

氨基化碳纳米管负载铁铈阴极电芬顿 去除甲基橙

王瑞麟, 郭波*, 陈彩玉

(太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600)

摘要:以制备的氨基化碳纳米管负载铁铈(NCNTs-Fe/Ce)作为阴极的电芬顿法去除水中的甲基橙(MO)。研究显示,当 NCNTs-Fe/Ce 中的 Fe/Ce 摩尔比=2:1、电流密度 30 mA/cm²、pH 3~9、反应 90 min 时,初始浓度 100 mg/L 的 MO 去除率可达 88.3%以上,其中 pH 6.8(不调 pH)时 MO 的去除率达到 98.7%;与相同条件下 NCNTs-Fe 阴极的电芬顿法(MO 去除率 80.6%)比较,阴极上 Ce 的加入促进了铁铈间的氧化还原,显著提高了 MO 的去除效率。表征结果显示,铁和铈成功负载于 NCNTs 上,该材料表面存在着酰胺、羰基等多种基团。NCNTs-Fe/Ce 阴极还具有良好的稳定性,重复使用 10 次后,对 MO 的去除率仍达到 92.9%。进一步的淬灭实验发现,单线态氧(¹O₂)是起主要作用的活性基团。

关键词:碳纳米管;甲基橙;电芬顿

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0161-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.030

Removal of methyl orange by electro-Fenton method based on aminated carbon nanotube-supported iron-cerium cathode

WANG Rui-lin, GUO Bo*, CHEN Cai-yu

(College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Methyl orange is removed from water by an electric Fenton method using the prepared aminoated carbon nanotubes-supported iron-cerium (NCNTs-Fe/Ce) as cathode. Results show that the removal rate of methyl orange at an initial concentration of 100 mg·L⁻¹ can exceed 88.3% in 90 min of reaction when the molar ratio of Fe/Ce in NCNTs-Fe/Ce is = 2:1, the current density is 30 mA·cm⁻², and pH in the range of 3-9. Especially, the removal rate of methyl orange reaches 98.7% at a pH of 6.8 (without pH adjustment). Under the same conditions, the removal rate of methyl orange is 80.6% only by the electric Fenton method driven by NCNTs-Fe cathode. The addition of Ce on the cathode promotes the redox between cerium and iron, and significantly improves the removal efficiency of methyl orange. The characterization results show that both iron and cerium are successfully loaded on NCNTs, and there are various groups such as amide and carbonyl groups on the surface of the material. NCNTs-Fe/Ce cathode also has good stability, by which the removal rate of methyl orange still reaches 92.9% after 10 repeated uses. Further quenching experiments show that singlet oxygen (¹O₂) active group plays the main role.

Key words: carbon nanotubes; methyl orange; electric Fenton

染料废水具有色度高、成分复杂、可生化性差等特点,处理不当直接排放会对环境和人类健康造成严重危害^[1]。偶氮染料是最主要的染料种类,存在着低回收率、残留物常规处理难等问题^[2],且在环境中很难被降解,摄入人体后有致癌、致畸、致突变的风险^[3-4],同时受染料污染的水域因色度增加,阻碍阳光,干扰水生植物的光合作用,破坏水体生态环境^[5]。因此,去除水体中的染料非常必要。

目前染料去除方法有吸附^[6]、光催化^[7]、膜分离^[8]、生物降解^[9]、电化学^[10]、电芬顿氧化^[11]等方法,其中电芬顿氧化技术具有降解效率高、操作简便、对生态友好等优点,可以高效处理含有机物污染废水。如本课题组采用改性 CNT 负载纳米铁阴极

的电芬顿法降解左氧氟沙星(LFV),pH 3~9,反应 240 min 时 LFV 去除率可达 92.7%~95.7%,阴极在 6 次重复循环使用后的 LFV 去除率仍可达到 89.3%;其中单线态氧(¹O₂)在降解过程中的贡献率达 64.6%^[12]。与传统芬顿法比较,该电芬顿法通过阴极原位生成 H₂O₂,且主要活性物质 ¹O₂ 拓宽了 pH 的适用范围,克服了传统芬顿法仅适用于酸性条件的弊端。

