缩振动峰, 此处的红外波段吸收峰为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的 Fe—O 振动<sup>[29]</sup>, 进一步表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成功



负载于 MSCe 之上. 另外,  $3423.5\text{ cm}^{-1}$  为 O—H 的伸缩振动吸收峰;  $2915.4\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰;  $1\ 592.9\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 的伸缩振动峰;  $1\ 420.3\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}$  的伸缩振动峰;  $1\ 160.5\text{ cm}^{-1}$  为硫酸盐  $\text{SO}_4^{2-}$  的反对称伸缩峰;  $1\ 060.2\text{ cm}^{-1}$  为

C—O、C—C 的伸缩振动峰,  $805.1\text{ cm}^{-1}$  为无定型  $\text{SiO}_2$  的伸缩振动峰,  $727.5\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  样品含有大量官能团, 有利于样品对溶液中游离分子的吸附.

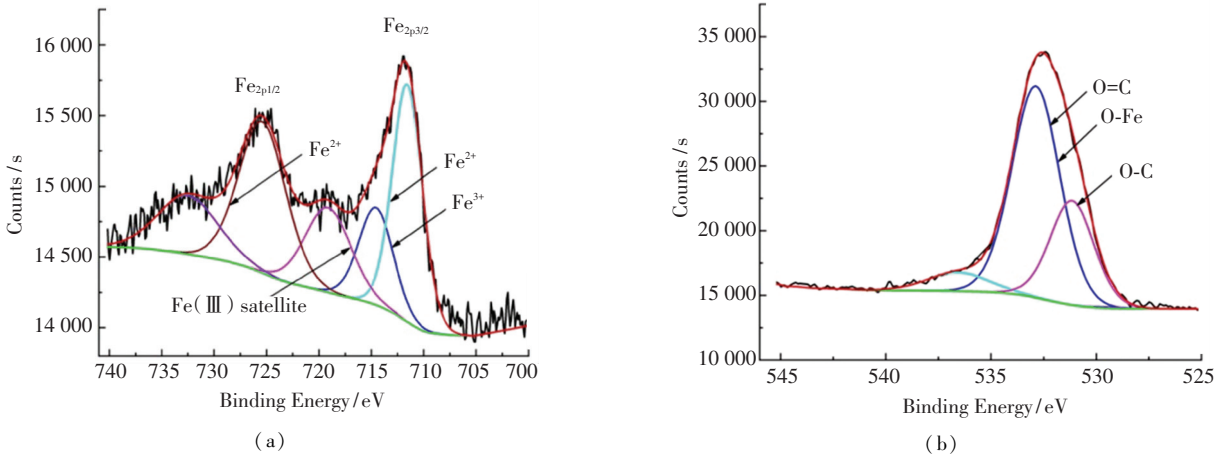


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  的 XPS 谱图: (a)  $\text{Fe}_{2p}$  谱图; (b)  $\text{O}_{1s}$  谱图

Fig.3 XPS spectrum of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$ : (a)  $\text{Fe}_{2p}$  spectrum; (b)  $\text{O}_{1s}$  spectrum

