

# F掺杂铜氧化物负载活性炭新型复合催化剂构建三维电极电Fenton体系高效降解邻硝基苯酚

朱家庆, 牙帅胜, 李庆林, 蒋林海, 张洪瑞, 张佳, 黄闻宇\*

广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

收稿日期: 2024年10月3日; 录用日期: 2024年11月2日; 发布日期: 2024年11月12日

## 摘要

本课题制备了一种F掺杂铜氧化物负载活性炭新型复合催化剂, 并以此构建三维电极电Fenton体系。为探究此三维电极电Fenton体系对邻硝基苯酚(2-NP)降解的最佳条件, 本实验对比了活性炭(GAC)、F掺杂铜氧化物负载活性炭复合催化剂(F/CuO<sub>x</sub>-GAC)、未掺杂F的铜氧化物负载活性炭复合催化剂(CuO<sub>x</sub>-GAC)对2-NP降解情况。并以降解效果最优的催化剂为基础, 分别对反应时间、pH值、极板间距、电流密度、电极投加量、电解质浓度、曝气速率这些因素进行了单因素实验。结果表明, 最佳实验条件为2 g催化剂、pH = 4、电极间距为3 cm、电流密度为20 mA/cm<sup>2</sup>、电解质浓度为30 mM、曝气速率为1.25 L/min, 在该条件下反应3 h后体系2-NP去除率为98.12%。其中, 在一定范围内电流密度与2-NP的去除率成正比, 催化剂的量、电极间距在合适时, 电流效率和传质效能达到平衡最高点。此外, 还通过不同体系对比、催化剂表征、自由基猝灭, 初步探明了所构建的三维电极电Fenton体系对2-NP的降解机制, 并进一步验证其高效性。

## 关键词

F掺杂铜氧化物负载活性炭新型复合催化剂, 三维电极电Fenton, 邻硝基苯酚

## Degradation of O-Nitrophenol in a Three-Dimensional Electrode Electro-Fenton System Constructed by F-Doped Copper Oxide-Loaded Activated Carbon Novel Composite Catalyst

Jiaqing Zhu, Shuaisheng Ya, Qinglin Li, Linhai Jiang, Hongrui Zhang, Jia Zhang, Wenyu Huang\*

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

\*通讯作者。

文章引用: 朱家庆, 牙帅胜, 李庆林, 蒋林海, 张洪瑞, 张佳, 黄闻宇. F掺杂铜氧化物负载活性炭新型复合催化剂构建三维电极电Fenton体系高效降解邻硝基苯酚[J]. 材料科学, 2024, 14(11): 1577-1590. DOI: 10.12677/ms.2024.1411171

## Abstract

In this paper, a novel composite catalyst of F-doped copper oxide supported activated carbon was prepared, and a three-dimensional electrode electro-Fenton system was constructed. In order to explore the optimal conditions for the degradation of o-nitrophenol (2-NP) by this three dimensional electrode electro-Fenton system, this experiment compared the degradation of 2-NP by activated carbon (GAC), F-doped copper oxide supported activated carbon composite catalyst (F/CuO<sub>x</sub>-GAC), and undoped copper oxide supported activated carbon composite catalyst (CuO<sub>x</sub>-GAC). Based on the catalyst with the best degradation effect, the single-factor experiments were carried out on the factors of reaction time, pH value, plate spacing, current density, electrode dosage, electrolyte concentration, and aeration rate. The results showed that the optimal experimental conditions were 2 g catalyst, pH = 4, electrode spacing of 3 cm, current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, electrolyte concentration of 30 mM, and aeration rate of 1.25 L/min. Under these conditions, the removal rate of 2-NP in the system was 98.12% after 3 h of reaction. In a certain range, the current density is proportional to the removal rate of 2-NP, and the current efficiency and mass transfer efficiency reach the highest point of balance when the amount of catalyst and electrode spacing are appropriate. In addition, through the comparison of different systems, catalyst characterization, and radical quenching, the degradation mechanism of 2-NP by the constructed three-dimensional electrode electro-Fenton system was preliminarily proved, and its efficiency was further verified.

## Keywords

F/CuO<sub>x</sub>-GAC, Three-Dimensional Electrode Electro-Fenton, O-Nitrophenol

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

电芬顿氧化作为一种能高效去除有机污染物, 无二次污染, 应用前景广阔的技术, 因其具有强氧化能力、操作简便等优点, 在工业废水深度处理领域得到广泛的关注和研究。三维电芬顿体系, 是在传统二维平板电极电芬顿体系的基础上, 填充催化剂负载的碳质粒子电极形成的新体系。催化粒子电极在体系中起到两个主要作用, 一是作为三维电芬顿的非均相催化剂, 二是充当三维电化学体系的粒子电极[1]。相对于传统电芬顿而言, 三维电芬顿拥有更大的比表面积, 且空间利用率、物质的传递速率和传质效果得到大幅提升, 从而使反应速率和对污染物的降解效果得到提高[2]。