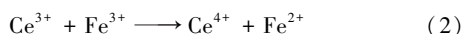
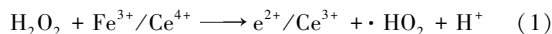
近期的研究证实,双金属协同催化的类芬顿法,比单金属催化更加有效^[13],Ce 有 2 个稳定的价态, Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺, 这为更好的氧化还原性能提供了可能性^[14]。Fe³⁺ 和 Ce⁴⁺ 可与 H₂O₂ 反应生成 ·HO₂ 如式(1)^[15],且 Fe 和 Ce 之间的协同作用可以生成 Ce⁴⁺

收稿日期:2025-01-20;修回日期:2025-03-24

基金项目:山西省基础研究计划(202403021211220)

作者简介:王瑞麟(2000-),男,硕士生;郭波(1968-),女,博士,副教授,研究方向为污水处理,通讯联系人,1226055501@qq.com。

和 Fe^{2+} , 加速离子间的氧化还原循环如式 (2)。另外 CeO_2 存在的大量氧空位缺陷, 有利于氧的储存和释放, 从而更利于 H_2O_2 的产生。



本文中以 NCNTs 为载体, 制备 NCNTs-Fe/Ce 阴极, 以钌铱钛网为阳极, 构建非均相电芬顿体系降解 MO; 探究了 NCNTs-Fe/Ce 阴极电芬顿法去除 MO 体系的性能; 探究了该体系的最佳反应条件和稳定性; 结合淬灭实验分析了该体系去除 MO 的机理; 并对制备的 NCNTs-Fe/Ce 进行了形貌和结构的表征。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

所用试剂: 甲基橙 (MO)、氯化亚铁、硫酸铈、异丙醇均为分析纯, 无水乙醇、叔丁醇 (TBA)、对苯醌 (BQ)、L-组氨酸 (L-His) 均为色谱纯, 实验过程中用水均为超纯水。

所用材料: 碳毡 (CF, 天津碳素厂), 氨基化碳纳米管 (NCNTs, 深圳穗衡科技有限公司), 聚四氟乙烯 (PTFE, 上海麦克林生化科技有限公司), 石墨板电极面积为 20 cm^2 。

1.2 NCNTs-Fe/Ce 阴极的制备

取氨基化碳纳米管 0.2 g , 加入到 10 mL 乙醇溶液中, 再向溶液中加入一定比例的金属总量为 0.003 mol 的 FeCl_3 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 充分混合后烘干, 静置 6 h , 得到 NCNTs-Fe/Ce 材料; 再加入 1 mL PTFE 和 1 mL 异丙醇, 超声混合后均匀涂在 CF 上烘干并置于 360°C 马弗炉中煅烧 2 h , 冷却后粘贴到石墨板上, 得到 NCNTs-Fe/Ce 阴极。

1.3 NCNTs-Fe/Ce 阴极的电芬顿法去除 MO

将不同浓度的 MO 溶液置于电解槽中, 电极板间距 5 cm , 电流密度 $20\sim 40 \text{ mA/cm}^2$, 调节溶液 pH, 曝气搅拌下去除 MO。在反应过程中, 间隔一定时间取样测定 MO 浓度。

除考察因素外, 实验均在 $\text{pH } 6.8$ (未调节 pH), 电流密度 30 mA/cm^2 , NCNTs-Fe/Ce 阴极铁铈比 $2:1$, 曝气速度为 0.5 L/min , MO 初始浓度 100 mg/L 的条件下进行。

1.4 淬灭实验

使用 L-组氨酸、叔丁醇和对苯醌分别作为 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的淬灭剂, 测定 NCNTs-Fe/Ce 阴极的电芬顿法去除过程中 MO 浓度的变化, 以此评价

各自由基的去除 MO 的效率。

1.5 分析测试方法

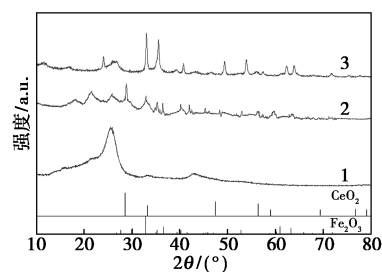
紫外分光光度计测量 MO 浓度, 扫描电子显微镜 (SEM) 分析材料的表面形态, X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶红外光谱 (FT-IR) 对材料的晶型和官能团进行分析。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 XRD 分析