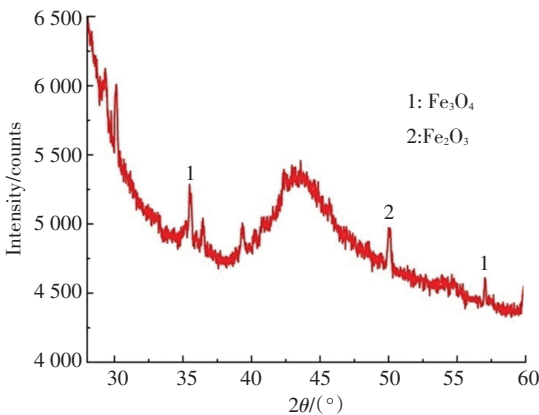


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  的 XRD 谱图

Fig.4 XRD spectrum of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$

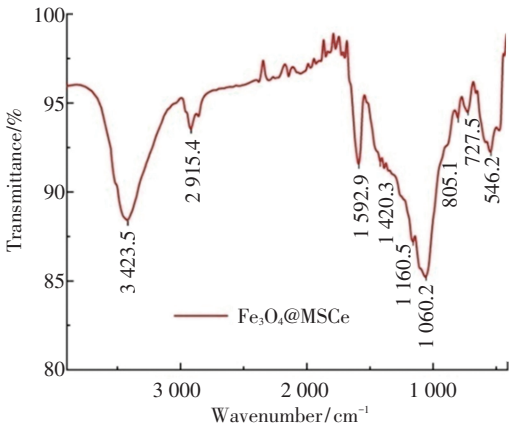


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  的 FTIR 谱图

Fig.5 FTIR spectrum of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$

2.5 污染物浓度的影响

为研究污染物浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相

芬顿体系放热性能和分解放热关联性的影响, 反应条件设为: 邻苯二胺溶液的体积为 300 mL, 初始反应温度为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度为  $0.25\text{ mol/L}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂的投加量为  $533\text{ g/L}$ , 反应时间为 180 min, 调节邻苯二胺溶液的初始浓度由  $0\text{ mol/L}$  增加至  $0.06\text{ mol/L}$ , 实验结果如图 6 所示.

由图 6(a) 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系在自身反应和催化分解邻苯二胺溶液的过程中均出现了溶液温度升高的现象, 说明芬顿体系反应过程有热量释放. 溶液中邻苯二胺的浓度为零, 即溶液中仅存在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和去离子水时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系自身反应的溶液温升数值低于溶液中含有邻苯二胺时的溶液温升数值. 表明在无污染物存在时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  也可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生自身淬灭反应, 但邻苯二胺分子的存在促进了反应放热量的增加.

由图 6(b) 可知, 反应 180 min, 邻苯二胺溶液的初始浓度由  $0.01\text{ mol/L}$  依次增加至  $0.04\text{ mol/L}$  时, 邻苯二胺溶液的 COD 分解量 ( $\Delta C$ ) 分别为  $1\ 608.4\text{ mg/L}$ 、 $3\ 396.7\text{ mg/L}$ 、 $5\ 253.5\text{ mg/L}$  和  $7\ 374.7\text{ mg/L}$ , 溶液温升数值 ( $\Delta T$ ) 分别为  $6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $6.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $6.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $7.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 继续增加邻苯二胺溶液的初始浓度至  $0.05\text{ mol/L}$  和  $0.06\text{ mol/L}$  时,  $\Delta C$  分别为  $7\ 987.5\text{ mg/L}$  和  $8\ 370.2\text{ mg/L}$ ,  $\Delta T$  分别为  $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $7.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 邻苯二胺溶液的 COD 分解量 ( $\Delta C$ ) 和溶液温升数值 ( $\Delta T$ ) 均随邻苯二胺溶液初始浓度的增加

而增加,但增加幅度依次递减. 这是由于溶液中  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基反应的邻苯二胺分子的数量随着邻苯二胺溶液初始浓度的增加而增加<sup>[30]</sup>,但增加幅度在达到一定值后依次递减所致.

