



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001018

中图分类号 X703

文献标识码 A

包国峰, 蔡旺锋, 王燕. 以铁/活性炭为催化剂的非均相电-Fenton 技术对水中苯酚的去除[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3280-3289.

BAO Guofeng, CAI Wangfeng, WANG Yan. Removal of phenol by heterogeneous electro-Fenton with iron/active carbon catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3280-3289.

以铁/活性炭为催化剂的非均相电-Fenton 技术对水中苯酚的去除

包国峰, 蔡旺锋, 王燕*

天津大学化工学院, 天津 300350

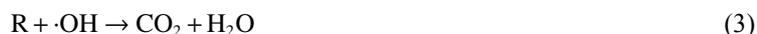
第一作者: 包国峰(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: gfbao@tju.edu.cn

*通信作者: 王燕(1972—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 环境电化学。E-mail: zhuwangyan@tju.edu.cn

摘要 以铁/活性炭(Fe/AC)作为催化剂, 研究了非均相电-Fenton 技术对水中苯酚的去除性能。采用等体积浸渍法制备了 Fe/AC, 利用 BET、ICP-OES 和 XPS 等分析方法对 Fe/AC 进行了表征。结果表明: 3.94% 的铁已成功负载在活性炭上; 在催化剂用量为 $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和电解液初始 pH 为 5 的条件下, 在反应 90 min 后, 苯酚和总有机碳(TOC)的去除率分别达到了 95.94% 和 64.51%。此外, 经过 8 次连续运行实验后, Fe/AC 仍表现出优异的催化性能和低铁渗出率, 这说明其具有良好的稳定性和可重复使用性。对使用 Fe/AC 催化剂的非均相电-Fenton 技术去除水中苯酚的过程机理进行了讨论, 提出了阴极原位生成 H_2O_2 、Fe/AC 吸附苯酚并催化 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$ 进而氧化苯酚的机理。以上结果表明, 使用 Fe/AC 作为催化剂的非均相电-Fenton 技术在实际废水处理领域具有较好的应用前景。

关键词 Fe/AC; 非均相催化剂; 电-Fenton; 苯酚

苯酚是一种典型且不易降解的有机污染物, 广泛用作合成色素、农药和杀虫剂的中间体^[1], 近年来引起了公众的极大关注。许多技术, 如物理吸附^[2]、生物降解^[3]和化学氧化^[4]等, 已被用于去除苯酚和酚类有污染物。虽然这些方法具有可行性, 但它们也存在一些缺点, 如成本高、降解不彻底、生成比原始污染物更具毒性的副产物等。因此, 需要开发一些可有效处理难降解污染物的技术。其中, 基于 Fenton 反应的电化学高级氧化技术(电-Fenton 技术, EF)被认为是一种高效且环保的降解方法^[5], 其可直接在阴极还原 O_2 生成 H_2O_2 ^[6], 避免了 H_2O_2 的运输和储存^[7], 而后加入 Fe^{2+} 催化生成的 H_2O_2 进一步分解为 $\cdot\text{OH}$, 有机物(R)最终被 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解^[8]。



但传统电-Fenton 技术的一些缺点限制了其被广泛应用, 如严格的 pH 范围(3~4)^[9]、铁泥的产

收稿日期: 2020-01-05; 录用日期: 2020-05-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41907168)

生、 Fe^{2+} 的再生效率低以及催化剂不能循环使用等^[10]。使用非均相电-Fenton 催化剂^[11]则能克服这些缺点，一方面，其可以拓宽降解有机污染物的 pH 范围，使其在接近中性的环境中进行^[12]；另一方面，非均相电-Fenton 催化剂将活性组分(主要是 Fe)直接负载于催化剂载体上，可以减少铁泥的形成，重复利用性好。因为活性炭具有来源广泛、孔隙率高和比表面积大等特点，故其被视为负载催化剂的理想载体^[13]。另外，已有研究^[14]表明，电-Fenton 技术中污染物的降解效率与阴极 H_2O_2 的生成量有着密切联系，因此，阴极材料的选择至关重要，具有导电性能好、多孔性和稳定性好等特点的阴极材料更有利于阴极 H_2O_2 的生成。

本研究利用非均相电-Fenton 技术去除水中的苯酚。首先，利用等体积浸渍法将铁负载在活性炭上，制备了非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC；然后，以具有良好导电性和较大 3D 活性表面的石墨毡作为阴极材料，构建非均相电-Fenton 反应器，考察了该技术对水中苯酚的去除效果，探讨了催化剂用量、电流密度和电解液的初始 pH 对苯酚去除率的影响，通过循环实验，测定 Fe/AC 的催化性能和铁渗出量，进而考察了催化剂的稳定性和可重复使用性，并进一步研究了该去除过程的作用机理，以期为非均相电-Fenton 技术处理实际废水提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验药品与材料

活性炭 AC(卡尔冈碳素，粒径为 0.5~1 mm)；石墨毡 GF(北京晶龙特碳石墨厂)；九水合硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (元立化工，AR)；苯酚(阿拉丁，AR)；硫酸 H_2SO_4 (元立化工，AR)；氢氧化钠 NaOH(元立化工，AR)；甲醇(元立化工，HPLC)。实验室用水为去离子水。

