

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.11.016

基于碳纤维刷阴极的改进电芬顿技术处理含酚废水

马文成¹, 张靖娜¹, 陈炯棱², 钟丹¹, 李金鑫¹, 李克非³

(1. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 泉州市泉港区水利水务建设发展有限公司, 福建 泉州 362100; 3. 哈尔滨工大博实环境工程有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 针对传统电-Fenton技术铁泥产量大、pH适用范围窄等问题,选用了苯酚为目标污染物,以RuO-IrO₂/Ti为阳极,碳纤维刷为阴极构建电-Fenton体系,研究了电流强度、H₂O₂浓度及初始pH对苯酚降解效果的影响,并利用扫描电子显微镜(SEM)对反应前后碳纤维刷表面进行分析。结果表明,在pH为3、H₂O₂浓度为20 mmol/L、电流为200 mA条件下,反应120 min后,苯酚降解率可达96.46%,H₂O₂利用率达93.72%,自由基捕获实验证实了该电-Fenton体系的主要活性物质是羟基自由基($\cdot\text{OH}$),推测可能是因为碳纤维刷具有较高的电子传递效率或边缘活性位点,从而加快H₂O₂产生 $\cdot\text{OH}$ 。此外,循环测试性能与相关分析表明,碳纤维刷具有良好的化学稳定性,循环使用25次后,对苯酚的降解率仍能达到90%以上。

关键词: 电-Fenton; 碳纤维刷; 羟基自由基; 苯酚

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)11-0104-05

Modified Electro-Fenton Technology for Degradation of Phenol-containing Wastewater Based on Carbon Fiber Brush Cathode

MA Wen-cheng¹, ZHANG Jing-na¹, CHEN Jiong-leng², ZHONG Dan¹, LI Jin-xin¹,
LI Ke-fei³

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Quanzhou Quangang District Water Conservancy and Water Affairs Construction Development Co. Ltd., Quanzhou 362100, China; 3. HIT Boshi Environmental Engineering Co. Ltd., Harbin 150090, China)

Abstract: Aiming at problems of traditional electro-Fenton technology, such as large iron mud production and narrow application range of pH, the electro-Fenton system was established by using RuO-IrO₂/Ti as the anode and carbon fiber brush as the cathode to degrade the target pollutant of phenol. The effects of current intensity, hydrogen peroxide concentration and initial pH on phenol degradation were investigated. The surface of the carbon fiber brush before and after the reaction was analyzed by scanning electron microscope (SEM). When the pH was 3, H₂O₂ concentration was 20 mmol/L, current was 200 mA and reaction time was 120 min, the degradation rate of phenol reached 96.46%, and the

基金项目: 黑龙江省“头雁”团队项目(HIT-SE-01); 省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室科研课题(2018KFKT-6); 国家自然科学基金资助面上项目(51778177)

通信作者: 钟丹 E-mail: zhongdan2001@163.com

utilization rate of H_2O_2 reached 93.72%. The free radical capture experiments confirmed that the main active species of the electro-Fenton system was hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). It was speculated that carbon fiber brush had higher electron transfer efficiency or marginal active sites, thus accelerating H_2O_2 to produce $\cdot\text{OH}$. In addition, the cyclic test performance and correlation analysis showed that the carbon fiber brush had good chemical stability, and the degradation rate of phenol still reached more than 90% after 25 cycles.