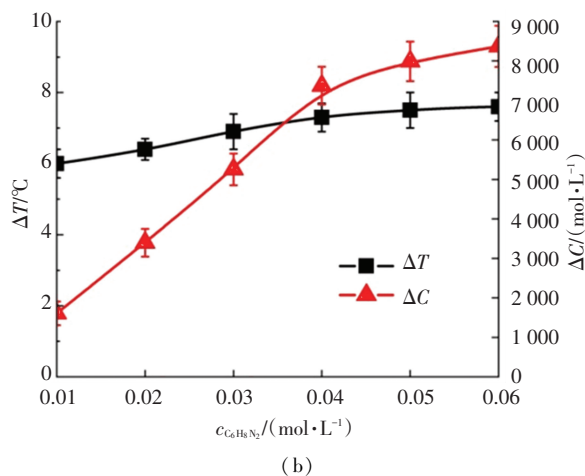
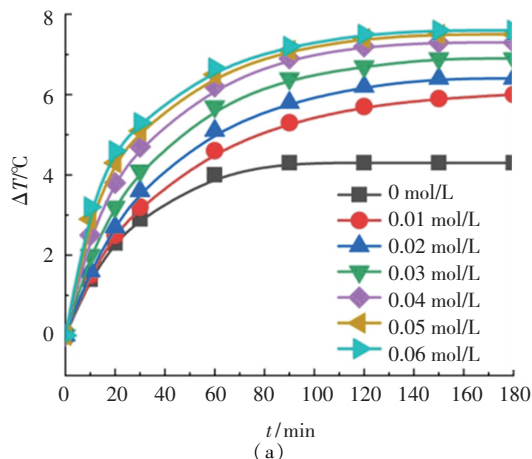


图 6 邻苯二胺溶液初始浓度对芬顿体系反应放热性能 (a) 和分解放热关联性 (b) 的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of o-phenylenediamine solution on exothermic performance of Fenton system (a) and correlation between heat release and degradation (b)

在催化剂投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度等反应条件相同的情况下,溶液中产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基数量可近似认为相同<sup>[24]</sup>,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基和邻苯二胺分子反应数量增多时,意味着  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基自身消耗数量的减少. 由此可以推出,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基同邻苯二胺分子反应时产生的热量大于其自身分解过程中产生的热量. 从图 6(b) 还可以看出,溶液温升数值 ( $\Delta T$ ) 并未同邻苯二胺溶液的初始浓度或邻苯二胺溶液的 COD 分解量 ( $\Delta C$ ) 成正比增长关系,表明  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基同邻苯二胺分子反应时产生的热量仅是  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系分解反应总放热量的一部分,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基的过程或  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基发

生淬灭反应的过程可能也产生了热量.

## 2.6 催化剂投加量的影响

为研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂投加量对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系放热性能和分解放热关联性的影响,反应条件为:邻苯二胺溶液的浓度为  $0.04\text{ mol/L}$ , 体积为  $300\text{ mL}$ ,  $\text{pH}=7.8$ , 初始反应温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度为  $0.25\text{ mol/L}$ , 反应时间为  $180\text{ min}$ , 调节催化剂的投加量由  $133\text{ g/L}$  增加至  $665\text{ g/L}$ , 实验结果如图 7 所示. 由图 7(a) 可知,反应时间均为  $180\text{ min}$ , 催化剂的投加量从  $133\text{ g/L}$  增加到  $533\text{ g/L}$  时,邻苯二胺溶液的温度升高数值 ( $\Delta T$ ) 由  $3.6\text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $7.3\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液温度升高数值随催化剂投加量的增加而增加且增幅较大; 催化剂的投加量从  $533\text{ g/L}$  增加到  $665\text{ g/L}$  时,溶液的温度升高数值 ( $\Delta T$ ) 由  $7.3\text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $7.6\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液温度升高数值随催化剂投加量的增加而增加但增幅较小. 这可能是由于多相芬顿体系中的总放热量与体系中的总反应量相关,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加浓度等其他反应条件相同的情况下,体系中的总反应量主要取决于溶液中活性点位的数量和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在催化剂表面的吸附量两个因素. 催化剂的投加量增加时,溶液中催化剂表面活性点位的数量和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在催化剂表面的吸附量均增加<sup>[7]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  同催化剂的反应量以及由此引起的分解反应量和  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基的淬灭反应量均增加,反应的总放热量相应增加;继续增加催化剂的投加量时,虽然溶液中催化剂表面活性点位的数量继续增加,但由于受到溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度的限制,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在催化剂表面的吸附量达到极限值后不再增加,催化剂投加量仅是部分提高了  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率.