1.2 Fe/AC 催化剂的制备

使用硝酸铁水溶液对 AC 采用等体积浸渍法制备非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC^[15]。首先，用去离子水洗涤 AC 3 次，并在 105 °C 下烘干 8 h；然后，将 6 g AC 置于自封袋中，加入 3.3 mL $0.52 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液，立即将自封袋封口，摇晃使其浸渍均匀，于室温放置 2 h 后，在 60 °C 干燥 12 h；最后，在 200 °C 马弗炉中热处理 4 h，制备得到 Fe/AC 催化剂。

1.3 实验方法与设备

在体积为 200 mL 的非均相电-Fenton 反应器中进行苯酚去除实验，反应器结构示意图如图 1 所示。阴极为石墨毡电极^[16](5 cm×3 cm)，相同尺寸的钛网用作阳极。电极垂直放置，电极间距为 2 cm。将苯酚溶解在含有 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 的去离子水中制备含有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚的电解液。向阴极底部附近鼓入 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 空气，通电并在阴极上直接还原 O_2 产生 H_2O_2 。电流由直流电源 (Itech Electronics-IT 6800A) 提供。在常规操作中，将一定量的 Fe/AC 催化剂分散到 150 mL 电解液中，该电解液的初始 pH 由 H_2SO_4 或 NaOH 调节。另外，通过磁力搅拌 ($540 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 确保电解液的浓度均匀。在特定的时间取样，并用 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后进行分析。

分别考察了催化剂用量、电流密度和电解液的初始 pH 对非均相电-Fenton 技术去除水中苯酚的影响。非均相电-Fenton 催化剂的稳定性和可重复使用性是评估催化剂性能的重要指标，在本研究中进行连续运行实验以评估 Fe/AC 催化剂的循环性能。

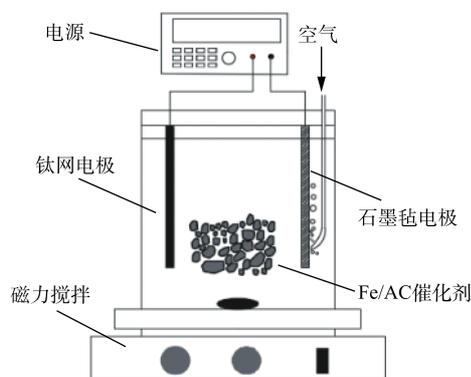


图 1 非均相电-Fenton 反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of heterogeneous electro-Fenton reactor

1.4 分析方法

利用比表面积及孔径分析仪 (Quantachrome Autosorb-iQ2, 康塔公司, 美国) 和汞孔隙率法测定材料的比表面积和孔体积。分别利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES, Varian-VISTA-MPX, 瓦里安公司, 美国) 和 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250XI, 赛默飞世尔科技公司, 美国) 对催化剂中总铁含量和 Fe 的种类等进行分析。

苯酚去除率 α 通过式 (4) 进行计算。

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_0 为苯酚的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为反应过程中某一时刻的苯酚浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

利用紫外分光光度计 (UV-Vis, 岛津公司, 日本), 采用草酸钛钾法测定样品中 H_2O_2 的浓度, 检测波长为 400 nm。阴极生成 H_2O_2 的电流效率 β [16] 由式 (5) 进行计算。

$$\beta = \frac{nFC_{\text{H}_2\text{O}_2}V}{\int_0^t Idt} \times 100\% \quad (5)$$

式中: n 为将氧气还原成 H_2O_2 所转移的电子数; F 为法拉第常数, 取值 $96486 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为生成 H_2O_2 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; I 为电流, A; t 为时间, s。

利用高效液相色谱仪 (HPLC, 岛津公司, 日本) 测定样品中的苯酚浓度。色谱条件为: Shim-pack GIST C18 分析柱 ($5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}$), 色谱柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 流动相为甲醇和水 (70:30, 体积比), 流速 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测波长 222 nm。利用总有机碳分析仪 (TOC-5000, 岛津公司, 日本) 测试样品的 TOC 值。采用邻菲咯啉法, 利用紫外分光光度计, 在波长 510 nm 处测定样品中铁的浓度 [17]。

2 结果与讨论

2.1 Fe/AC 催化剂的表征

利用 ICP-OES 分析测定了 Fe/AC 中铁负载量, 结果为 3.94%, 基本达到铁的理论负载量。对 AC 载体和 Fe/AC 催化剂的比表面积和孔体积进行了表征, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 硝酸铁溶液的浸渍导致了活性炭比表面积和孔体积的减小, 这可能是由于 Fe 进入了 AC 的孔道中所致。