Key words: electro-Fenton; carbon fiber brush; hydroxyl radical; phenol

电-Fenton作为高级氧化技术的一种,因环保、高效及易操作的优势使其具有较好的应用前景^[1]。目前,新型无金属催化剂及无催化剂加入的绿色芬顿体系备受关注,以减少反应后金属离子的溶出和副产物的产生。例如,Feng等^[2]合成了氮掺杂氧化石墨烯,并添加炭黑、石墨无金属碳基材料作为阴极,原位活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。Zeng等^[3]利用Pd阴极产生原子氢,电还原活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,均使反应过程除水或氢离子外无铁泥等额外副产物产生,但是上述电极造价较高或制备相对复杂。Saputra等^[4]发现,某些碳基材料也会由于其较高的比表面积或材料边缘存在的活性位点催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。目前已有的碳基材料包括石墨、活性炭纤维、碳纤维刷等,其中石墨、活性炭纤维等在电-Fenton阴极改性方面的相关研究较多^[5],但催化作用大多是氮素掺杂导致的,未涉及碳基材料本身原位催化 H_2O_2 的性能,且未完全避免投加催化剂。碳纤维刷的比表面积大,与贵金属催化剂相比更具优势,导电性更强,更易操作,但针对其在电-Fenton反应中催化 H_2O_2 性能的探究还未见报道。笔者以苯酚为目标污染物,选用具有成本优势的碳纤维刷为阴极构建电-Fenton体系,探究碳纤维刷的催化性能以及该体系对苯酚降解的影响因素、降解机理,并考察碳纤维刷阴极的重复利用性能,以期电-Fenton体系的应用提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验药剂

实验药剂:苯酚、无水硫酸钠、氯化铵、氨水、4-氨基安替比林、铁氰化钾、草酸钛钾均为分析纯,浓硫酸、 H_2O_2 (浓度为30%)、甲醇(浓度为99.5%)、叔丁醇(TBA,浓度为98%)。

1.2 实验装置与方法

本实验采用单室矩形反应器,长11.5 cm、宽6

cm、高11 cm,有效容积为759 cm^3 。阳极采用 RuO_2/Ti 材料,面积为38.44 cm^2 。阴极选用自制的碳纤维刷:将碳纤维丝和直径为1 mm的钛丝由厂家定制加工成所需碳纤维刷,碳纤维刷高为5 cm,直径为4 cm。制作好的碳纤维刷需要进行预处理,预处理过程:采用丙酮浸泡24 h,去除杂质,再用去离子水超声清洗,最后使用马福炉在400 $^\circ\text{C}$ 下加热40 min备用。阴极材料同时选用石墨板、钢网与碳纤维刷进行对比,面积均为38.44 cm^2 。

取500 mL浓度为50 mg/L的苯酚模拟废水于反应器中,采用0.1 mol/L的 H_2SO_4 调节溶液pH,加入0.05 mol无水硫酸钠,然后加入 H_2O_2 ,连接电路后开始反应,每隔一定时间取1 mL样品,加入0.1 mL甲醇终止反应后取样分析。碳纤维刷经去离子水洗涤后每组实验重复3次,最终结果取平均值。

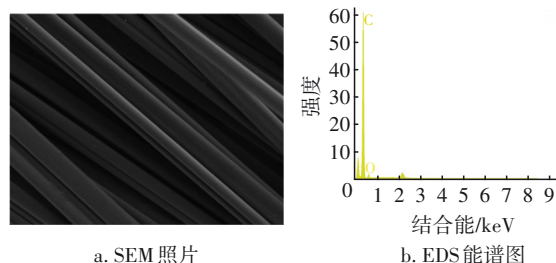
1.3 检测项目及方法

采用4-氨基安替比林法测定苯酚浓度。采用草酸钛钾法测定 H_2O_2 利用率。分别在不同浓度下利用紫外-可见分光光度计测定吸光度,绘制浓度与吸光度标准曲线。采用扫描电子显微镜-X射线能谱仪(SEM-EDS)进行反应前后碳纤维刷的表面形貌分析与局部微区成分的定量定性分析。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行反应后样品中元素的定性定量分析。

