



聚苯胺改性石墨毡阴极电 Fenton 降解效能研究

范聪颖, 江 博, 杨宇航, 戴 捷

(长江大学化学与环境工程学院, 湖北荆州 434000)

[摘要] 电 Fenton 是电化学与 Fenton 技术相结合的一种高级氧化技术, 具有铁泥产量少、无需投加 H_2O_2 等优点。电 Fenton 过程中 O_2 在阴极发生还原反应生成 H_2O_2 , 再与 Fe^{2+} 反应生成强氧化性的 $\cdot OH$, 达到降解污染物的目的。阴极材料对电 Fenton 技术降解效果有一定影响。以硫酸和苯胺为原料, 通过电聚合法改性石墨毡, 研究了改性石墨毡(GF-N)的物理化学性能, 并将其用于电 Fenton 降解印染废水实验。FT-IR、扫描电镜、接触角分析结果表明, GF-N 表面成功负载上聚苯胺, 含氧官能团增加, 比表面积增大, 接触角变小。实验结果表明, GF-N 的吸附性能和产 H_2O_2 性能明显增强, 120 min 时, H_2O_2 质量浓度从 111 mg/L 增加到 158 mg/L, 且稳定性较好。以石墨毡为阴极构建电 Fenton 体系降解印染废水, 120 min 时, GF-N 阴极电 Fenton 体系的 COD、氨氮去除率分别为 56.76% 和 78.32%, 相比未改性体系, COD、氨氮去除率分别增加了 20.47%、33.30%。

[关键词] 聚苯胺; 石墨毡; 电 Fenton; 印染废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0073-05

Study on electro-Fenton degradation efficiency of polyaniline modified graphite felt as cathode

FAN Congying, JIANG Bo, YANG Yuhang, DAI Jie

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434000, China)

Abstract: As an advanced oxidation technology combining electrochemistry and Fenton technology, electro-Fenton technology has the advantages of low iron sludge production and no H_2O_2 injection. In the process of electro-Fenton, oxygen is reduced at the cathode to produce H_2O_2 , which then reacts with Fe^{2+} to produce $\cdot OH$ for degrading pollutants. The cathode material has a certain influence on the degradation effect of electro-Fenton technology. The physical and chemical properties of modified graphite felt (GF-N) were modified by electropolymerization using sulfuric acid and aniline as raw materials, and it was used in the experiment of electro-Fenton degradation of printing and dyeing wastewater. FT-IR, SEM and contact angle analysis results showed that the surface of GF-N was successfully loaded with polyaniline, and the oxygen-containing functional groups, the specific surface area increased, while the contact angle decreased. The experimental results showed that the adsorption and H_2O_2 production performance of GF-N were significantly enhanced. H_2O_2 mass concentration increased from 111 mg/L to 158 mg/L at 120 min with good stability. The electro-Fenton system was constructed by using graphite felt as the cathode to degrade the printing and dyeing wastewater. At 120 min, the COD and ammonia nitrogen removal rates of electro-Fenton system with GF-N as the cathode were 56.76% and 78.32%, respectively, which increased 20.47% and 33.30%, compared with the unmodified system.

Key words: polyaniline; graphite felt; electro-Fenton; printing and dyeing wastewater

在电 Fenton 反应过程中, O_2 在阴极表面可产生活性物质(如 H_2O_2), 通过与 Fe^{2+} 反应生成 $\cdot OH$, 对污染物进行降解。因此, 选择合适的阴极材料有助于