为了确定 Fe/AC 催化剂中 Fe 的价态和存在形式, 使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Fe/AC 进行表征, 如图 2 所示。根据 XPS 光谱图, 观察到 Fe(III) 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ 峰分别位于结合能 711.0 eV 和 724.6 eV 处, 面积比为 1:0.5, 除此之外, 在结合能为 717.0 eV 处存在 Fe(III) 的卫星峰, 因此, 推测 Fe/AC 催化剂中铁的价态主要为三价, 即 Fe 基本上以 Fe_2O_3 的形式存在。

2.2 非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 对苯酚的去除效果

为了测试非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 对

表 1 AC 载体和 Fe/AC 催化剂的多孔结构和 Fe 负载量
Table 1 Porous structures and Fe loadings of the AC and Fe/AC catalyst

材料	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Fe 负载量/%
AC	926.95	0.62	—
Fe/AC	722.53	0.57	3.94

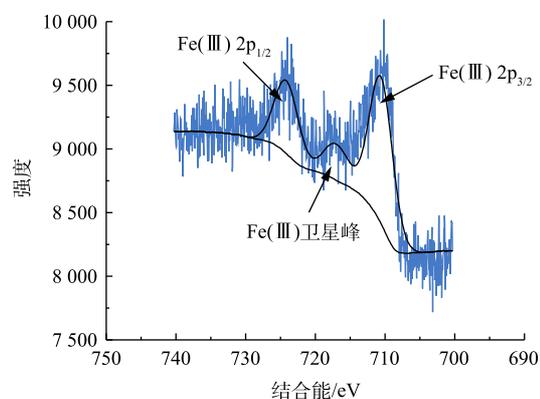


图 2 Fe/AC 的 Fe2p 谱区的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of Fe2p spectral region of the Fe/AC

水中苯酚的去除效果并区分吸附和催化氧化的影响, 在电流密度 $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和电解液初始 $\text{pH}=5$ 的条件下, 分别进行了 AC 吸附 (AC-AD)、Fe/AC 吸附 (Fe/AC-AD)、以 AC 为非均相电-类 Fenton 催化剂 (AC-EF)、以 Fe/AC 为非均相电-Fenton 催化剂 (Fe/AC-EF) 和不加催化剂仅通电 (单独- H_2O_2) 5 种实验条件下去除水中苯酚的实验, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 对未浸渍 Fe 的 AC 来说, 在通电和不通电的条件下, 苯酚的去除率基本相同。这表明苯酚的去除基本上是通过吸附实现的, AC 的催化氧化作用几乎可以忽略不计。对于在不加催化剂仅通电的过程, 在反应 90 min 后, 水中苯酚的去除率为 11.37%, 远低于其他几种情况。这是因为在该过程中未加入催化剂, 无吸附作用, 且不能将阴极生成的 H_2O_2 催化分解为 $\cdot\text{OH}$, 而 H_2O_2 的氧化还原电位 ($E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-)=0.88 \text{ V}(\text{SHE})$) 低于 $\cdot\text{OH}$ ($E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.80 \text{ V}(\text{SHE})$), 故不能实现苯酚的有效去除。利用 Fe/AC 进行反应, 当不通电时, 其对苯酚的去除率稍低于 AC 吸附的去除率。这说明在这个去除过程中仍是吸附起主要作用, 但由于 Fe/AC 的比表面积低于未负载 Fe 的 AC, 从而造成前者吸附去除率更低。当通电时的 90 min 后, 苯酚的去除率达到了 95.94%, 这归因于 Fe/AC 催化氧化和吸附的共同作用。因此, 非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 可实现对水中苯酚的有效去除。

2.3 苯酚去除率的影响因素分析

1) 催化剂用量的影响。在电流密度为 $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和电解液初始 pH 为 5 的条件下, 研究了 Fe/AC 用量对苯酚去除的影响, 结果如图 4 所示。随着 Fe/AC 用量的增加, 苯酚的去除率有所升高。但当催化剂用量从 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 苯酚的去除率几乎没有发生变化。这说明当催化剂用量为 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 催化剂上进行反应的活性位点已经足够, 所以不能通过增加催化剂用量来提高反应速率。同时, 过量催化剂的使用反而可能会导致消耗 $\cdot\text{OH}$ 的副反应 (式 (6)) 的发生^[18]。除此之外, 由图 4(b) 可知, 电解液中铁的渗出量随催化剂用量的增加而增加。因此, 选择 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂用量用于后续实验。