三维粒子电极是整个三维体系的核心, 可以提高整个反应系统的传质效果、能耗比。在电极工作时, 阴极表面生成的过氧化氢, 被粒子电极催化活化生成具有强氧化性的羟基自由基, 进而促进有机污染物的降解, 目前, 金属及金属氧化物负载的催化剂被广泛应用于粒子电极上, 而催化剂常用的载体为活性炭[3][4]。铁是目前在 Fenton 催化氧化过程中应用最广泛的活性金属。除铁之外, 还有其他具备类 Fenton 催化活性的金属, 如铜、锰、镍等[5], 金属铜具有 Lewis 酸位点以及较低的环境毒性等特性, 能在碱性环境中提高微酸环境, 有利于 Fenton 过程发生, 维持体系良好的催化降解性能[6]。活性炭的比表面积大, 对水中的有机污染物有强大的吸附能力, 在三维电芬顿体系中, 活性炭通电后引发电活性区域产生电吸

附作用。除此之外, 活性炭还具有催化过氧化氢分解成羟基自由基的功能[7]。因此, 活性炭负载铜制备三维粒子电极受到广泛的研究和关注。Meng 等人[8]通过热解工艺制备出 Fe-Cu-C 颗粒, 并填充到三维电芬顿反应器中降解对硝基苯酚(p-NP), 在电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>、pH 为中性的条件下, 运行 6 h 后 p-NP 和 COD 平均去除效率分别达 88% 和 76% 以上, 此外, 三维电芬顿反应器提供的局部酸性环境能有效保护颗粒电极。Ren [9]利用铁和氮掺杂改性生物炭制备出 Fe-N-BC 粒子电极, 并构建三维电芬顿体系降解废水中的 Ni-EDTA, 在电流强度为 20 mA/cm<sup>2</sup>, 电解质浓度 0.05 mol/L, 溶液初始 pH 为 3.3, 粒子电极投加量为 2 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 10 mmol/L 的条件下, 反应 120 min 后, Ni(II) 和 TOC 的去除率分别可达 94.1% 和 76.2%。此外, N 掺杂丰富了颗粒电极表面的活性位点, 同时有效降低颗粒电极的电阻并加速了电子转移。考虑到通过 F 掺杂, 可通过进入金属氧化物的晶格中替代 O<sup>2-</sup> 从而实现新的掺杂途径, 制备成本与现有技术相比更加低廉高效, 并进一步提升催化剂的稳定性和能耗比方面, 本研究计划制备 F 掺杂铜氧化物负载活性炭新型复合催化剂, 用作三维粒子电极, 构建新的三维电芬顿体系。

本文将通过利用铜盐、氟化物掺杂活性炭, 制备出 F 掺杂改性的铜氧化物负载的颗粒催化剂, 并将此颗粒电极填充到三维电芬顿反应器中, 用于降解 2-NP。从反应器体系参数角度研究 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 颗粒构建的三维电芬顿系统在不同单因素影响下对 2-NP 的催化降解效果。首先, 对所制备催化剂进行初步表征; 其次, 通过改变反应时间、pH 值、极板间距、电流密度、电极投加量、电解质浓度等影响因素[10][11], 进行单因素实验, 分析各个因素反应体系去除 2-NP 效率的影响, 并获得优化反应条件; 最后, 通过自由基猝灭实验探讨体系中自由基的产生及作用。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

三水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、氢氟酸(40%, HF)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、邻硝基苯酚(2-NP)、硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、颗粒活性炭(GAC, 8-16 目, 载体催化剂专用)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)等试剂均购自麦克林试剂有限公司, 均为分析纯。实验中所有溶液均采用超纯水(18.2 MΩ·cm)配置。

### 2.2. 催化剂的制备

首先, 进行活性炭预处理: 将活性炭柱依次放到 0.05 mol/L 的硫酸(1.35 ml 硫酸稀释至 500 ml)、氢氧化钠溶液(1 g 氢氧化钠稀释至 500 ml)中浸泡并煮沸 30 min, 用超纯水洗涤至滤液呈中性。再超声清洗 30 min, 最后在 110℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12 h 后备用。

其次, 准确称取一定量的三水合硝酸铜, 然后加入一定量的无水乙醇, 配制成 0.5 mol/L 的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液(30.195 g 三水合硝酸铜 + 250 ml 无水乙醇)。磁力搅拌 10 min, 再超声波振荡 10 min, 使其充分溶解。然后将制备的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液倒入 250 ml 的锥形瓶中, 放入 80℃ 的水浴振荡器内进行恒温水浴振荡 2 小时, 使得 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液与乙醇发生反应。通过计算, 将质量分数为 40% 的 HF 用无水乙醇进行稀释(0.555 ml 氢氟酸 + 100 ml 无水乙醇), 再将其加入锥形瓶中, 继续恒温水浴振荡反应 3 h, 再取出倒入烧杯中备用。此溶液中, F 元素与 Cu 元素的摩尔比为 1:10。然后将经过预处理后的活性炭柱加入制备的浸渍液中浸渍涂敷, 动态浸渍 12 h, 在室温下密闭陈化 24 h。再把经过浸渍涂敷的活性炭柱放入鼓风干燥箱中 110℃ 干燥 12 h, 使溶剂大部分挥发。

最后, 将干燥后的活性炭柱用马弗炉进行煅烧活化。煅烧的升温程序: 室温升至 300℃, 升温速率控制在 2℃/min, 在 300℃ 保持 30 min。再升至 400℃ 保持 4 h, 升温速率控制在 4℃/min。完成上述步骤后再重复上述步骤进行 3 次即制备完成。为了比较不同颗粒之间的差异, 采用不添加 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 HF 的情况下制备 GAC 颗粒; 在不添加 HF 的情况下制备 CuO<sub>x</sub>-GAC 颗粒。