提升电 Fenton 的降解效果。

碳材料具有较高的析氢电位, 经济环保且稳定, 可用作电 Fenton 体系的阴极^[1]。目前常用的阴极碳

材料主要有石墨毡、石墨烯、活性碳纤维、碳纳米管等^[2-3]。其中,石墨毡(GF)具有比表面积大、化学稳定性好、导电性好的特点,常用作电 Fenton 阴极^[4]。但 GF 电催化活性有限,其表面需进行处理,如掺杂过渡金属(Ce、Cu、Fe、Ni等)^[5-7]、杂原子(N、S、F、B)^[8-10]等。聚苯胺是一种导电高分子材料,其独特的类石墨结构有利于向 GF 引入不同结构的氮(如吡啶、吡咯、石墨氮),具有改善石墨毡导电性和催化性的潜在优势^[11]。

笔者通过电聚合法将聚苯胺负载到石墨毡上,并用 KOH 活化,研究改性石墨毡(GF-N)的物理化学性能,以期提高电 Fenton 体系降解印染废水的效果。

1 实验部分

1.1 实验材料

硫酸、苯胺、丙酮、氢氧化钾,均为分析纯。市售石墨毡,基本性能参数为:处理温度 2 200 °C,含碳 99.7%,抗压强度 0.14~0.25 MPa,厚度 3 mm。

印染废水取自荆州市某印染废水处理厂调节池,COD 为 1 600~2 200 mg/L,氨氮为 28~46 mg/L,pH 为 6.0~7.0,电导率为 2 000~2 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$,色度为 800~1 000 倍。

仪器:JK-3200 型超声波清洗器,合肥金克尼机械制造有限公司;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,江苏杰瑞尔电器有限公司;Quanta 20 型场发射扫描电子显微镜,荷兰 FEI 公司;DSA30 型光学接触角测定仪,德国 Dataphysics 公司;6700 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;AY-120 型电子分析天平、UV-254 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;JJ-1 型水浴恒温振荡器,常州国宇仪器制造有限公司;OTF-1200 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;DDS-30A 型电导率仪、pHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;ACO-006 型电磁石增氧泵,深圳市兆信电子仪器有限公司;JS3010D 型直流稳压电源,无锡安耐斯电子科技有限公司;MGS-2200 型电热消解仪,上海金凯德分析仪器有限公司。

1.2 改性方法

预处理:用丙酮对石墨毡进行超声清洗 30 min,去除表面油脂和杂质,再用蒸馏水反复冲洗至中性,在 120 °C 下干燥 12 h,记作 GF-0。

电聚合:以 GF-0 为阳极,石墨板为阴极,苯胺(0.2 mol/L)和硫酸(0.75 mol/L)的混合溶液为电解液,在电流密度为 5 mA/cm² 条件下电聚合反应 1 h,在氮气氛围下于管式炉中煅烧 3 h,煅烧温度 700 °C,记为 GF-P。

KOH 活化:用质量分数为 40% 的 KOH 溶液浸泡上述石墨毡,水浴加热至 60 °C,恒温震荡 2 h,再于氮气氛围下煅烧 3 h,煅烧温度 900 °C,记为 GF-N。

1.3 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要由反应器主体(16 cm×15 cm×5 cm)、阴阳极板(15 cm×15 cm)、曝气机和直流电源等组成。电聚合实验、电 Fenton 降解实验均在此装置中进行。电聚合实验中 GF-0 作阳极,石墨板作阴极;电 Fenton 降解实验中,钛电极作阳极,GF-N 作阴极。

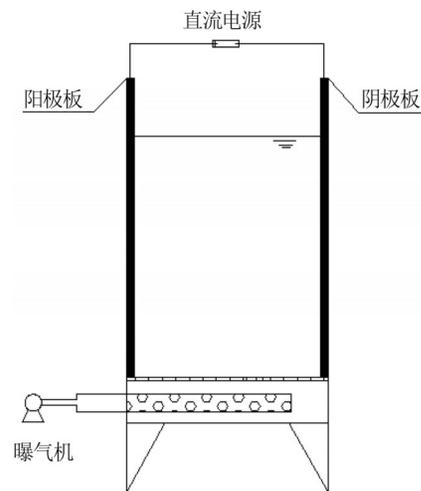


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

1.4 实验方法

吸附实验:将石墨毡(15 cm×15 cm×0.3 cm)放入 800 mL 印染废水中浸泡 120 min。

电催化实验:在装置中放入吸附饱和的电极,加入 800 mL 0.05 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,用 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液调节 pH 至 3.0,打开空气泵和电源,设置曝气量为 1 L/min、电压 15 V,电解 120 min。