2 结果与讨论

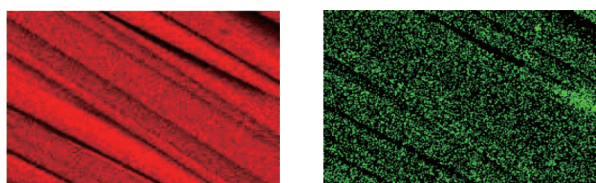
2.1 反应前碳纤维刷阴极表征

反应前碳纤维刷阴极的表征结果如图1所示。



a. SEM照片

b. EDS能谱图



c. C元素分布 mapping图

d. O元素分布 mapping图

图1 反应前碳纤维刷特征

Fig.1 Characterization of carbon fiber brush before reaction

由图1可知,碳纤维刷形貌排布均匀,比表面积较大,其总电阻小、电子传递速度快,可能具备良好的电催化活性。其主要组成元素为C、O,占比分别为96.5%和3.5%,且C、O元素分布基本均匀。

2.2 以碳纤维刷为阴极的电-Fenton体系性能

在 H_2O_2 浓度为20 mmol/L、电流为200 mA、pH为3、苯酚浓度为50 mg/L的条件下,分别考察了 H_2O_2 氧化、单独碳纤维刷吸附、单独碳纤维刷阴极电化学氧化和三种不同阴极电化学氧化结合 H_2O_2 对苯酚的降解效果,结果如图2所示。

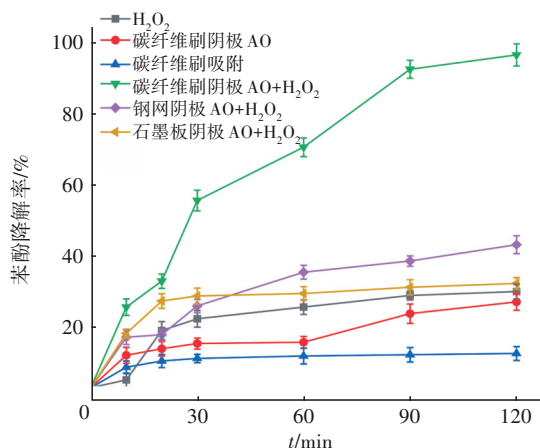


图2 不同反应体系对苯酚的降解效果

Fig.2 Degradation efficiency of phenol by different reaction systems

由图2可知,仅加入 H_2O_2 时,120 min后对苯酚的降解率为27.88%;在仅依靠碳纤维刷吸附作用时,120 min后对苯酚的降解率为9.93%,说明碳纤维刷对苯酚的吸附作用较弱;在仅依靠碳纤维刷电化学作用下,120 min后对苯酚的降解率为24.87%;在以石墨板为电化学阴极投加 H_2O_2 后,120 min时对苯酚的降解率为30.22%;在以钢网为电化学阴极投加 H_2O_2 后,120 min时对苯酚的降解率为41.45%;而在以碳纤维刷为电化学阴极投加 H_2O_2 后,120 min时对苯酚的降解率可以达到96.46%,证明以碳纤维刷作为阴极的电-Fenton体系可实现污

染物的高效降解。这可能是因为阴极碳纤维刷相较于钢网与石墨板具备较大的比表面积及较多的边缘碳结构,提供了更多的 H_2O_2 活化位点^[6],从而完成 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化,实现对苯酚的降解。

2.3 反应条件的影响

当电流为200 mA、pH为3、苯酚浓度为50 mg/L时, H_2O_2 浓度对苯酚降解率的影响见图3。随着 H_2O_2 浓度的升高,苯酚降解率先增大后略有降低。当 H_2O_2 浓度为20 mmol/L时,对苯酚的降解率为96.46%;当 H_2O_2 增至24 mmol/L时,苯酚降解率略有降低,可能是 H_2O_2 过量加入会导致生成氧化能力较低的过氧化羟基自由基($\cdot\text{HO}_2$)^[7],使苯酚降解率降低。因此确定投加 H_2O_2 的最佳浓度为20 mmol/L。