从图 7(b) 可以看出,催化剂的投加量从  $133\text{ g/L}$  增加到  $665\text{ g/L}$  时,邻苯二胺溶液的分解率 ( $\eta$ ) 分别为  $37.4\%$ 、 $69.5\%$ 、 $81.6\%$ 、 $90.9\%$  和  $94.1\%$ . 邻苯二胺溶液的分解率随  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂投加量的增加而增加<sup>[31]</sup>, 但增长幅度依次递减. 这是由于在一定浓度范围内,随着催化剂投加量的增加,催化活性点位增加,单位时间内催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基的数量相应增加,邻苯二胺溶液的分解反应速率和分解率均迅速上升;当催化剂的投加量达到一定数值时,继续增加催化剂的投加量,由于受到溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度的限制,催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基的数量仅略微增加所致. 由图 7(b) 还可以看出,邻苯二胺溶液分解率的变化规律和溶液的温度升高数值 ( $\Delta T$ ) 的变化规律相类似,表明在实验投加量范围内,催化剂投加量的增加可同时增强  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系的放热性能和分解性能.

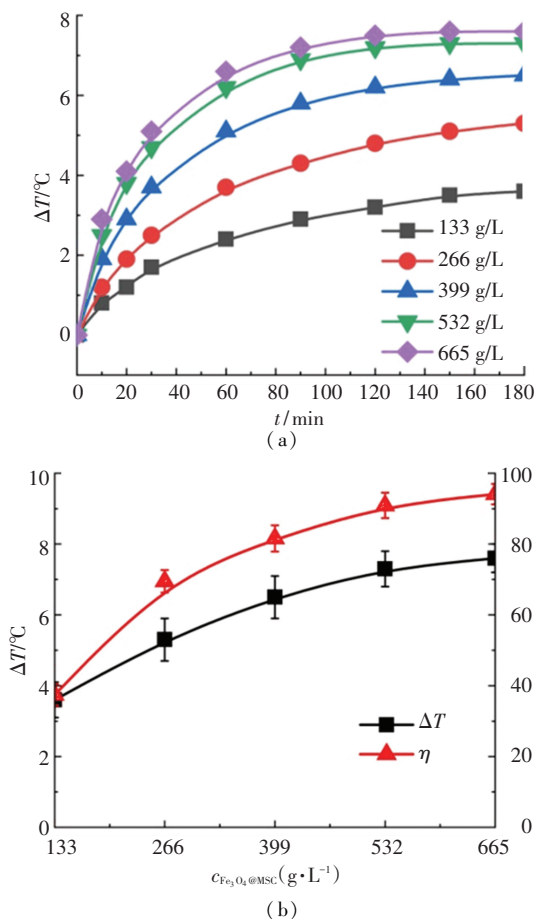


图 7 催化剂投加量对反应放热性能 (a) 和分解放热关联性 (b) 的影响

Fig.7 Effect of catalyst dosage on exothermic performance of reaction (a) and correlation between heat release and degradation (b)

## 2.7 溶液 pH 值的影响

为研究邻苯二胺溶液初始 pH 值对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系放热性能和分解放热关联性的影响,反应条件为:邻苯二胺溶液的浓度为  $0.04\text{ mol/L}$ , 体积为  $300\text{ mL}$ , 初始反应温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度为  $0.25\text{ mol/L}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂的投加量为  $533\text{ g/L}$ , 反应时间为  $180\text{ min}$ , 调节反应溶液的初始 pH 值分别为  $3.1$ 、 $5.1$ 、 $7.8$ 、 $8.9$  和  $11.2$ , 实验结果如图 8 所示. 由图 8 可知, 反应  $180\text{ min}$  后, 溶液的 pH 值由  $3.1$  升至  $11.2$  时, 溶液的温度升高数值 ( $\Delta T$ ) 分别为  $7.8\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $7.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $7.3\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $6.7\text{ }^\circ\text{C}$  和  $6.1\text{ }^\circ\text{C}$ ; 邻苯二胺溶液的分解率 ( $\eta$ ) 分别为  $94.5\%$ 、 $93.7\%$ 、 $90.9\%$ 、 $85.2\%$  和  $78.2\%$ . 邻苯二胺溶液的温度升高数值和分解率均随溶液初始 pH 值的增加略微降低<sup>[32]</sup>, 表明溶液的初始 pH 值对总反应放热量和分解率的影响较小. 由图 8 还可以看出, 在  $\text{pH}=3.1\sim 11.2$  范围内, 溶液 pH 值对反应的分解率和放热量有近似的影响规律, 表明在其余反应条件相同的情况下, 溶液 pH 值对分解反应和放热反应的影响类