电 Fenton 降解实验:在装置中放入吸附饱和的电极,加入 800 mL 印染废水,用 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液调节 pH 至 3.0,加入 10 mmol/L FeSO₄ 溶液,打开空气泵和电源,设置曝气量为 1 L/min、电压 15 V,电解 120 min。

1.5 分析方法

采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007)测定 COD;采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定氨氮;采用钛盐分光光度法测定 H_2O_2 ^[12]。

用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析 GF 表面官能团,用扫描电镜观察 GF 的表面形貌,用光学接触角测定仪测定石墨毡的接触角。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

改性石墨毡的红外谱图如图 2 所示。

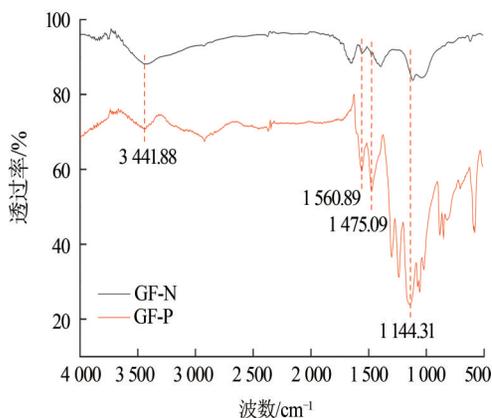


图 2 改性石墨毡的红外谱图

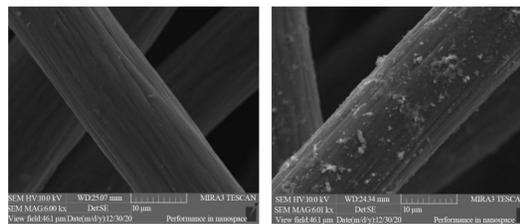
Fig. 2 Infrared spectra of modified graphite felt

图 2 中,GF-P 在 3441.88 cm^{-1} 处的峰为 N—H 伸缩振动峰, 1560.89 cm^{-1} 归属于类醌式伸缩振动峰, 1475.09 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动峰, 1144.31 cm^{-1} 归属于亚胺氮—B—N=Q—(B 为苯环,Q 为醌环), 883.12 cm^{-1} 为芳环上 C—H 面外弯曲振动吸收峰,与聚苯胺的红外谱图基本一致^[13],说明电聚合实验成功将聚苯胺负载于石墨毡表面。N 元素的引入可为石墨毡提供更多电催化反应活性位点,有利于提高电 Fenton 降解有机物的效能^[14]。

GF-N 谱图中亦含有上述特征峰,表明聚苯胺仍负载于 GF-N 表面。同时谱图中增加了 1648.14 、 1396.37 cm^{-1} 2 处特征峰,分别对应 C=O 伸缩振动、—OH 弯曲振动峰,说明经 KOH 活化后石墨毡表面引入 C=O、—OH 含氧官能团,有利于增加石墨毡表面的亲水性。

2.2 扫描电镜与接触角

改性前后石墨毡 GF-0、GF-N 的扫描电镜照片如图 3 所示。



(a)GF-0(6.0 kx) (b)GF-N(6.0 x)

图 3 改性前后石墨毡的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of graphite felt before and after modification

由图 3(a)可见,GF-0 表面光滑平整,有很好的孔隙结构,可为物质扩散提供良好基础。而图 3(b)中,GF-N 表面附着大量疏松结构的物质^[15],增大了石墨毡的比表面积,有利于溶解氧吸附在电极表面并发生还原反应,进而增强 GF 的电催化反应性能。