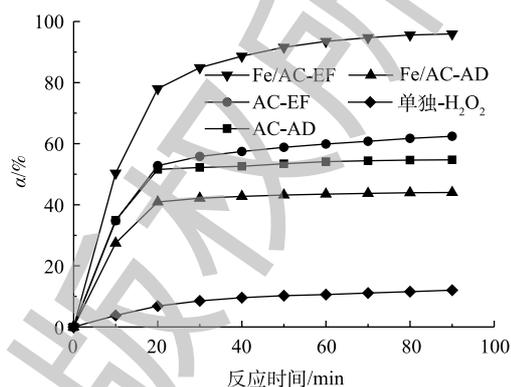
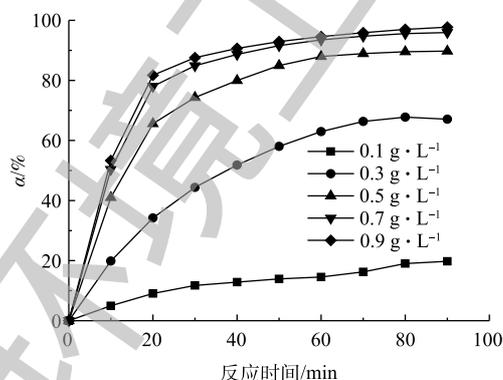
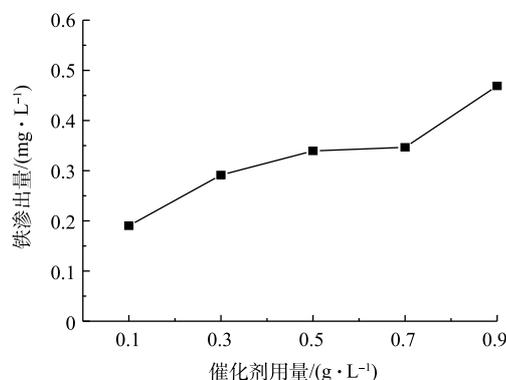


图 3 AC-AD、AC-EF、Fe/AC-AD、Fe/AC-EF 和单独- H_2O_2 5 种实验条件下水中苯酚的去除率

Fig. 3 Phenol removal under 5 kinds of experimental conditions of AC-AD, AC-EF, Fe/AC-AD, Fe/AC-EF and sole- H_2O_2



(a) 催化剂用量对苯酚去除的影响



(b) 催化剂用量对铁渗出量的影响

图 4 催化剂用量对非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 去除苯酚的影响

Fig. 4 Effect of catalyst dosage on phenol removal by heterogeneous electro-Fenton with Fe/AC catalyst



2) 电流密度的影响。在催化剂用量为 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和电解液初始 pH 为 5 的条件下, 考察了电流密度对苯酚去除的影响, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 在电流密度为 $3 \sim 9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 苯酚去除率随电流密度的增加而升高, 但当电流密度从 $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 苯酚的去除率没有继续增加, 反而有所下降。这是由于电流密度影响 H_2O_2 的生成量所致, 在不加催化剂且仅通电的条件下, 测定 H_2O_2 浓度随时间的变化情况, 结果如图 5(b) 所示。当电流密度为 $3 \sim 9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电流密度的增加使 H_2O_2 生成量升高; 而当电流密度大于 $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 阴极 H_2O_2 的生成量不再明显增加, 反而有所下降, 这可能是由于电流密度过大所引起的如式 (7)~式 (9) 所示副反应的发生^[19-20], 造成 H_2O_2 生成量下降, 从而降低了非均相电-Fenton 技术去除苯酚的效率。通过式 (5) 计算电流密度随时间的变化, 结果如图 5(c) 所示。在反应 90 min 后, 在电流密度为 3、6、9 和 $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电流效率分别为 25%、17%、14% 和 10%。综上所述, 当电流密度 ($3 \sim 6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 较低时, 虽然体系有较高的电流效率, 但 H_2O_2 生成量不高, 苯酚的去除率也较低; 当电流密度 ($12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 过高时, H_2O_2 生成量和苯酚去除率较高, 而电流效率却很低, 因此, 可选择 $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 作为最佳电流密度。

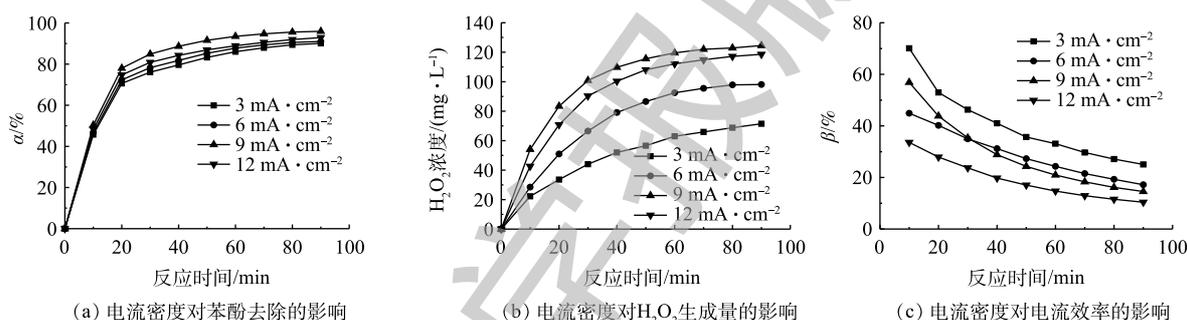


图 5 电流密度对非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 去除水中苯酚的影响

Fig. 5 Effect of current density on phenol removal by heterogeneous electro-Fenton with Fe/AC catalyst