似.

## 2.8 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加浓度的影响

为研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相芬顿体系放热性能和分解放热关联性的影响, 反应条件为: 邻苯二胺溶液的浓度为  $0.04\text{ mol/L}$ , 体积为  $300\text{ mL}$ ,  $\text{pH}=7.8$ , 初始反应温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}$  催化剂投加量为  $533\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应时间为  $180\text{ min}$ , 调节  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加浓度由  $0.10\text{ mol/L}$  增加至  $0.35\text{ mol/L}$ , 实验结果如图 9 所示. 由图 9 (a) 可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MSCe}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相 Fenton 体系在分解邻苯二胺溶液时, 不同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度对应着不同的溶液温升数值,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加浓度从  $0.10\text{ mol/L}$  增加到  $0.35\text{ mol/L}$  时, 邻苯二胺溶液的温度升高数值 ( $\Delta T$ ) 值由  $4.4\text{ }^\circ\text{C}$  依次增加到  $8.1\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液温升数值随  $\text{H}_2\text{O}_2$  随投加浓度的升高而升高, 这是由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度越大, 溶液中由  $\text{H}_2\text{O}_2$  起源的相关总反应量越大, 所引起的总反应放热量越大所致<sup>[33]</sup>.

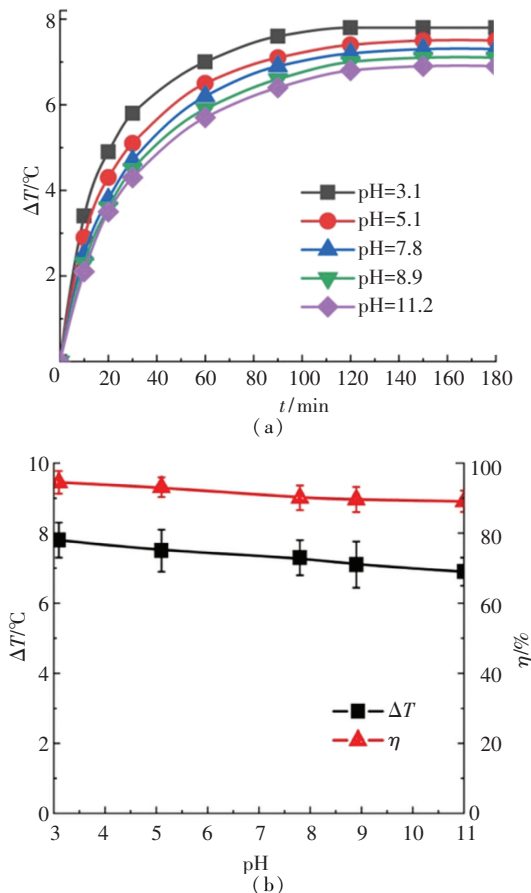


图 8 溶液 pH 值对芬顿体系反应放热性能 (a) 和分解放热关联性 (b) 的影响

Fig.8 Effect of solution pH on exothermic performance of Fenton system (a) and correlation between heat release and degradation (b)

从图 9 (b) 中可以看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加浓度从  $0.10\text{ mol/L}$  依次增加到  $0.35\text{ mol/L}$  时, 反应  $180\text{ min}$  时, 邻苯二胺的分解率 ( $\eta$ ) 分别为  $80.6\%$ 、 $88.4\%$ 、