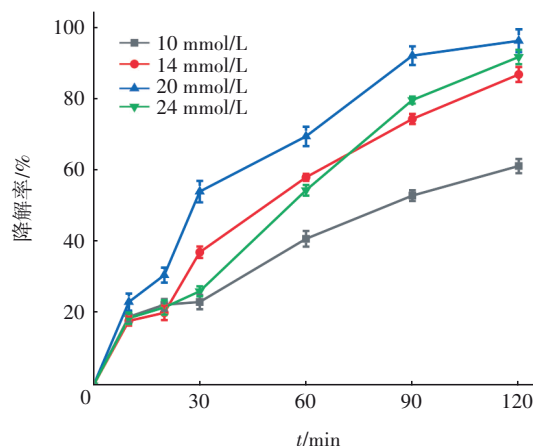
图3 H_2O_2 浓度对苯酚降解效果的影响

Fig.3 Effect of hydrogen peroxide concentration on phenol degradation

当pH为3、 H_2O_2 浓度为20 mmol/L、苯酚浓度为50 mg/L时,电流对苯酚降解率的影响见图4。

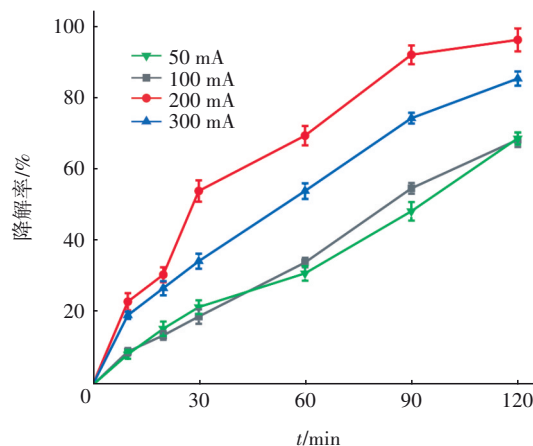


图4 电流对苯酚降解效果的影响

Fig.4 Effect of current on phenol degradation

由图4可知,随着电流的增大,苯酚降解率先增大后降低。当电流为200 mA时,对苯酚的降解率高达96.46%;再增大电流可能会使较多的 H_2O_2 分解成水,从而降低 $\cdot\text{OH}$ 产率,导致苯酚降解率下降。因此,确定最佳电流为200 mA。

当 H_2O_2 浓度为20 mmol/L、电流为200 mA、苯酚浓度为50 mg/L时,pH对苯酚降解率的影响见图5。可知,pH为3时对苯酚的降解率最高,为96.46%;随着pH的增大,苯酚降解率逐渐下降,这可能是由于pH的升高导致体系中 OH^- 浓度增加,抑制了 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化^[8],从而导致苯酚降解率降低。因此,确定最佳pH为3。

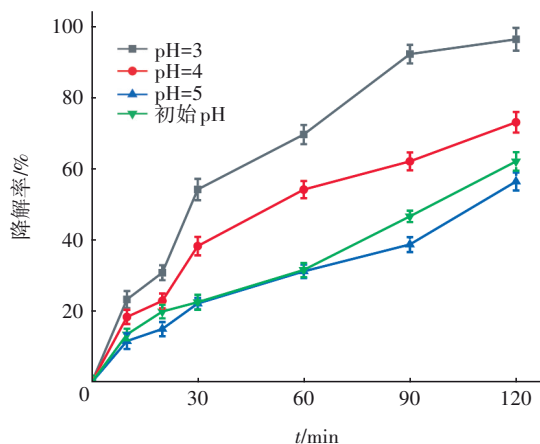


图5 pH对苯酚降解效果的影响

Fig.5 Effect of pH on phenol degradation

2.4 不同pH条件下 H_2O_2 利用率分析

由于pH是影响电-Fenton体系的主要因素,并且苯酚降解率与投加 H_2O_2 的利用程度相关,因此在 H_2O_2 浓度为20 mmol/L、电流为200 mA、苯酚浓度为50 mg/L、反应时间为120 min的条件下,测定不同pH时 H_2O_2 利用率。当pH为3时, H_2O_2 利用率最高,为93.72%;随着pH的升高直至初始pH时,发现 H_2O_2 利用率逐渐降低至46.79%,证明了在最佳苯酚降解条件下对 H_2O_2 的利用率最高。