对 NCNTs-Fe 和 NCNTs-Fe/Ce 进行 XRD 分析得到图 1。分析图谱并与 Fe_2O_3 标准卡片和 CeO_2 标准卡片对比, NCNTs 的图谱在 25.6° 和 42.9° 出现了石墨的特征衍射峰; NCNTs-Fe 的图谱在 33.2° 、 35.5° 处出现了衍射峰, 表明存在 Fe_2O_3 ; 接着分析 NCNTs-Fe/Ce 的图谱, 在 33.1° 处出现了明显的衍射峰, 此峰为 CeO_2 和 Fe_2O_3 的特征峰叠加, 在 28.9° 出现了 CeO_2 的特征峰, 在 35.4° 出现了 Fe_2O_3 的特征峰, 这说明了材料中 Fe_2O_3 和 CeO_2 的成功负载。其中, NCNTs-Fe/Ce 峰值强度略弱于 NCNTs-Fe 中相对应的物相强度, 这是因为 NCNTs-Fe/Ce 阴极的 Fe 含量更低。

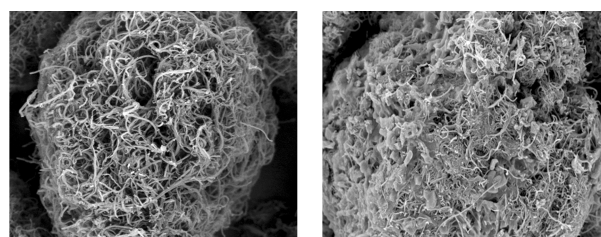


1—NCNTs; 2—NCNTs-Fe; 3—NCNTs-Fe/Ce

图 1 NCNTs、NCNTs-Fe 和 NCNTs-Fe/Ce 的 XRD 图谱

2.1.2 SEM 电镜分析

对 NCNTs-Fe/Ce 和 NCNTs 做 SEM 电镜扫描得到图 2。与 NCNTs [图 2(a)] 对比, NCNTs-Fe/Ce



(a) NCNTs

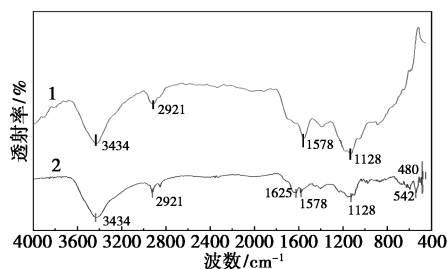
(b) NCNTs-Fe/Ce

图 2 NCNTs 和 NCNTs-Fe/Ce 的 SEM 图

[图2(b)]中可以明显看见金属呈粒径不一的小球状均匀负载在NCNTs的蜂窝状孔隙上,说明氨基化的碳纳米管拥有较大的比表面积和较多的孔隙,为 Fe_2O_3 和 CeO_2 提供了足够多的生长点,使其能充分负载。

2.1.3 FT-IR 分析

对NCNTs和NCNTs-Fe/Ce进行FT-IR测试,得到FT-IR(图3)。根据数据和相关文献分析可知^[16-18]:在NCNTs中,3434 cm^{-1} 处的吸收峰表征了O—H的存在,2921 cm^{-1} 处的吸收峰对应了—NH₂的拉伸震动,1580、1127 cm^{-1} 处的峰分别对应N—H的伸缩振动和C—N的伸缩振动,证明了碳纳米管表面酰胺官能团的存在,在NCNTs-Fe/Ce中,O—H的峰明显增强,且1623 cm^{-1} 的吸收峰表征了C=O官能团的存在,即负载金属后形成了更多的C=O键,短波区的峰的形成和Fe和Ce的负载有关,542 cm^{-1} 处是Fe—O的特征峰,480 cm^{-1} 处是Ce—O的特征峰。