89.7%、90.9%、89.2%和 88.3%,  $\eta$  值随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度的增加呈现先增加后降低的规律. 这是由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 经催化产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基的数量会随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度的升高而增多, 邻苯二胺分子和  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  等自由基反应的数量相应增加, 邻苯二胺溶液的分解率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度的升高而升高<sup>[31]</sup>; 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加浓度达到一定数值再继续增加时, 溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基之间的淬灭反应速率也相应增加, 当  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基之间的淬灭反应速率超过同邻苯二胺分子之间的反应速率时, 邻苯二胺溶液的分解率开始下降<sup>[34]</sup>.

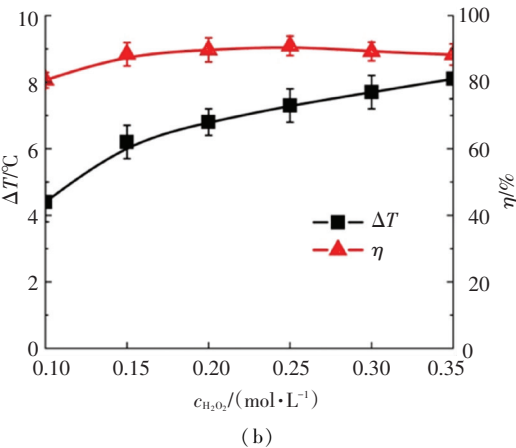
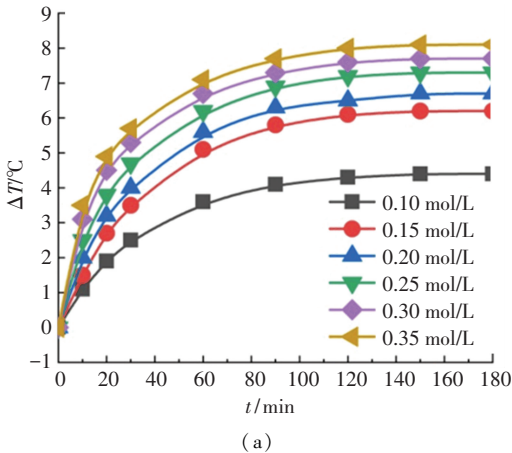


图 9 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加浓度对反应放热性能 (a) 和分解放热关联性 (b) 的影响

Fig.9 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on exothermic performance of reaction (a) and correlation between heat release and degradation (b)

由图 9(b) 还可以看出, 分解率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度的增加呈现先增加后降低的规律, 溶液温度升高数值随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度的增加呈现近似正比增长的规律, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加浓度增加时, 邻苯二胺溶液的分解率 ( $\eta$ ) 和溶液温度升高数值 ( $\Delta T$ ) 并未出现相同的变化规律. 结合上述邻苯二胺溶液初始浓度、催化剂投加量和溶液初始 pH 值对分解邻苯二胺溶液

过程放热性能和分解放热关联性的影响分析可以推导出, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系的分解性能取决于溶液中和邻苯二胺分子反应的  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  等自由基反应的数量, 相同条件下, 和邻苯二胺分子反应的  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  等自由基反应的数量越多, 芬顿体系的分解性能越强; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系的放热性能取决于溶液中总反应量的数量, 总反应量的数量越多, 分解过程的放热越大<sup>[35]</sup>. 由上述实验数据可以看出, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加浓度是影响放热反应量的主要因素, 邻苯二胺溶液初始浓度是影响放热反应量的第二因素, 在实验投加量范围内, 催化剂投加量的增加可同时提高 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系的放热性能和分解性能.

### 3 结 论

1) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系在分解邻苯二胺有机废水的过程中表现出较好的分解性能和放热性能, 300 mL 浓度为 0.04 mol/L 的邻苯二胺溶液在 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.25 mol/L、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe 投加量为 533 g · L<sup>-1</sup>、pH = 7.8、T<sub>0</sub> = 30 °C 反应条件下溶液的  $\eta$  为 90.9%,  $\Delta T$  为 7.3°C.

2) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系在分解邻苯二胺有机废水的过程中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加浓度是影响放热反应量的主要因素, 邻苯二胺溶液初始浓度是影响放热反应量的第二因素, 在实验投加量范围内, 催化剂投加量的增加可同时提高 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系的放热性能和分解性能.

3) 自由基同邻苯二胺分子反应的放热量高于自由基自身发生淬灭反应的放热量, 特定条件下提高邻苯二胺溶液的分解率有利于提高反应的放热量.

4) 本文总结了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MSCe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>多相芬顿体系的分解性能、放热性能以及两者之间的相互关系, 对污水处理的能源化利用具有积极意义. 但是有关体系中各反应过程放热量以及反应放热对反应进程的影响等内容, 后续研究将从各反应过程放热量以及反应放热对反应进程的影响等方面来进行进一步分析.

### 参考文献

[1] 林顺洪, 李伟, 柏继松, 等. 垃圾衍生燃料掺混污泥共热解特性及动力学分析[J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3904  
LIN Shunhong, LI Wei, BAI Jisong, et al. Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of refuse derived fuel (RDF) blends sludge [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(10): 3904  
[2] 刘建, 何亮, 骆成杰, 等. 生活垃圾焚烧飞灰固相重金属动态浸出规律[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1087

- LIU Jian, HE Liang, LUO Chengjie, et al. Dynamic leaching rule of heavy metals in solidified body of fly ash from MSW incineration[J]. China Environmental Science, 2019, 39(3): 1087
- [3] 张爱平, 陈炜鸣, 李启彬, 等. MW-Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系预处理垃圾渗滤液浓缩液有机物[J]. 中国环境科学, 2018, 38(6): 2144
- ZHANG Aiping, CHEN Weiming, LI Qibin, et al. Enhanced degradation of refractory organics in leachate concentrates by Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> coupled with microwave irradiation[J]. China Environmental Science, 2018, 38(6): 2144
- [4] 杨敏, 陈德珍, 戴晓虎. 污泥热解液与牛粪混合厌氧消化特性研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 634
- YANG Min, CHEN Dezhen, DAI Xiaohu. Anaerobic co-digestion of the sewage sludge pyrolysis liquids and cow dung under thermophilic condition[J]. China Environmental Science, 2018, 38(2): 634
- [5] YAN Min, MA Chunyuan, SHEN Qiuwan, et al. A novel lignite pre-drying system integrated with flue gas waste heat recovery at lignite fired power plants [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 150: 200
- [6] YAN MIN, ZHANG Liang, SHI Yuetao, et al. A novel boiler cold-end optimization system based on bypass flue in coal-fired power plants; Heat recovery from wet flue gas [J]. Energy, 2018, 152: 84
- [7] 朱文俊, 吴正颖, 林艳, 等. 介孔 Fe-SiO<sub>2</sub>复合材料的制备及吸附协同催化性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 222
- ZHU Wenjun, WU Zhengying, LIN Yan, et al. Synthesis of mesoporous Fe-SiO<sub>2</sub> composites and adsorption and synergetic catalytic performance[J]. AMCS, 2019, 36(1): 222
- [8] 孙浩, 吴娟, 马东, 等. 钒酸铁类 Fenton 催化剂的制备及性能研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(6): 1734
- SUN Hao, WU Juan, MA Dong, et al. Preparation of iron (III) vanadate Fenton-like catalyst and its catalytic performance[J]. China Environmental Science, 2015, 35(6): 1734
- [9] 王列, 姚玉元, 孙利杰, 等. 活性炭纤维耦合柠檬酸铁在中性 pH 条件下活化双氧水降解染料[J]. 化学学报, 2013, 71(12): 1633
- WANG Lie, YAO Yuyuan, SUN Lijie, et al. Activation of hydrogen peroxide by activated carbon fibers coupled with Fe(III)-citrate for degradation of dyes at neutral pH[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(12): 1633
- [10] 吴月, 孙宇维, 王崇, 等. 曝气及外加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>强化电芬顿法处理石化反渗透浓水[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3523
- WU Yue, SUN Yuwei, WANG Dong, et al. Enhanced treatment of petrochemical reverse osmosis concentrate by an electro-Fenton process with dosing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and aeration[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(9): 3523