3) 电解液初始 pH 的影响。在催化剂用量为 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和电流密度为 $9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 考察了电解液初始 pH 对非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 去除水中苯酚的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在电解液初始 pH 为 2、3 和 5 时, 苯酚去除率可分别达到 71.98%、97.92% 和 95.94%, 在 pH 为 3 时, 苯酚去除率达到最高, 与已有报道结果^[21]一致。这是因为酸性条件有利于电-Fenton 反应的进行和 H_2O_2 的生成, 在 Fe/AC 作用下可以催化生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 从而实现苯酚的有效降解。在中性 (pH 为 7) 和碱性 (pH 为 9) 条件下, 反应 90 min 后, 苯酚的去除率仅为 50.02% 和 47.02%, 其效果略高于 Fe/AC 对苯酚吸附的效果。

为了进一步验证电解液初始 pH 对苯酚去除率可能是由于影响到系统中 H_2O_2 的生成量所致, 实验考察了不加催化剂仅通电的条件下, 不同电解液初始 pH 时 H_2O_2 的生成量和电流效率, 结果如图 6(b) 和图 6(c) 所示。由图 6(b) 可以看出, 当电解液初始 pH 为 3 和 5 时, 酸性增强, H_2O_2 的生成量升高; pH 由 3 变为 2 时, 由于酸性过强, 造成了 H_2O_2 生成量下降。这可能由于在过强的酸性条件下, H_2O_2 会捕获质子形成 H_3O_2^+ , 后者非常稳定, 其反应如式 (10) 所示。此外, 过量 H^+ 也可以

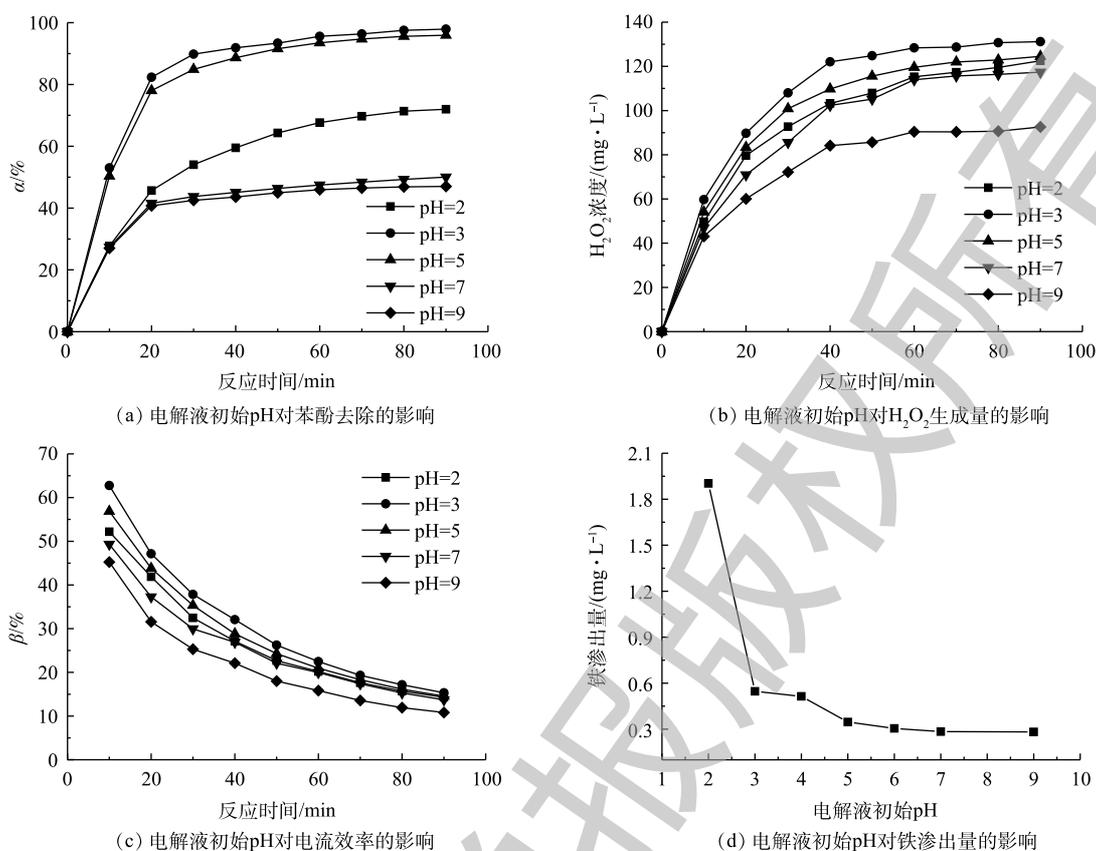
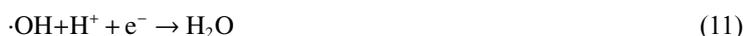


图 6 电解液初始 pH 对非均相电-Fenton 催化剂 Fe/AC 去除水中苯酚的影响

Fig. 6 Effect of initial electrolyte pH on phenol removal by heterogeneous electro-Fenton with Fe/AC catalyst