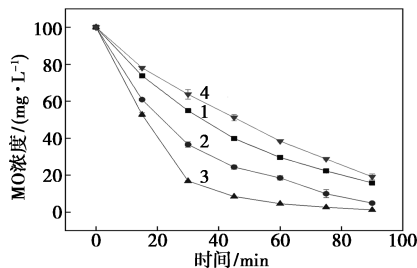
1—NCNTs;2—NCNTs-Fe/Ce

图3 NCNTs和NCNTs-Fe/Ce的FT-IR图

2.2 NCNTs-Fe/Ce 阴极的电芬顿法去除 MO 的影响因素

2.2.1 铁铈摩尔比

保持金属总物质质量不变,考察了NCNTs-Fe/Ce阴极和不同铁铈比的NCNTs-Fe/Ce阴极的电芬顿法的影响,结果如图4所示。可以看出NCNTs-Fe/Ce阴极比NCNTs-Fe阴极的电芬顿法对MO的去除效



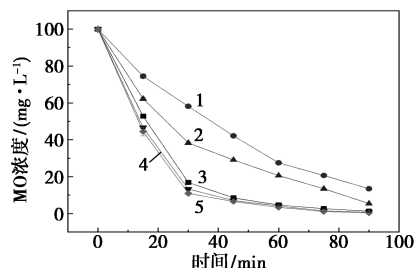
1—Fe:Ce=1:1;2—Fe:Ce=2:1;3—Fe:Ce=5:1;4—纯Fe

图4 不同铁铈摩尔比对去除MO的影响

果更好,其中Fe:Ce=2:1时去除效果最佳,反应90 min的去除率达到98.7%。说明铈与铁之间存在协同作用,且在Fe:Ce=2:1时,Fe和Ce之间的协同效果最显著,因此本文中确定NCNTs-Fe/Ce阴极材料中铁铈比为2:1。

2.2.2 电流密度

分别在20、25、30、35、40 mA/cm^2 的电流密度下,采用NCNTs-Fe/Ce阴极电芬顿法去除MO的结果见图5。可以看出电流密度在20~30 mA/cm^2 时,随着电流密度的提升,MO去除效率大大提高,从约80%提升到98.7%,当电流密度在30~40 mA/cm^2 区间时,随着电流密度的提升,去除效率几乎无变化,故选用30 mA/cm^2 作为本体系降解MO最合适的外加电流密度。

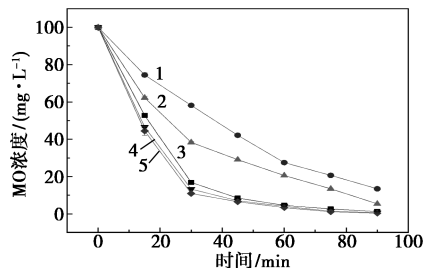


1—20 mA/cm^2 ;2—25 mA/cm^2 ;3—30 mA/cm^2 ;
4—35 mA/cm^2 ;5—40 mA/cm^2

图5 不同电流密度对去除MO的影响

2.2.3 初始 pH

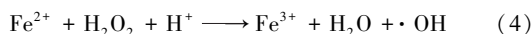
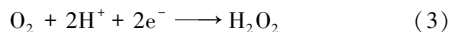
传统的芬顿工艺pH响应范围窄^[19],为研究pH变化对该体系去除甲基橙效率的影响,分别在pH为3、5、6.8(未调节)、9、11时用NCNTs-Fe/Ce阴极电芬顿法去除MO,所得结果见图6。可以看出,在pH 3~6.8,该体系在90 min时甲基橙去除率均在98.7%以上。在pH 9时,90 min内甲基橙去除率仍有88.5%。而在pH 11时效果较差,去除率低于80%。分析该现象的原因为:在pH 3时,体系内有着大量的 H^+ ,会迅速发生式(3)和(4)的反应,随着



1—pH 3;2—pH 5;3—pH 6.8;4—pH 9;5—pH 11

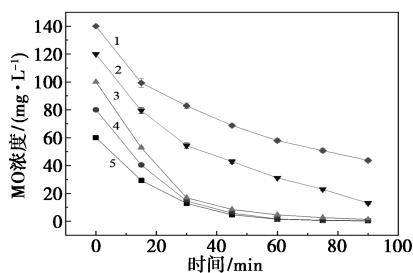
图6 不同初始pH对去除MO的影响

pH 升高, H^+ 浓度越少, 式(3)和式(4)反应的速率越慢, 在 pH 6.8 时反应的具体情况会在反应机理部分详细分析。



2.2.4 MO 初始浓度

分别以 60、80、100、120、140 mg/L 的初始浓度进行 NCNTs-Fe/Ce 阴极的电芬顿法去除 MO 得到图 7。在 MO 浓度为 60~100 mg/L 时, 90 min 的 MO 去除率为 98.7%~99.7%, 当 MO 浓度为 120 mg/L 时, 只有 85.7% 的去除率, 在浓度为 140 mg/L 时, 只有约 70% 的去除率, 去除率大幅下降。对此分析为当 MO 浓度过高时, MO 分子挤占了反应活性点位, 导致反应体系去除效率降低, 本文中确定 MO 初始浓度为 100 mg/L。