改性前后石墨毡 GF-0、GF-N 的接触角如图 4 所示。

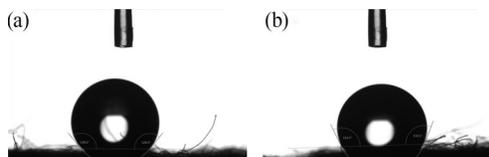


图 4 GF-0(a)和 GF-N(b)的接触角

Fig. 4 Contact angles of GF-0(a) and GF-N(b)

由图 4 可见,GF-0 的接触角为 130° ,表明其为一种疏水性材料;而 GF-N 的接触角为 113° ,与 GF-0 相比接触角减小,说明改性后 GF 的亲水性增强。原因在于:质子酸掺杂的聚苯胺具有亲水性^[16];GF 表面引入含氧官能团后亲水性提升。在电 Fenton 体系中,阴极材料的亲水性越强,越有利于电子、介质在溶液与电极表面的传递,可加快阴极表面还原反应的发生,有利于生成 H_2O_2 ^[17]。故 GF-N 更适于作电 Fenton 体系的电极。

2.3 吸附实验

GF-0、GF-N 的吸附实验结果如图 5 所示。

由图 5 可见,GF-0、GF-N 对印染废水的 COD 去除率分别为 9.73%、20.92%,对氨氮的去除率分别为 16.32%、24.01%。GF-0、GF-N 对废水中的 COD、氨氮均有一定吸附去除能力,且对氨氮的吸附去除能力较强。随着反应时间的延长,COD、氨氮的去除率先快速升高后趋于平缓,其吸附去除效果主要体现在前 90 min,后期去除率基本保持不变,说明反应 120 min 后 GF-0、GF-N 对印染废水的吸附均基本达到饱和状态。

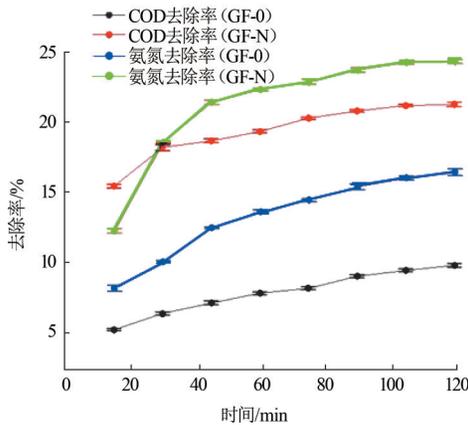


图5 GF-0及GF-N对废水的吸附能力

Fig. 5 Adsorption effect of GF-0 and GF-N on wastewater

GF-N较GF-0的去除能力更强,原因在于:(1)改性石墨毡的亲水性增强,可一定程度上提高吸附性能;(2)改性石墨毡的比表面积增大,吸附能力增强,有利于吸附印染废水。

2.4 产H₂O₂性能及稳定性

用石墨毡进行电催化实验,考察产H₂O₂情况,结果如图6所示。

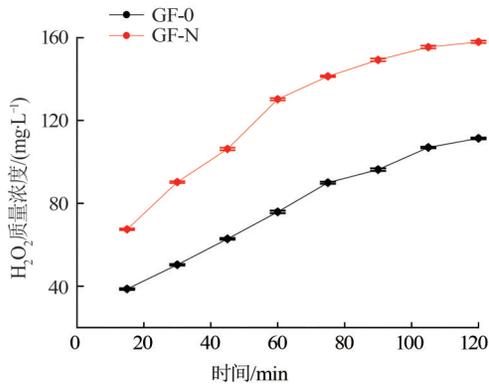


图6 GF-0和GF-N的电催化产H₂O₂性能

Fig. 6 Performance of GF-0 and GF-N in generating H₂O₂ by electrocatalysis

由图6可知,GF-0和GF-N电催化产生的H₂O₂均随反应时间的延长而增加,120 min内H₂O₂浓度增加速率保持在较高水平。反应120 min时,GF-0、GF-N分别产生111、158 mg/L的H₂O₂,说明改性石墨毡的电催化产H₂O₂性能显著提升。改性石墨毡的比表面积增大,亲水性增强、聚苯胺中的N元素掺杂均利于H₂O₂产生。