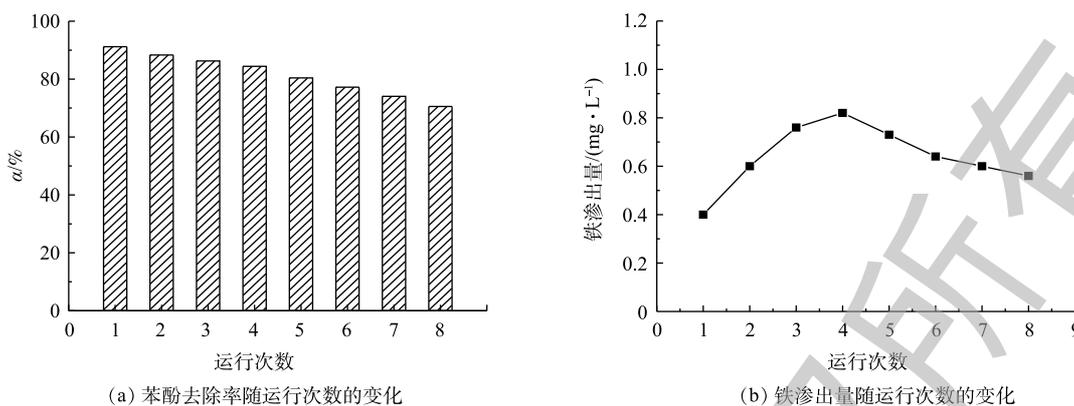
与·OH结合并终止反应(式(11)),反应会不利于H₂O₂的生成^[22]。在碱性条件下,H⁺与OH⁻反应生成水,因此,在碱性条件下,H₂O₂的生成量较低。可以看出,电解液初始pH也影响阴极上H₂O₂的生成。图6(c)比较了不同pH条件下的电流效率,在pH分别为3和5的条件下,电-Fenton系统均有较高的电流效率。



本研究考虑了电解液初始pH对Fe/AC催化剂的稳定性影响,结果如图6(d)所示。电解液初始pH越小,Fe/AC催化剂的铁渗出量越大。虽然酸性条件有利于苯酚的去除,但具有更高的铁渗出量。综合苯酚去除率、电流效率和铁渗出量,并考虑实际生产情况,选择pH=5作为最佳电解液初始pH。

2.4 Fe/AC 催化剂的循环性能

在催化剂用量0.7 g·L⁻¹、电流密度9 mA·cm⁻²和电解液初始pH=5的条件下,连续进行了8次苯酚去除实验,结果如图7所示。由图7可知,随着运行次数的增加,非均相电-Fenton催化剂Fe/AC去除苯酚的效率呈现下降趋势,苯酚的去除率从91.18%降低至70.55%,主要是由于Fe/AC催化剂中铁的渗出、活性位点被覆盖和孔堵塞等所造成的。经过8次连续运行实验后,浸出铁的总量约占总铁量的18%。因此,非均相电-Fenton催化剂Fe/AC具有良好的稳定性和可重复使用性。



(a) 苯酚去除率随运行次数的变化

(b) 铁渗出量随运行次数的变化

图7 Fe/AC非均相电-Fenton催化剂的循环性能

Fig. 7 Recycling performance of heterogeneous electro-Fenton catalyst Fe/AC

2.5 苯酚去除机理的分析

为了确定非均相电-Fenton过程中苯酚的矿化效果,测试了Fe/AC-EF过程的TOC去除率,并与Fe/AC吸附过程进行了比较,结果如图8所示。在Fe/AC-AD过程中,苯酚未被氧化降解,反应90 min后的TOC去除率为42.13%,这是通过Fe/AC的吸附作用实现的。在Fe/AC-EF过程中,反应90 min后的TOC去除率为64.51%,这归因于电-Fenton反应对苯酚的氧化作用和Fe/AC的吸附作用。使用甲醇对反应后的Fe/AC进行洗涤后,再检测脱附的物质,几乎检测不到残余的苯酚,这表明吸附在催化剂上的苯酚已被氧化降解。为了获知苯酚的降解中间产物,对反应90 min后的电解液进行了HPLC检测,将所得到的色谱图与可能存在的芳香类物质和短链酸的液相色谱图进行了比较^[23-24],经过对比物质的停留时间,发现反应后的电解液中可能存在苯醌、对苯二酚、马来酸、乙酸和甲酸等中间产物。

在反应前,将·OH淬灭剂——叔丁醇^[25]添加到溶液中,测定非均相电-Fenton过程中苯酚的去除率,从而确定反应过程中·OH的存在,结果如图9所示。由图9可知,随着叔丁醇浓度从0 mg·L⁻¹增加到750 mg·L⁻¹,反应90 min后苯酚的去除率从95.94%降低至66.82%,这说明Fe/AC可催化H₂O₂分解产生·OH,其为降解苯酚的主要自由基。

在反应过程中,Fe/AC会向电解液中渗出铁,这可能会导致均相电-Fenton反应的发生,故本研究考察了催化剂渗出的铁引发的均相电-Fenton反应对于苯酚去除的贡献。首先,将0.7 g·L⁻¹的Fe/AC加入到150 mL含有0.05 mol·L⁻¹ Na₂SO₄的溶液中,鼓入0.1 L·min⁻¹空气,在540 r·min⁻¹的转速下搅拌90 min;然后,过滤