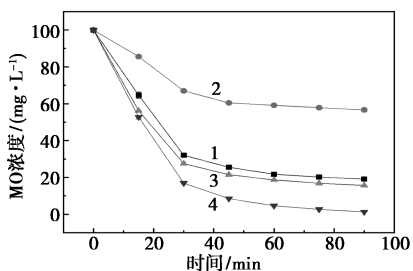


1—60 mg/L; 2—80 mg/L; 3—100 mg/L; 4—120 mg/L; 5—140 mg/L

图 7 不同初始浓度对去除 MO 的影响

2.3 自由基淬灭实验

淬灭实验可以通过消灭自由基, 来判断反应中起主要作用的自由基。在实验条件下分别用叔丁醇、L-组氨酸和对苯醌作为溶液中的 $\cdot HO$ 、 1O_2 和 $\cdot O_2^-$ 的淬灭剂^[20]。淬灭实验结果见图 8, 未投加淬灭剂时去除率为 98.7%, 投加叔丁醇时为 80.9%, 投加对苯醌时为 84.4%, 投加 L-组氨酸时为 43.4%, 该结果表明, 在去除过程中 1O_2 起主要作用, $\cdot HO$ 、 $\cdot O_2^-$ 起到辅助作用。



1—叔丁醇; 2—L-组氨酸; 3—对苯醌; 4—无淬灭剂

图 8 不同淬灭剂对体系去除 MO 影响

2.4 稳定性研究

对本实验体系进行重复性实验, 在每次实验之后使用乙醇和超纯水对阴极进行清洗, 置于 60° 恒温烘箱烘干后回收, 重复本实验得到图 9。可以看出, 在重复 5 次实验后, NCNTs-Fe/Ce 阴极电芬顿法对 MO 还有 97.2% 的去除效率, 在 10 次实验后仍有 92.9% 的去除效率。随着实验的重复进行, 去除效率不断下降, 但在重复多次之后仍然有较高的去除效率, 说明该电极材料的稳定性很高。

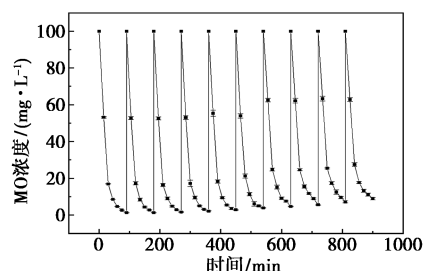


图 9 重复性实验中 MO 浓度变化图

2.5 动力学分析

对 NCNTs-Fe/Ce 电极去除甲基橙的反应过程进行动力学分析, 分别用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型进行拟合, 得到表 1。可以看出, 伪一级动力学模型拟合结果 $R_1^2 = 0.972 \sim 0.998$, 伪二级动力学模型拟合结果 $R_2^2 = 0.763 \sim 0.954$, 更符合伪一级动力学模型, 因此本体系去除 MO 的过程是以化学氧化为主。

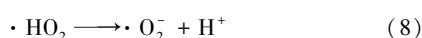
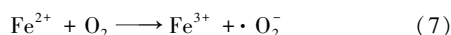
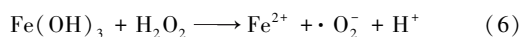
表 1 反应动力学分析