在电Fenton体系中,阴极产H₂O₂的稳定性直接影响废水降解效率的稳定性。将GF-N电催化实验

重复6次,结果如表1所示。

表1 GF-N电催化产H₂O₂重复实验结果

Fig. 7 Repeated experiment results of GF-N in generating H₂O₂ by electrocatalysis

重复次数/次	1	2	3	4	5	6
H ₂ O ₂ /(mg·L ⁻¹)	158	157	155	152	148	143

由表1可见,随着实验次数的增加,H₂O₂浓度逐渐降低,这是因为GF-N重复使用后表面结构略有破坏。重复实验6次后,120 min时H₂O₂由158 mg/L降至143 mg/L,降幅为9.49%,整体而言GF-N催化产H₂O₂能力较为稳定,可重复利用性较强。

2.5 电Fenton降解效果

分别用GF-0、GF-N作阴极,电Fenton降解印染废水,结果如图7所示。

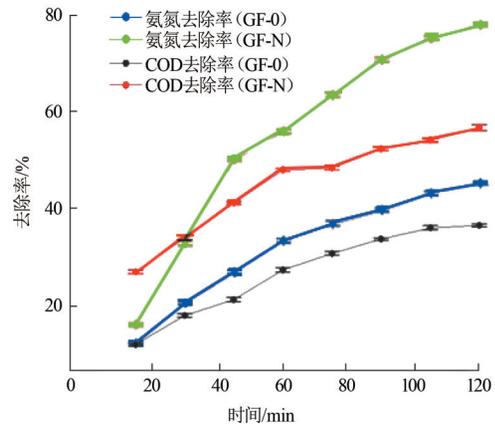


图7 GF-0、GF-N作阴极时电Fenton降解效果

Fig. 7 Electro-Fenton degradation effect of GF-0 and GF-N cathode system

由图7可见,GF-N体系反应45 min时的COD、氨氮的去除率已大于GF-0体系在120 min时的去除率。120 min时,GF-0体系的COD、氨氮去除率仅为36.29%、45.02%,而GF-N体系的COD、氨氮去除率分别为56.76%、78.32%,表明改性石墨毡GF-N作为电Fenton阴极时能快速高效降解印染废水。

3 结论

(1)由FT-IR表征结果可知,以硫酸和苯胺为原料可成功将聚苯胺负载到石墨毡表面,实现石墨毡的N元素掺杂;经KOH活化后,改性石墨毡表面的含氧官能团增加。

(2)与GF-0相比,改性石墨毡GF-N的比表面积增大,亲水性和吸附性能增强,电催化产H₂O₂能力

增强, H_2O_2 由 111 mg/L 增至 158 mg/L, 且 GF-N 的稳定性较好。

(3) 以石墨毡为阴极构建电 Fenton 体系降解印染废水, 120 min 时 GF-N 体系的 COD、氨氮去除率分别为 56.76%、78.32%, GF-0 体系为 36.29%、45.02%, 降解效果显著提升。