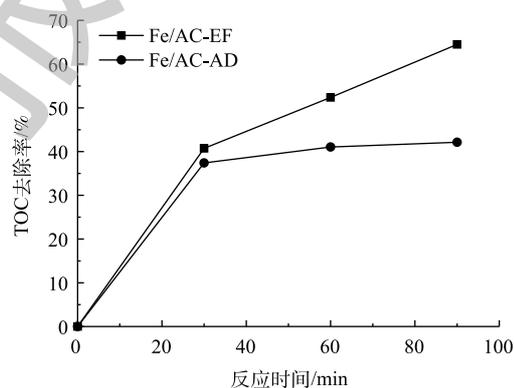


图8 Fe/AC-EF和Fe/AC-AD的TOC去除率

Fig. 8 TOC removal efficiency by Fe/AC-EF and Fe/AC-AD

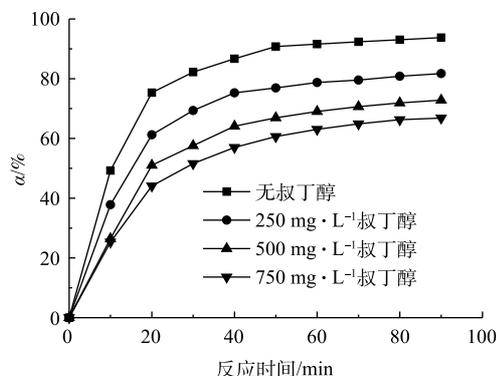


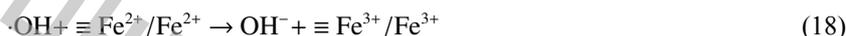
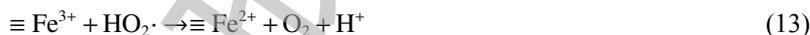
图9 叔丁醇加入对去除苯酚的影响

Fig. 9 Effect of addition of tert-butanol on removal efficiency of phenol

除去 Fe/AC，得到含有渗出铁的溶液；最后，向溶液中加入 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚并通电反应 90 min。结果表明，渗出的铁引发的均相电-Fenton 过程仅能实现 6.58% 的苯酚去除率。因此，非均相电-Fenton 反应在苯酚降解过程中占据主导地位。

根据上面的研究结果，提出了以 Fe/AC 为催化剂的非均相电-Fenton 技术去除水中苯酚的可能反应机理(图 10)。在通电条件下，石墨毡阴极经过 2 个电子氧还原反应生成 H_2O_2 。据相关研究 [26-27] 可知， $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 与 H_2O_2 (式 (12)) 和 $\text{HO}_2\cdot$ (式 (13)) 的反应生成 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ ，其中 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 和 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 代表催化剂表面上的 Fe(III) 和 Fe(II) 活性位点，生成的 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 可与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式 (14))。溶解的 Fe^{3+} 是从催化剂中渗出而分散在

电解液中的，并通过相关反应(式 (15)~式 (17)) 分解 H_2O_2 ，生成 $\cdot\text{OH}$ 。此外，还有可能发生不利于氧化过程的竞争性反应，反应如式 (18)~式 (22) 所示。由于 Fe/AC 的吸附作用，苯酚主要吸附在催化剂表面，进而被生成的 $\cdot\text{OH}$ 分解(式 (23))，少量苯酚的分解在电解液中进行。



3 结论

1) 在催化剂用量为 $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和电解液初始 pH 为 5 的条件下，经 Fe/AC 非均相电-Fenton 反应 90 min 后，苯酚去除率和 TOC 去除率可分别达到 95.94% 和 64.51%。

2) 在非均相电-Fenton 反应过程中，苯酚的高效去除归因于吸附和催化氧化共同作用的结果。

3) 8 次连续去除实验结果说明 Fe/AC 具有良好的循环性能。

4) 在该催化反应中， $\cdot\text{OH}$ 是降解苯酚的主要自由基。

参考文献

- [1] DABROWSKI A, PODKOSCIELNY P, HUBICKI Z, et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(8): 1049-1070.

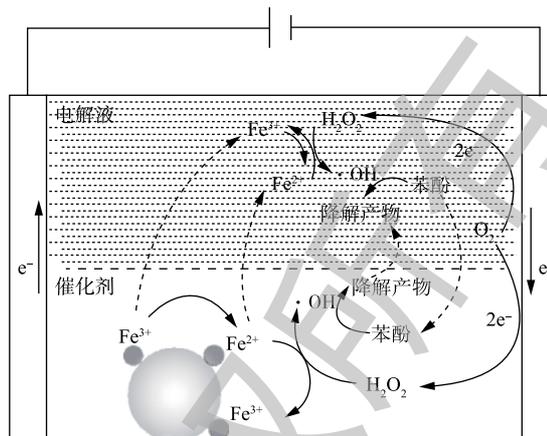


图 10 Fe/AC 非均相电 Fenton 去除苯酚的过程示意图
Fig. 10 Schematic diagram of phenol removal process by Fe/AC heterogeneous electro-Fenton