2.5 碳纤维刷循环使用性能测试

在外加电流为200 mA、pH为3、苯酚浓度为50 mg/L、 H_2O_2 浓度为20 mmol/L的条件下,使用同一碳纤维刷作为阴极循环实验25次,反应时间均为120 min,发现苯酚降解率基本在96.46%附近浮动,最低为91.38%,循环实验25次的苯酚降解率无明显差异。分析原因,可能因多次使用导致碳纤维刷表面附着了某些杂质,从而致使降解率在小范围内波

动。整体来看,碳纤维刷阴极的物理化学性质未发生明显变化,重复利用性较好。

2.6 反应后碳纤维刷阴极表征

反应后碳纤维刷阴极的表征结果如图6所示。可知,反应后碳纤维刷的形貌与反应前相比排布仍比较均匀,变化较小。其组成元素仍为C、O元素,反应后C元素占比为95.5%,O元素占比为4.5%。与反应前相比稍有差别,可能是由于反应后有少量含氧物质附着于碳纤维刷表面。同时还发现,反应后碳纤维刷中C、O元素分布仍较均匀。

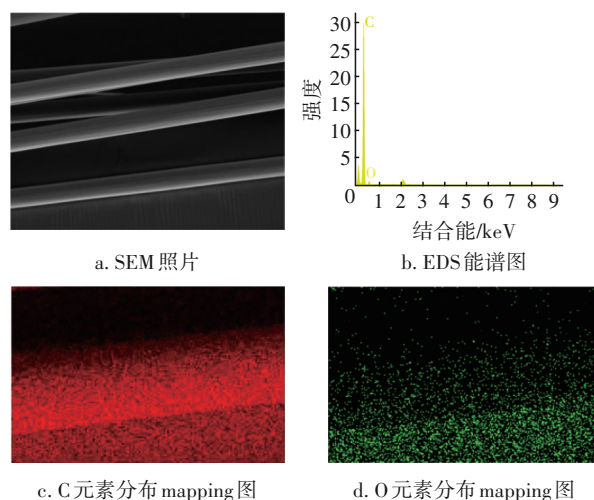


图6 反应后碳纤维刷特征

Fig.6 Characterization of carbon fiber brush after reaction

2.7 ICP-OES分析

将反应后样品进行ICP-OES分析,钛检出量仅为0.003 mg/L,这是由于碳纤维刷钛丝中的钛少量溶出,由于溶出量较少可忽略其影响。

2.8 机理探究

为了鉴定该电-Fenton体系的主要活性物质,采用TBA进行自由基淬灭反应,TBA作为一种强自由基淬灭剂,可与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,生成惰性中间自由基,从而终止自由基链反应。在 H_2O_2 浓度为20 mmol/L、电流为200 mA、pH为3、苯酚浓度为50 mg/L的条件下加入100 mmol/L的TBA,考察其对苯酚降解效果的影响,结果如图7所示。可知,加入TBA后苯酚的降解受到了明显抑制,降解率大幅下降,表明反应体系中起主要降解作用的物质为 $\cdot\text{OH}$ 。推测是由于反应中碳纤维刷边缘的自由电子转移到 H_2O_2 中,从而形成 $\cdot\text{OH}$,而 $\cdot\text{OH}$ 的不断形成可能是由于碳纤维刷有较大的比表面积和较好的导电性,增

大了电子的传递效率,从而有效促进了 H_2O_2 得电子的反应。同时,碳纤维刷的多层结构也为 H_2O_2 提供了更好的扩散条件,提供了较多 H_2O_2 的活化位点。而碳纤维刷可能同时提供较多的碳边缘结构,边缘碳原子的电荷密度较高,能提高阴极较高氧化还原反应的电催化活性,即加快 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化^[9]。