铁铈 摩尔比	pH	初始 浓度	伪一级拟合		伪二级拟合	
			R_1^2	K_1	R_2^2	K_2
2:1	7	100	0.98086	0.17249	0.95413	0.16432
5:1	7	100	0.99583	0.05669	0.94092	0.10521
1:1	7	100	0.97264	0.08024	0.76593	0.10396
2:1	3	100	0.99313	0.13126	0.76384	0.70407
2:1	5	100	0.98385	0.15263	0.77915	0.62925
2:1	9	100	0.98587	0.08318	0.94033	0.14114
2:1	11	100	0.99703	0.02022	0.88612	0.12322
2:1	7	60	0.99792	0.08077	0.93589	0.12325
2:1	7	80	0.98186	0.22079	0.95534	0.13385
2:1	7	120	0.99746	0.01872	0.7659	0.29069
2:1	7	140	0.97258	0.05311	0.81484	0.20725

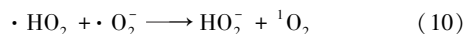
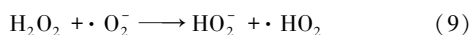
2.6 反应机理分析

根据上述实验数据和相关文献, 推测 pH 6.8 时, NCNTs-Fe/Ce 体系去除 MO 的催化反应机理:

反应开始时, Fe^{3+} 在溶液中发生了水解反应^[21] [式(5)], 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 H^+ , 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形成也是在 pH 11 时体系去除效率降低的原因^[22]。因为体系在持续曝气, 此时体系拥有足够的氧气量, 会发生式(3)的反应生成 H_2O_2 , 随后会发生反应式(1), 式(6)和式(7)^[23] 生成 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 可以互相转化如式(8); 同时部分 Fe^{2+} 会发生式(4)的反应生成少量的 $\cdot\text{OH}$ 。



随着反应的进行, 一部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 会将 MO 去除, 另一部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 会继续反应生成本体系中主要的自由基 $^1\text{O}_2$ 。 $^1\text{O}_2$ 被认为是通过 Haber-Weiss 或者 Haber-Willstatter 反应形成的^[24], 本体系发生式(9)和式(10)的反应时生成 $^1\text{O}_2$ 。



NCNTs-Fe/Ce 阴极有大量的 Ce^{4+} , 会发生反应式(1), 生成的 Ce^{3+} 会和阴极上的 Fe^{3+} 发生式(2)的协同反应生成 Ce^{4+} 和 Fe^{2+} , 促进整个反应体系的运行, 这也是 NCNTs-Fe/Ce 阴极的电芬顿法较之 NCNTs-Fe 阴极去除 MO 效率提升的主要原因。

3 结论

(1) 将 Fe 和 Ce 负载于 NCNTs 制得 NCNTs-Fe/Ce。表征结果显示: 金属 Fe 和 Ce 负载在 NCNTs 的孔隙中 (SEM); NCNTs-Fe/Ce 中存在 Fe_2O_3 和 CeO_2 (XRD), 且其表面存在酰胺、羰基等多种基团 (FT-IR)。

(2) NCNTs-Fe/Ce 阴极的电芬顿法去除 MO 的研究显示: 当电流密度 30 mA/cm^2 , pH 6.8 时, 反应 90 min, MO (初始浓度 100 mg/L) 的去除率达到 98.7%; 相同条件下 NCNTs-Fe 阴极电芬顿法对 MO 的去除率只有 80.6%, 说明 Ce 与 Fe 的协同作用显著提高了 MO 的去除效率。淬灭实验结果显示: $^1\text{O}_2$ 在去除 MO 中起到主要作用, 这也是该法可适用 pH 范围较宽的主要原因。

(3) NCNTs-Fe/Ce 阴极在重复使用中表现非常稳定, 在重复使用 5 次后 MO 去除率可达 97.2%, 重复使用 10 次后 MO 去除率仍有 92.9%, 重复使用性能优良。