### 2.3. 实验方法

实验使用的三维电芬顿反应器的配置如图 1 所示, 反应的阴极活性炭片 C (20 mm × 20 mm × 2 mm), 阳极是大小与阴极一致的 Ti 片, 电极间的距离可根据电极插孔的型号调节(可设置三个不同距离: 2 cm、3 cm、4 cm), 在三维电芬顿反应器中间设有一个可拆卸的多孔反应槽, 最大可容纳 3 g F/CuO<sub>x</sub>-GAC 颗粒, 可用于改变催化剂的使用量, 反应的阴阳两极接在一个可变直流电源上。本实验模拟废水中 2-NP 的初始浓度为 40 mg/L, 分别对 pH 值、极板间距、电解电流、催化剂投加量、电解质浓度这几个实验影响因素进行单因素实验, 控制除探究的因素外, 其他反应条件设置在较利于反应的区间内, 控制水力停留时间 3 h, 前两次每隔 0.5 h 取一次样, 之后隔 1 h 取一次样, 加上原水样一共取 7 次水样。

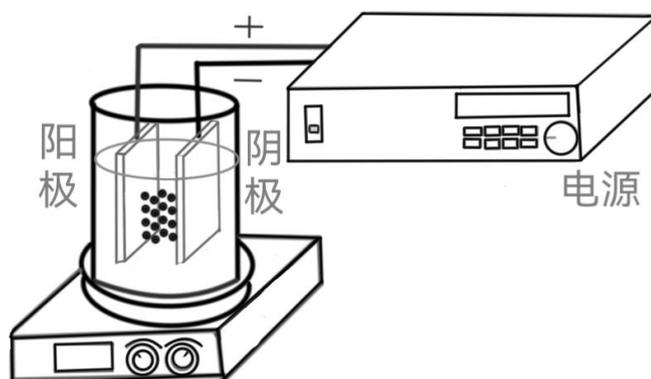


Figure 1. Diagram of three-dimensional electro-Fenton reactor

图 1. 三维电芬顿反应器图

### 2.4. 检测方法以及设备

使用紫外分光光度计(UV-9000S)检测 2-NP, 由吸收特征曲线, 确定 2-NP 的最大吸收波长为 276 nm。记录每个样品的吸光度, 通过朗伯比尔定律(公式 1)得到样品浓度  $C$ :

$$A = abC \quad (1)$$

其中  $A$  为吸光度,  $a$  为吸光系数,  $b$  为光程,  $C$  为样品浓度。

2-NP 的去除率通过(公式 2)计算:

$$\text{2-NP removal rate (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中  $C_0$  和  $C_t$  分别代表初始和反应时间( $t$ )时 2-NP 的浓度。

使用扫描电子显微镜(SEM)表征 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 颗粒的表面形貌。能谱仪(EDS)测定 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 颗粒表面 C、Cu、O、F 等元素的分布。本章节实验内容所用到的仪器如表 1 所示。

Table 1. List of main experimental instruments

表 1. 主要实验仪器一览表

| 序号 | 仪器名称      | 型号         | 生产厂家         |
|----|-----------|------------|--------------|
| 1  | 马弗炉       | MFLX151-17 | 上海马弗炉科技有限公司  |
| 2  | 电子分析天平    | JJ224BC    | 常熟市双杰测试仪器厂   |
| 3  | 酸度计(pH 计) | PHSJ-4F    | 上海仪电科学仪器有限公司 |

续表

|    |           |                   |                 |
|----|-----------|-------------------|-----------------|
| 4  | 水浴恒温振荡器   | THZ-82            | 上海左乐仪器有限公司      |
| 5  | 紫外可见分光光度计 | UV-9000S          | 上海元析            |
| 6  | 扫描电子显微镜   | FEI QUANTA FEG250 | 美国 FEI 公司       |
| 7  | 直流电源      | KXN-3020          | 深圳市兆信电子仪器设备有限公司 |
| 8  | 数显恒温水浴锅   | HH-6              | 江苏杰瑞尔电器有限公司     |
| 9  | 鼓风干燥箱     | XCA-8000I         | 天津市华北实验仪器有限公司   |
| 10 | 能谱仪       | Xplore 30         | 英国牛津仪器有限公司      |
| 11 | 超声波清洗器    | JK-3200 型         | 合肥金克尼机械制造有限公司   |

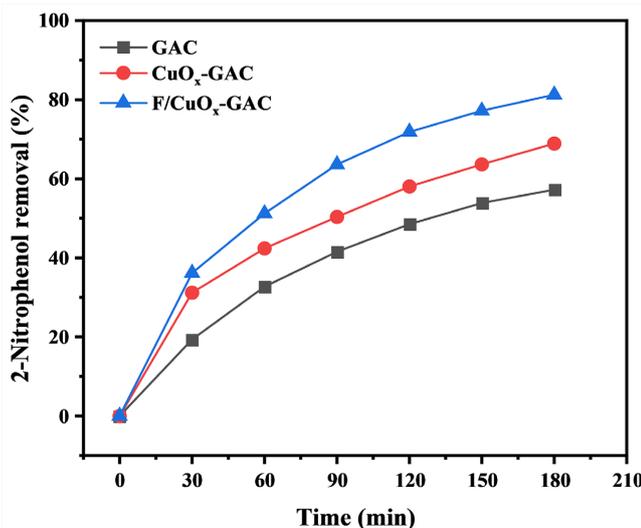
### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 催化剂性能对比