- [11] 张巨攀, 孙晓晗, 高桥娇, 等. 可再生 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuFeS<sub>2</sub>/生物质复合降解柱对有机染料的处理性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(3): 425
- ZHANG Jubo, SUN Xiaohan, GAO Qiaojiao, et al. Degradation of organic dyes over regenerative Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuFeS<sub>2</sub>/biomass composite column[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(3): 425
- [12] 张武, 纪妍妍, 彭涵, 等. FeY 型分子筛的高效制备及非均相 Fenton 催化降解性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(9): 1985
- ZHANG Wu, JI Yanyan, PENG Han, et al. High efficiency synthesis of FeY type zeolite and its heterogeneous Fenton catalytic degradation[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(9): 1985
- [13] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 981
- LU Lai, HU Chun. Heterogeneous Fenton catalytic water treatment technology and mechanism[J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(9): 981
- [14] 蒋胜韬, 祝建中, 管玉江, 等. 非均相类 Fenton 法降解硝基苯化工废水的效能及其机制[J]. 化工学报, 2014, 65(4): 1487
- JIANG Shengtao, ZHU Jianzhong, GUAN Yujiang, et al. Performance of heterogeneous Fenton-like system for degradation of nitrobenzene-containing wastewater[J]. CIESC Journal, 2014, 65(4): 1487
- [15] LIN Zhirong, ZHAO Ling, DONG Yuanhu, et al. Degradation of PCB28 by goethite-catalyzed hydrogen peroxide[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(11): 2403
- [16] LIOU M J, LU M C. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(2/3): 540
- [17] 徐丹, 张丽丽, 柳丽芬, 等. Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1054
- XU Dan, ZHANG Lili, LIU Lifan, et al. Fenton-like catalytic removal of organic pollutants in water by framework Cu in Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Environmental Science, 2017, 38(3): 1054
- [18] 唐佳伟, 宁可, 雷伟香, 等. 悬浮填料负载氧化铁 Fenton 流化床法对腈纶废水的处理[J]. 化工进展, 2018, 37(11): 4476
- TANG Jiawei, NING Ke, LEI Weixiang, et al. Treatment of acrylic fiber wastewater by Fenton fluidized bed oxidation process with suspended filler coated iron oxide[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(11): 4476
- [19] FARD A K, RHADFI T, MCKAY G, et al. Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 293: 90
- [20] 方嘉声, 于光认, 陈晓春, 等. 石墨烯掺杂分子筛负载氧化铁芬顿催化降解苯酚影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3529
- FANG J S, YU G R, CHEN X C, et al. The influence factors on the Fenton catalytic degradation of phenol using iron-loaded graphene modified molecular sieve catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11): 3529
- [21] WAN Z, XU L, WANG J. Treatment of spent radioactive anionic exchange resins using Fenton-like oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 733
- [22] 廖丰, 龙明策. 黏土负载型类 Fenton 催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3401
- LIAO Feng, LONG Mingce. Recent progress on the clay supported Fenton-like catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(9): 3401
- [23] TONG Z, ZHENG P, BAI B, et al. Adsorption performance of methyl violet via α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@porous hollow carbonaceous microspheres and its effective regeneration through a Fenton-like reaction[J]. Catalysts, 2016, 6(4): 58
- [24] 王炫, 李焕焕, 张乾, 等. 蛋白土-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>非均相 Fenton 催化剂高效降解罗丹明 B 染料废水[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 3116
- WANG Xuan, LI Huanhuan, ZHANG Qian, et al. Research on opal-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a heterogeneous Fenton catalyst for degrading the Rhodamine B dye wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(8): 3116