参考文献

- [1] 秦彬, 谷晋川, 殷萍, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 9-18.
- [2] Ramos M D N, Claudio C C, Rezende P H V, *et al.* Critical analysis of the characteristics of industrial effluents from the textile sector in Brazil[J]. *Revista Virtual de Quimica*, 2020, 12(4): 913-929.
- [3] Dihom H R, Al-Shaibani M M, Mohamed R M S R, *et al.* Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102705.
- [4] 戴树桂, 宋文华, 李彤, 等. 偶氮染料结构与其生物降解性关系研究进展[J]. *环境科学进展*, 1996, (6): 1-10.
- [5] Hu W, Yu X, Hu Q, *et al.* Methyl orange removal by a novel PEI-AuNPs-hemin nanocomposite[J]. *环境科学学报: 英文版*, 2017, 53(3): 278-283.
- [6] 王诗生, 张梦梦, 盛广宏, 等. 磁性生物炭吸附水中甲基橙的作用机制——基于密度泛函理论与实验研究[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(9): 4596-4605.
- [7] Zhao K, Zeng Q, Bai J, *et al.* Enhanced organic pollutants degradation and electricity production simultaneously via strengthening the radicals reaction in a novel Fenton-photocatalytic fuel cell system[J]. *Water Research*, 2017, 108: 293-300.
- [8] Konstantinou I K, Alabanis T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49(1): 1-14.
- [9] 潘迪, 胡颖, 史静. 聚氨酯生物填料强化厌氧处理偶氮染料废水[J]. *水处理技术*, 2020, 46(7): 60-62.
- [10] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. *化工学报*, 2013, (1): 84-94.
- [11] 刘家满, 葛红花, 于华强, 等. 电芬顿技术处理染料废水研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(11): 3348-3353.
- [12] 冯凡, 郭波, 曹群, 等. CNT 负载纳米铁阴极电芬顿降解左氧氟沙星[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(10): 5513-5521.
- [13] 陈越, 郭波, 邢海双, 等. 生物纳米铁/铈联用过碳酸钠改善污泥脱水性能[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(9): 4708-4717.
- [14] Xuan F, Yan Z, Sun Z. Efficient degradation of diuron using Fe-Ce-LDH/13X as novel heterogeneous electro-Fenton catalyst [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 910: 116189.
- [15] 郑应俊, 孟海玲, 刘再亮, 等. 电芬顿体系中铁铈双金属催化剂降解邻苯二甲酸二丁酯研究[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(7): 857-864.
- [16] Xavier S, Gandhimathi R, Nidheesh P V, *et al.* Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(1): 109-118.

(下转第 170 页)

应的优化原料比为 $n(\text{DETA}) : n(\text{MIBK}) = 1 : 5$, 产率达 96%; 开环加成反应的优化原料比为 $n(\text{DETA}) : n(\text{BO}) = 1 : 2$, 产率为 85%; 水解反应的优化原料比为 $n(\text{DETA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 6$, 产率为 84%; 经分离纯化后, 目标产物 HBDETA 的纯度达 97%。

所制备的 HBDETA 吸收 CO_2 的饱和负载量为 $1.00 \text{ mol CO}_2/\text{mol 胺}$ 、初始吸收速率为 $18.85 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2/(\text{mol 胺} \cdot \text{min})$ 、解吸量为 $0.83 \text{ mol CO}_2/\text{mol 胺}$ 、初始解吸速率为 $22.14 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2/(\text{mol 胺} \cdot \text{min})$, 其吸收速率、解吸性能均优于 DETA。