为探究不同催化剂对三维电芬顿体系降解 2-NP 的影响, 本课题制备了三种不同的催化剂, 分别是活性炭(GAC)、F 掺杂铜氧化物负载活性炭复合催化剂(F/CuO<sub>x</sub>-GAC)、未掺杂 F 的铜氧化物负载活性炭复合催化剂(CuO<sub>x</sub>-GAC)。其中, 活性炭在三维电芬顿体系中不仅起吸附作用, 还发挥了粒子电极作用。

具体实验条件如下: 40 mg/L 的 2-NP, pH = 4, 极板间距 4 cm, 电流密度 20 mA·cm<sup>-2</sup>, 催化剂投加量 3 g, 硫酸钠电解质浓度 30 mM, 反应时间 180 min, 催化剂分别为 GAC、CuO<sub>x</sub>-GAC、F/CuO<sub>x</sub>-GAC。

由图 2 可知, 在 180 min 内, 以 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂构建的三维电极电芬顿体系对 2-NP 的去除率最高, 为 81.25%。而 CuO<sub>x</sub>-GAC 次之, 为 68.91%。去除率最低的为 GAC, 仅为 57.23%。可见, 将铜氧化物负载在活性炭上使得体系中 2-NP 的去除率提高了 11.68%, 而将 F 掺杂铜氧化物负载活性炭催化剂, 又使得体系中 2-NP 去除率进一步提高了 12.34%。



**Figure 2.** The effect of different catalysts on the degradation efficiency of 2-NP  
**图 2.** 不同催化剂对 2-NP 降解效率的影响

由以上数据可以看出, 掺杂 F 后的氧化铜负载活性炭催化剂对污染物的去除效率提升更大。这可以归因于掺杂金属氧化物的活性炭颗粒经高温煅烧后形成许多细微孔道, 增加了颗粒的比表面积。而 F 半

径(133 pm)和  $O^{2-}$  半径(140 pm)大致相当, 掺杂的  $F^-$  可进入金属氧化物的晶格中替代  $O^{2-}$ , 使得催化剂的电化学催化活性大为提升, 从而加快了对污染物的降解速率。

### 3.2. 催化剂表征

表征结果如图 3 所示, 通过 SEM 对  $F/CuO_x-GAC$  颗粒的表面形貌进行表征发现,  $F/CuO_x-GAC$  颗粒表面凹凸不平, 附着着许多细小的白色颗粒, 并有大量均匀分布的孔洞, 比表面积较大, 这将有利于污染物在颗粒表面的扩散, 促进了污染物与颗粒之间的传质作用, 从而加速对污染物的降解作用。

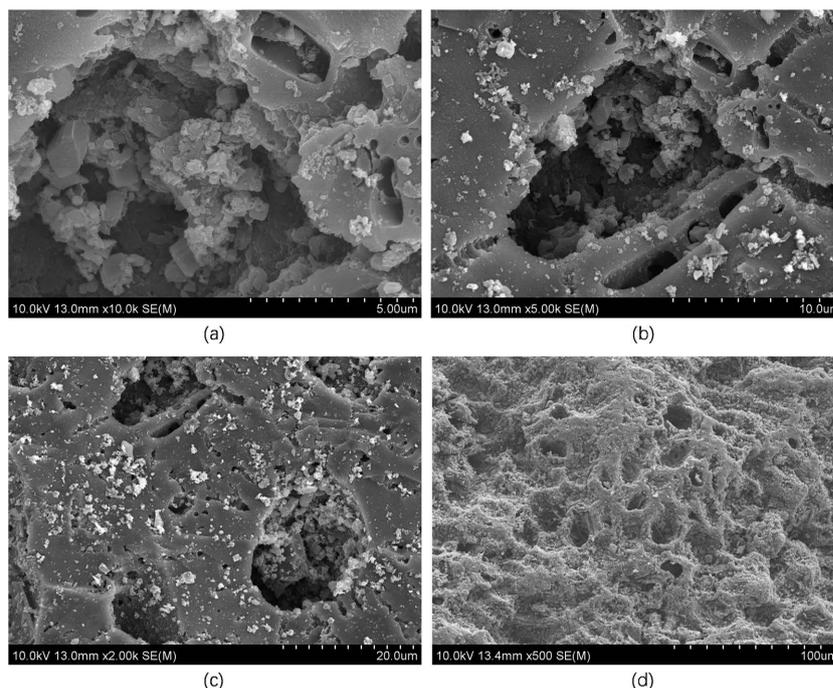


Figure 3. SEM images of  $F/CuO_x-GAC$  particles

图 3.  $F/CuO_x-GAC$  颗粒的 SEM 图谱

此外, 为验证  $F$  已成功掺杂在颗粒电极上, 对  $F/CuO_x-GAC$  颗粒电极进行 EDS 元素映射分析, 结果如图 4 所示,  $C$ 、 $O$ 、 $F$ 、 $Cu$  元素均匀地分布在颗粒电极中。由表 2 可知, 颗粒电极中含有  $F$  的质量分数为 3.98%, 原子分数为 3.06%, 证明  $F$  已成功掺杂在颗粒电极当中。