- [2] KO C H, FAN C, CHIANG P N, et al. P-nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 275-282.
- [3] AMOR L, EIROA M, KENNES C, et al. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process[J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 2915-2920.
- [4] MIJANGOS F, VARONA F, VILLOTA N. Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5538-5543.
- [5] HE H, ZHOU Z. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(21): 2100-2131.
- [6] ZHOU M H, TAN Q Q, WANG Q, et al. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215: 287-293.
- [7] BRILLAS E, SIRE S, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction Chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [8] SIRE S, BRILLAS E, OTURAN M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(14): 8336-8367.
- [9] JIANG H, SUN Y B, FENG J W, et al. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of azo dye methyl orange catalyzed by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Water Science & Technology*, 2016, 74(5): 1116-1126.
- [10] LACASA E, CANIZARES P, WALSH F C, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using an Fe²⁺ catalyst and in-situ H₂O₂ generated at gas diffusion cathodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 308: 45-53.
- [11] SANCHEZ C M, EXPOSITO E, CASADO J, et al. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(1): 19-24.
- [12] NOGUEIRAS V P, ROSALES E, PAZOS M, et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 399-416.
- [13] NAVALON S, DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, et al. Heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon and related materials[J]. *Chemosphere*, 2011, 4(12): 1712-1730.
- [14] ZHOU W, GAO J H, KOU K K, et al. Highly efficient H₂O₂ electrogeneration from O₂ reduction by pulsed current: Facilitated release of H₂O₂ from porous cathode to bulk[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 83: 59-63.
- [15] ZAZO J A, CASAS J A, MOHEDANO A F, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(3/4): 261-268.
- [16] YU F K, ZHOU M H, YU X M. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 182-189.
- [17] AMONETTE J E, TEMPLETON J C. Improvements to the quantitative assay of nonrefractory minerals for Fe(II) and total Fe using 1,10-phenanthroline[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46(1): 51-62.
- [18] OZCAN A, OZCAN A A, DEMIRCI Y, et al. Preparation of Fe₂O₃ modified kaolin and application in heterogeneous electro-catalytic oxidation of enoxacin[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 361-371.
- [19] ZHANG Y Q, ZUO S J, ZHOU M H, et al. Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ regenerative active carbon felt adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 685-692.

- [20] PEREZ J F, SAEZ C, LLANOS J, et al. Improving the efficiency of carbon cloth for the electrogeneration of H_2O_2 : Role of polytetrafluoroethylene and carbon black loading[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 12588-12595.
- [21] ZHANG B G, HOU Y P, YU Z B, et al. Three-dimensional electro-Fenton degradation of rhodamine B with efficient Fe-Cu/kaolin particle electrodes: Electrodes optimization, kinetics, influencing factors and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 60-68.
- [22] TIAN J N, ZHAO J X, AYOBAMI M O, et al. Effective degradation of rhodamine B by electro-Fenton process, using ferromagnetic nanoparticles loaded on modified graphite felt electrode as reusable catalyst: In neutral pH condition and without external aeration[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 15471-15482.
- [23] ZHANG S X, ZHAO X L, NIU H Y, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167: 560-566.
- [24] ZHANG J B, ZHUANG J, GAO L Z, et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1524-1528.
- [25] SUN W Q, SUN Y J, SHAH K J, et al. Electrochemical degradation of oxytetracycline by Ti-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 threedimensional electrodes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 22-31.
- [26] LIN S S, GUROL M D. Catalytic Decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(10): 1417-1428.
- [27] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview[J]. *Desalination*, 2012, 299: 1-15.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Removal of phenol by heterogeneous electro-Fenton with iron/active carbon catalyst

BAO Guofeng, CAI Wangfeng, WANG Yan*

School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China

*Corresponding author, E-mail: zhuwangyan@tju.edu.cn

Abstract The performance of phenol removal by using the heterogeneous electro-Fenton with a Fe/active carbon catalyst was studied. The Fe/AC was prepared through the equal volume impregnation method and was characterized by BET, ICP-OES and XPS. The results demonstrated that the 3.94% Fe had been successfully loaded on the activated carbon. At the catalyst dosage of $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, current density of $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and initial electrolyte pH 5, the removal efficiencies of phenol and total organic carbon (TOC) were 95.94% and 64.51%, respectively after 90 min reaction. After 8 consecutive cycles of experiments, Fe/AC still showed good catalytic performance and low iron leaching ratio, which indicated that Fe/AC exhibited good stability and reusability. A reasonable mechanism had been proposed to interpret the phenol removal process which included production of H_2O_2 at the cathode, phenol adsorption, H_2O_2 catalytic decomposition to $\cdot\text{OH}$ by Fe/AC and oxidation of phenol. Thus, the heterogeneous electro-Fenton using Fe/AC catalyst has great application prospect in the field of actual wastewater treatment.

Keywords Fe/AC; heterogeneous catalyst; electro-Fenton; phenol