参考文献

- [1] 沈晨, 程松, 姜笔存, 等. 非均相电芬顿技术中阴极碳基复合材料的进展[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(4): 25-31.
SHEN Chen, CHENG Song, JIANG Bicun, et al. Development and prospect of cathode composites for heterogeneous electro-Fenton[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(4): 25-31.
- [2] 邓凌峰, 彭辉艳, 覃昱焜, 等. 碳纳米管与石墨烯协同改性天然石墨及其电化学性能[J]. 材料工程, 2017, 45(4): 121-127.
DENG Lingfeng, PENG Huiyan, QIN Yukun, et al. Combination carbon nanotubes with graphene modified natural graphite and its electrochemical performance[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(4): 121-127.
- [3] 陈一萍, 郑煜铭. 电(类)Fenton 阴极材料的研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(1): 11-17.
CHEN Yiping, ZHENG Yuming. Research progress on the electro-Fenton-like cathode materials [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(1): 11-17.
- [4] QI Haiqiang, SUN Xiuping, SUN Zhirong. Porous graphite felt electrode with catalytic defects for enhanced degradation of pollutants by electro-Fenton process[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126270.
- [5] 刘勇, 崔乐乐, 王嘉诚, 等. 过渡金属氧化物修饰石墨毡阴极及电催化氧化性能测试[J]. 无机化学学报, 2016, 32(9): 1552-1558.
LIU Yong, CUI Lele, WANG Jiacheng, et al. Transition metal oxides modified graphite felt and its electrochemical oxidation performance[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(9): 1552-1558.
- [6] LUO Ting, FENG Haopeng, TANG Lin, et al. Efficient degradation of tetracycline by heterogeneous electro-Fenton process using Cu-doped $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$: Mechanism and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122970.
- [7] LIU Xiaocheng, LI Wenqiang, WANG Yiran, et al. Cathode-introduced atomic H^* for $\text{Fe}(\text{II})$ -complex regeneration to effective electro-Fenton process at a natural pH[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 6927-6936.
- [8] PERAZZOLO V, DURANTE C, GENNARO A. Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon cathodes for water treatment[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 782: 264-269.
- [9] HE Wenhui, WANG Ying, JIANG Chunhuan, et al. Structural effects of a carbon matrix in non-precious metal O_2^- reduction electrocatalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(9): 2396-2409.
- [10] DING Jing, DONG Langang, GENG Yuxuan, et al. Modification of graphite felt doped with nitrogen and boron for enhanced removal of dimethyl phthalate in peroxi-coagulation system and mechanisms [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(15): 18810-18821.
- [11] WU Gang, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. Science, 2011, 332(6028): 443-447.
- [12] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. 中国给水排水, 2006, 22(4): 88-91.
JIANG Chengchun, PANG Suyan, MA Jun, et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in Fenton reaction with titanium oxalate [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(4): 88-91.
- [13] 刘天晴, 梁燕萍, 白晓霞, 等. 聚苯胺改性活性炭粒子电极的光电催化性能[J]. 精细化工, 2019, 36(1): 142-148.
LIU Tianqing, LIANG Yanping, BAI Xiaoxia, et al. Photoelectrocatalytic performance of polyaniline modified activated carbon particle electrode [J]. Fine Chemicals, 2019, 36(1): 142-148.
- [14] YU Jinli, LIU Tianfu, LIU Haiyue, et al. Electro-polymerization fabrication of PANI@GF electrode and its energy-effective electrocatalytic performance in electro-Fenton process [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(12): 2079-2085.
- [15] ABUKHADRA M R, RABIA M, SHABAN M, et al. Heulandite/polyaniline hybrid composite for efficient removal of acidic dye from water; kinetic, equilibrium studies and statistical optimization [J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(10): 2501-2511.
- [16] SHAIKH S F, SHAIKH F F M, SHAIKH A V, et al. Electrodeposited more-hydrophilic nano-nest polyaniline electrodes for supercapacitor application [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 149: 109774.
- [17] ZHANG Xingwang, FU Jianliang, ZHANG Yi, et al. A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H_2O_2 in electro-Fenton system [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(1): 116-123.

[作者简介] 范聪颖(1997—), 硕士研究生, 电话: 13677200103, E-mail: 1906449562@qq.com. 通讯作者: 戴捷, 电话 18064225122, E-mail: cjdxdaijie@163.com.

[收稿日期] 2022-03-07(修改稿)