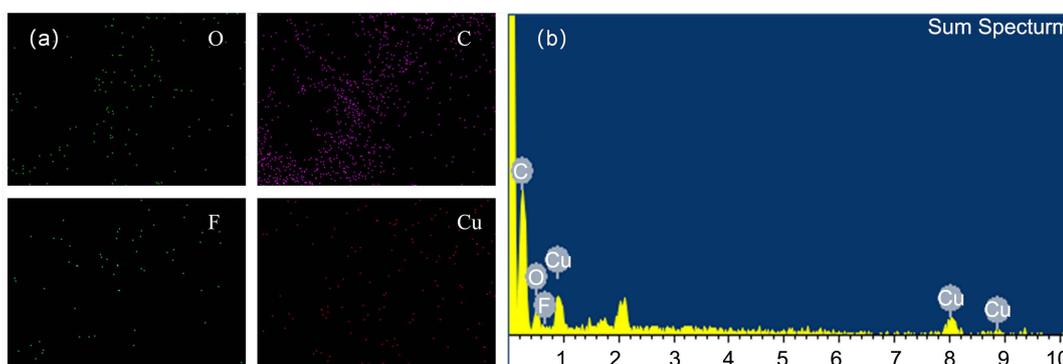


Figure 4. (a) element mapping of  $F/CuO_x-GAC$  particles; (b) element content diagram of  $F/CuO_x-GAC$  particles

图 4. (a)  $F/CuO_x-GAC$  颗粒的元素映射图; (b)  $F/CuO_x-GAC$  颗粒的元素含量图

**Table 2.** EDS analysis of element content table**表 2.** EDS 分析元素含量表

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| C       | 65.77    | 80.01    |
| O       | 14.60    | 13.33    |
| F       | 3.98     | 3.06     |
| Cu      | 15.65    | 3.60     |
| Totals  | 100.00   | 100.00   |

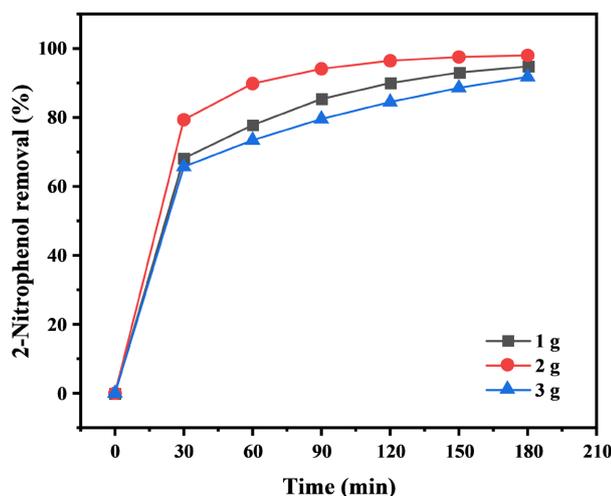
### 3.3. 单因素影响实验

#### 3.3.1. 催化剂投加量

F/CuO<sub>x</sub>-GAC 作为粒子电极, 可以为电化学反应提供反应位点。粒子电极的投加量大小将会对 2-NP 体系反应效率产生显著影响。

具体实验条件如下: 40 mg/L 的 2-NP, pH = 4, 极板间距 4 cm, 电流密度 20 mA·cm<sup>-2</sup>, 硫酸钠电解质浓度 30 mM, 催化剂为 F/CuO<sub>x</sub>-GAC, 反应时间 180 min, 催化剂投加量分别为 1 g、2 g、3 g。

从图 5 中可知, 随催化剂投加量逐渐增加, 180 min 内对 2-NP 的去除率先升高后下降。当投加 1 g F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂时, 在 180 min 内对 40 mg/L 的 2-NP 的去除率为 94.79%。当投加 2 g F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂时, 在 180 min 内对 40 mg/L 的 2-NP 的去除率为 98.03%, 去除率增大了 3.24%。当投加 3 g F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂时, 在 180 min 内对 40 mg/L 的 2-NP 的去除率为 91.78%, 对污染物的去除率反而下降了 6.25%。从而得出 2 g F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂时, 对 2-NP 的降解效率最大。这是因为, 在一定范围内, 更多的 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 意味着有更多的活性位点[12], 并使电极表面积逐渐增加, 进而使产生的活性物种逐渐增多, 加快了对污染物的降解。但当粒子电极继续增加超过一定范围时, 反应容器中有效极化的粒子电极数逐渐趋于饱和, 电流效率和传质效能无法继续提高。同时, 粒子与粒子之间形成的短路电流也不利于污染物的降解[13]。于凤娇[14]等在三维电芬顿催化降解四溴双酚 A (TBBPA) 效能的研究中, 活性炭的投加量的大小影响着 TBBPA 的降解效率, 投加量在 0~6 g/L 时随着活性炭浓度的增多, 降解率出现先增大后减小的趋势, 与本课题实验结果相似。

**Figure 5.** The effect of catalyst dosage on the degradation efficiency of 2-NP**图 5.** 催化剂投加量对 2-NP 降解效率的影响

### 3.3.2. 电极间距

电解装置内部的场强和反应的电位差是由极板间距决定的[15]，较小的电极间距可以减少对流和扩散传质的传质距离，增强传质效果，但是电极间距的减小会降低电极电压；增大电极间距会增加电化学反应空间，但是过大的电极间距会导致颗粒的感应电流降低，对流和扩散传质的传质距离也会增加，导致反应速率降低，能耗增大，使电能绝大部分浪费在析氧和析氢等副反应上，增加运行的成本。