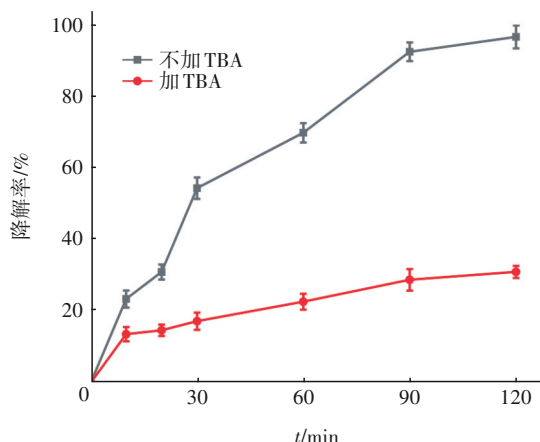


图7 TBA对苯酚降解效果的影响

Fig.7 Effect of TBA on phenol degradation

3 结论

① 以碳纤维刷为阴极的新型电-Fenton体系能有效实现 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化,完成对污染物的降解。 H_2O_2 浓度、电流、pH都是影响该体系降解苯酚效果的重要因素,最佳条件如下: H_2O_2 浓度为20 mmol/L、电流为200 mA、pH为3、苯酚浓度为50 mg/L、反应时间为120 min,在此条件下 H_2O_2 利用率高达93.72%,对苯酚的降解率可达96.46%。

② 与传统催化剂式电-Fenton体系相比,新型电-Fenton体系无需加入催化剂,避免了副产物的产生。循环使用25次后,对苯酚的降解率仍较高,且仅有极少量的钛溶出,说明碳纤维刷阴极性质稳定,重复利用性能较好。

参考文献:

- [1] LEAL T W, LOURENÇO L A, BRANDÃO H D L, *et al.* Low-cost iron-doped catalyst for phenol degradation by heterogeneous Fenton [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 96-103.
- [2] FENG J Y, ZHANG Y G. The oxygen reduction reaction of two electron transfer of nitrogen-doped carbon in the electro-Fenton system [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(38): 16584-16593.
- [3] ZENG H B, ZHANG G, JI Q H, *et al.* pH-independent production of hydroxyl radical from atomic H^* -mediated electrocatalytic H_2O_2 reduction: a green Fenton process without byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(22): 14725-14731.
- [4] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H Q, *et al.* Activated carbons as green and effective catalysts for generation of reactive radicals in degradation of aqueous phenol [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21905.
- [5] 曹天轶. 氮掺杂多孔碳电极的制备及电芬顿法去除水体中难降解有机污染物的研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
CAO Tianyi. Preparation of Nitrogen-doped Porous Carbon Cathode and Their Application for Refractory Organic Pollutants Treatment by Electro-Fenton [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2020 (in Chinese).
- [6] 苗菲. TiO_2 /石墨复合材料电催化氧还原机理研究及类电芬顿应用 [D]. 济南: 山东大学, 2020.
MIAO Fei. The Research of Mechanism of Electrocatalytic Oxygen Reduction of TiO_2 /Graphite Composite and Its Application in Electro-Fenton-like System [D]. Jinan: Shandong University, 2020 (in Chinese).
- [7] JI X X, WANG H F, HAN P J. First principles study of Fenton reaction catalyzed by FeOCl : reaction mechanism and location of active site [J]. *Rare Metals*, 2019, 38(8): 783-792.
- [8] 王柯阳, 丁家琪, 李子跃, 等. 铁酸铋催化类芬顿及光芬顿体系降解诺氟沙星 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(9): 48-52.
WANG Keyang, DING Jiaqi, LI Ziyue, *et al.* Degradation of norfloxacin by Fenton-like and photo-Fenton processes catalyzed by BiFeO_3 [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(9): 48-52 (in Chinese).
- [9] LI Y H, TONG Y X, PENG F. Metal-free carbocatalysis for electrochemical oxygen reduction reaction: activity origin and mechanism [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 48: 308-321.

作者简介: 马文成(1980-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 副教授, 博导, 主要从事污水处理及资源化教学与科研工作。

E-mail: damahit@163.com

收稿日期: 2021-02-20

修回日期: 2021-04-08

(编辑: 任莹莹)