HBDETA 碳捕集剂的综合吸收-解吸性能达到了预期目标, 为新型碳捕集剂的结构设计与制备提供了新思路。

参考文献

- [1] 宗杰, 马庆兰, 陈光进, 等. 二氧化碳分离捕集研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(11): 56-60.
- [2] Liang Z W, Fu K Y, Idem R, *et al.* Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO_2 capture using amine-based absorbents [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(2): 278-288.
- [3] 李耀东, 李振林, 王辉, 等. 燃烧后化学吸收法脱碳节能工艺研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(4): 60-65.
- [4] 宋菁. CO_2 捕集溶剂吸收法的研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 42-45.
- [5] Rochelle G, Chen E, Freeman S, *et al.* Aqueous piperazine as the new standard for CO_2 capture technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 725-733.
- [6] Freeman S A, Dugas R, Vanwagener D H, *et al.* Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4: 119-124.
- [7] Qian Z, Xu L, Cao H, *et al.* Modeling study on absorption of CO_2 by aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine in rotating packed bed [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2009, 48: 9261-9267.
- [8] Muchan P, Narku-Tetteh J, Saiwan C, *et al.* Effect of number of amine groups in aqueous polyamine solution on carbon dioxide (CO_2) capture activities [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 184: 128-134.
- [9] Zhang X, Fu K, Liang Z, *et al.* Experimental studies of regeneration heat duty for CO_2 desorption from diethylenetriamine (DETA) solution in a stripper column packed with dixon ring random packing [J]. Fuel, 2014, 136: 261-267.
- [10] Gao J, Yin J J, Zhu F, *et al.* Postcombustion CO_2 capture using diethylenetriamine (DETA) solvent in a pilot-plant test bed compared to monoethanolamine (MEA) solvent [J]. Environmental Progress Sustainable Energy, 2017, 36(4): 1131-1138.
- [11] An S, Huang X, Li N, *et al.* Comprehensive performance of a diethylenetriamine/2-diethylaminoethanol biphasic absorbent for CO_2 capture [J]. Fuel, 2023, 353: 129178.
- [12] Hartono A, Svendsen H F. Density, viscosity, and excess properties of aqueous solution of diethylenetriamine (DETA) [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 64: 3205-3213.
- [13] Wang L, Yu S, Li Q, *et al.* Performance of sulfolane/DETA hybrids for CO_2 absorption: Phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics [J]. Applied Energy, 2018, 228: 568-576.
- [14] Muchan P, Saiwan C, Narku-Tetteh J, *et al.* Screening tests of aqueous alkanolamine solutions based on primary, secondary, and tertiary structure for blended aqueous amine solution selection in post combustion CO_2 capture [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 170: 574-582.
- [15] 李云涛, 李露露, 李辉二, 等. 空间位阻胺脱硫选择性及再生性能的研究 [J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2017, 39(3): 173-179.
- [16] Idris Z, Eimer D A. Representation of CO_2 absorption in sterically hindered amines [J]. Energy Procedia, 2014, 51: 247-252.
- [17] Hartono A, Dasilva E F, Grasdalen H, *et al.* Qualitative determination of species in DETA- H_2O - CO_2 system using ^{13}C NMR spectra [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1): 249-254.
- [18] Krueger P J. Intramolecular hydrogen bonds in ethylenediamines and otheraliphatic diamines [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1967, 45(19): 2143-2149.
- [19] Buvik V, Vevelstad S J, Brakstad O G, *et al.* Stability of structurally varied aqueous amines for CO_2 capture [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 5627-5638.
- [20] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, *et al.* Semi-batch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1533-1546.
- [21] Bougie F, Iliuta M C. Analysis of regeneration of sterically hindered alkanolamines aqueous solutions with and without activator [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(16): 4746-4750.
- [22] Xiao M, Liu H, Idem R, *et al.* A study of structure-activity relationships of commercial tertiary amines for post-combustion CO_2 capture [J]. Applied Energy, 2016, 184: 219-229. ■
- [22] Qiu Jinli, Chan Huifang, Zheng Wenting, *et al.* S-doping Fe-Ce composites derived from PBA to accelerate Fe(III)/Fe(II) cycle in the Fenton-like process [J]. Environmental Science: Nano, 2024, 11(1): 103-112.
- [23] Yu H, Liu D, Wang H, *et al.* Singlet oxygen synergistic surface-adsorbed hydroxyl radicals for phenol degradation in CoP catalytic photo-Fenton [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(10): 2678-2689.
- [24] Macmanus-Spencer L A, McNeill K. Quantification of singlet oxygen production in the reaction of superoxide with hydrogen peroxide using a selective chemiluminescent probe [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(25): 8954-8955. ■

(上接第 165 页)

- [17] 吴利瑞, 张蓝心, 于飞, 等. 氨基化碳纳米管/石墨烯气凝胶对甲醛吸附研究 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3251-3256.
- [18] 张欣祿, 孙天杭, 姜伟, 等. 氨基化碳纳米管对水中新烟碱类农药的吸附研究 [J]. 功能材料, 2023, 54(8): 8207-8216.
- [19] 章文军, 李翠落, 李英杰, 等. rGO-CeO₂-Fe₂O₃ 的制备及高酸性染料废水的处理 [J]. 工业水处理, 2018, (2): 63-66.
- [20] 周晨颖, 周鹏, 张鹏, 等. 高级氧化体系中活性氧化物质的定性和半定量分析方法研究进展 [J]. 环境科学研究, 2023, 36(7): 1255-1264.
- [21] 张柯, 闫云涛, 董勇. Fe³⁺/H₂O₂ 类芬顿降解性能及反应机理 [J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(2): 249-257.