具体实验条件如下：40 mg/L 的 2-NP，pH = 4，电流密度 20 mA·cm<sup>-2</sup>，硫酸钠电解质浓度 30 mM，催化剂为 F/CuO<sub>x</sub>-GAC，反应时间 180 min，催化剂投加量为 2 g，极板间距分别为 2 cm、3 cm、4 cm。

由图 6 可见，随着电极间距增大，180 min 反应时间内由 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂构建的三维电芬顿系统对 40 mg/L 2-NP 的去除率先增大后减小。电极间距在 2 cm、3 cm、4 cm 时，对 2-NP 的去除率分别为 96.50%、98.03%、92.75%。电极间距 2 cm 至 3 cm，去除率增加了 1.53%，而 3 cm 至 4 cm，去除率降低了 5.28%。其中，电极间距为 3 cm 时，三维电芬顿系统对 2-NP 的去除率最高。原因如下：在保证其他条件相同的情况下，三维电芬顿体系中的场强与电极间距成反比，极板间距减小，感应电流增加，污染物的传质距离变短，但过小的电极间距，除了会使粒子电极堆积阻碍电流外，还会使 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 游离到极板两侧，减少极化的 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 数目，从而降低对 2-NP 的降解效率。

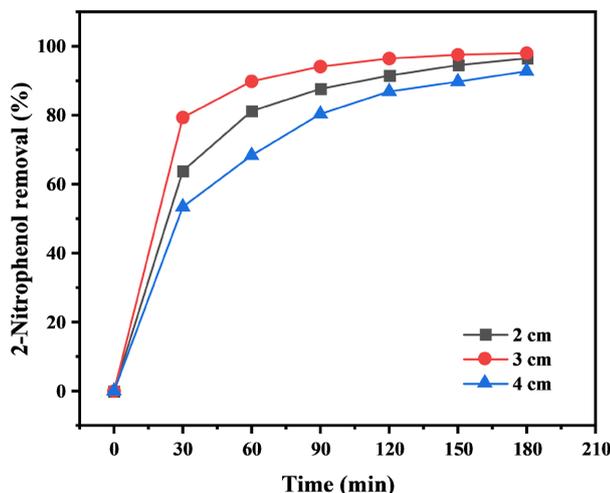


Figure 6. The effect of electrode spacing on the degradation efficiency of 2-NP

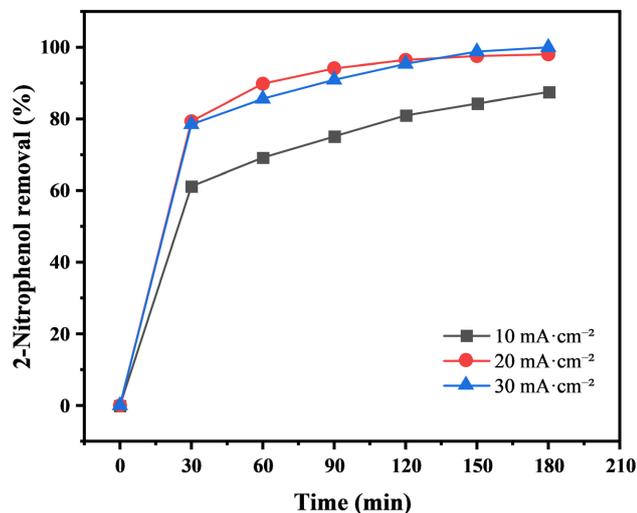
图 6. 电极间距对 2-NP 降解效率的影响

由此可见，电极间距为 3 cm 时，不仅能减少反应能耗，而且还能加快反应速率，为本实验最佳条件。高崇[16]在负载型三维电极电 Fenton 法处理偶氮染料废水试验研究中，得出极板的间距是影响该试验方法处理效果的重要因素之一，极板间距过大过小都不利于反应的进行，与本实验结果相似。

### 3.3.3. 电流密度

电流密度是调节废水处理效果的关键参数，可以从根本上影响体系中·OH 的产量[17]。电流密度较低时，由于电极板之间的电位差不足而导致电子不能快速转移，这将直接影响 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成量。电流密度过高也会使已生成的部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 发生分解，由于分解导致的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 积累量不足又会进一步影响·OH 的生成量[18]。

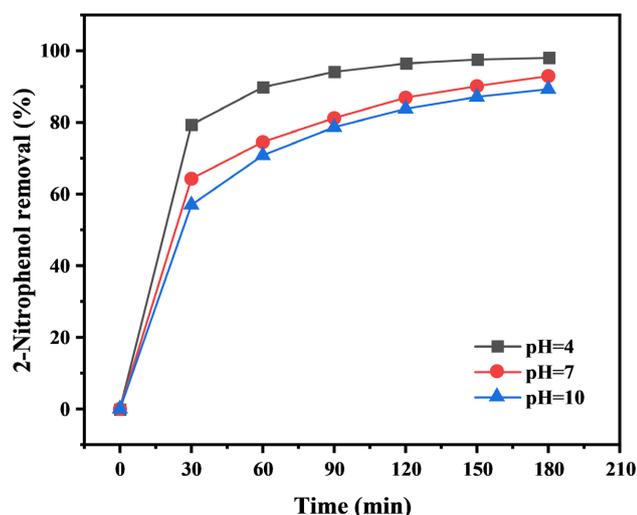
具体实验条件如下：40 mg/L 的 2-NP，pH = 4，硫酸钠电解质浓度 30 mM，催化剂为 F/CuO<sub>x</sub>-GAC，反应时间 180 min，催化剂投加量为 2 g，极板间距为 3 cm，电流密度分别设定为 10 mA·cm<sup>-2</sup>、20 mA·cm<sup>-2</sup>、30 mA·cm<sup>-2</sup>。



**Figure 7.** The effect of current density on the removal rate of 2-NP  
**图 7.** 电流密度对 2-NP 去除率的影响

由图 7 可知, 体系中 2-NP 去除率如下:  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2} > 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2} > 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。随着电流密度增大, 180 min 内由 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 催化剂构建的三维电芬顿系统对 40 mg/L 2-NP 的去除率也逐渐增大。本次实验中, 电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的去除率分别是 87.48%、98.03% 和 100%。在  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  与  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度对比下可以发现, 在 30 min 到 120 min 这段时间里,  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的去除率要比  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的要高, 原因就在于: 电流密度增加, 电压随之增加, 被极化颗粒感应电压也增加, 加速了颗粒电极表面电子迁移速率, 电流密度增加到一定程度, 也会导致各种副反应的产生以及能耗增大, 导致极板析氢、析氧副反应的发生, 使电极表面产生部分气泡, 加速极板腐蚀, 阻碍  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等活性物质的生成, 所以在这段时间内,  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的去除率要低于  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 但是更高的电流密度其去除率也更高, 所以在 120 min 后,  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的去除率开始超过  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 最终达到 100%。

本实验结果发现, 电流密度为  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 去除效率高, 能耗较低。考虑到电流密度为  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 能耗接近翻倍, 但降解率才提高不到 5%, 因此, 取  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  为最优电流密度。



**Figure 8.** The effect of initial pH on the removal rate  
**图 8.** 初始 pH 对去除率的影响

### 3.3.4. 初始 pH

在三维电芬顿体系中，pH 值也是影响  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成的重要因素。pH 过低时，极板上发生析氢反应，减少了  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  的生成量。当 pH 较高时会抑制溶液中  $\cdot\text{OH}$  的产生，同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  在高 pH 条件下容易分解成  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  [19]。

具体实验条件如下：40 mg/L 的 2-NP，硫酸钠电解质浓度 30 mM，催化剂为 F/CuO<sub>x</sub>-GAC，反应时间 180 min，催化剂投加量为 2 g，极板间距为 3 cm，电流密度为 20 mA·cm<sup>-2</sup>，初始 pH 分别设定为 4、7、10。

由图 8 可知，反应 180 min 后初始 pH 为 4、7 和 10 的体系中，2-NP 的去除率分别是 98.03%、92.94% 和 89.27%，其中初始 pH = 4 时最终去除率最高，为 98.03%。类芬顿反应在 pH 为 3~4 时运行效果较好 [20]，在中性和碱性条件下，即 pH = 7 和 10 时，类芬顿反应非常弱。

本实验结果发现，当初始 pH = 4 时，去除效率和去除率均最高，所以 pH = 4 为最优初始 pH。

### 3.3.5. 电解质浓度

电解质浓度增加有助于增加降解过程中电子传递效率，进而增加污染物与阴阳极板、颗粒电极间反应速率 [21]；但是当溶液中阴阳离子过多时，会汇聚在阴阳极板、颗粒电极的表面，阻碍电子得失，使有效反应空间减少，反应速率下降。

具体实验条件如下：40 mg/L 的 2-NP，pH = 4，催化剂为 F/CuO<sub>x</sub>-GAC，反应时间 180 min，催化剂投加量为 2 g，极板间距为 3 cm，电流密度为 20 mA·cm<sup>-2</sup>，电解质浓度设定为 20、30、40 mM。

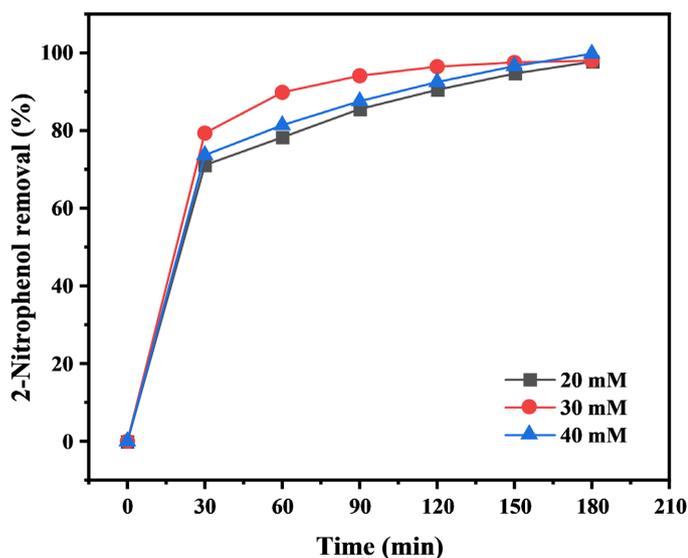


Figure 9. Effect of electrolyte concentration on removal rate

图 9. 电解质浓度对去除率的影响

由图 9 可见，体系中 2-NP 去除率：40 mM > 30 mM > 20 mM。本实验结果发现，180 min 时电解质浓度 20 mM、30 mM 和 40 mM 的去除率分别为 97.72%、98.03% 和 99.78%，其中电解质浓度为 40 mM 时的去除率最高，为 99.78%。电解质浓度 30 mM 时，在 0~160 min 这段时间内反应效率最快，但是最终去除率只有 98.03%，当电解质浓度为 40 mM 时，由于溶液中阴阳离子较多，使得前期反应速率下降，在 160 min 之前的去除率低于电解质浓度为 30 mM 时的去除率，考虑到经济成本问题，最优电解质浓度为 30 mM。

### 3.3.6. 曝气速率

曝气有助于提升溶液中的溶解氧含量，增加对流和传质速率[22]；但是过高的曝气速率阻碍阴阳极板、颗粒电极的表面电子得失，使有效反应空间减少，反应速率下降。以上述实验最佳条件为基础，曝气速率分别设定为 1.25 L/min、2.5 L/min、0 L/min，实验时间均为 180 min。实验结果如图 10 所示。

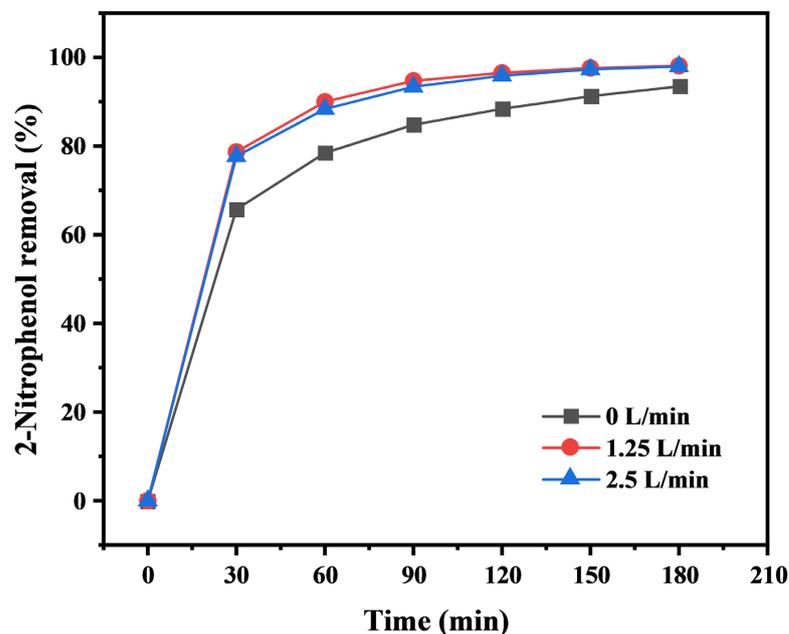


Figure 10. The effect of aeration rate on the degradation efficiency of 2-NP

图 10. 曝气速率对 2-NP 降解效率的影响

由图 10 可见，体系中 2-NP 的去除率： $1.25 \text{ L/min} > 2.5 \text{ L/min} > 0 \text{ L/min}$ 。本实验结果发现，曝气速率为  $1.25 \text{ L/min}$  时，2-NP 降解效率最高，但是最终去除率不到 100%。在 180 min 内，三种情况下 2-NP 的去除率都在增加，但增加曝气速率后降解效率明显提升。曝气速率为  $1.25 \text{ L/min}$  和  $2.5 \text{ L/min}$ ，虽然在 180 min 时，去除率相差不大。但当曝气速率为  $2.5 \text{ L/min}$  时，由于过高的曝气速率阻碍电子得失，减少有效反应空间，使得反应速率下降，故曝气速率为  $2.5 \text{ L/min}$  时的去除率低于曝气速率为  $1.25 \text{ L/min}$  时的去除率。所以最优曝气速率为  $1.25 \text{ L/min}$ ，在 180 min 时去除率达到 98.12%。

### 3.4. 体系对比

不同体系对 2-NP 降解效率不同。本实验采取了六种不同的体系进行对比实验，分别是：未添加颗粒电极的二维电芬顿体系( $2\text{D} + 0.2 \text{ mM Fe}^{2+}$ )、添加活性炭的三维电芬顿体系( $\text{GAC} + 0.2 \text{ mM Fe}^{2+}$ )、添加  $\text{CuO}_x\text{-GAC}$  颗粒的三维电芬顿体系( $\text{CuO}_x\text{-GAC}$ )、添加  $\text{F/CuO}_x\text{-GAC}$  颗粒的三维电芬顿体系( $\text{F/CuO}_x\text{-GAC}$ )和未添加颗粒电极的二维直接电解体系(2D)、添加活性炭的三维电催化体系(GAC)。实验结果如图 11 所示。

由图 11 可见，(2-NP 的降解效率： $\text{三维电芬顿} > \text{三维电催化} > \text{传统电芬顿} > \text{直接电解}$ )。2-NP 其中， $\text{F/CuO}_x\text{-GAC}$  构建的电芬顿体系中 2-NP 的去除率最高，达到 98.12%，而 GAC、 $2\text{D} + 0.2 \text{ mM Fe}^{2+}$  和 2D 的去除效果相对较差，分别为 74.29%、75.39%、62.89%。同时，从实验结果发现添加  $\text{Fe}^{2+}$  可以提高 2D 和 GAC 的去除效率，但其效果不如  $\text{F/CuO}_x\text{-GAC}$  和  $\text{CuO}_x\text{-GAC}$ 。所以去除 2-NP 的最优体系为  $\text{F/CuO}_x\text{-GAC}$ (构建三维电芬顿体系)。

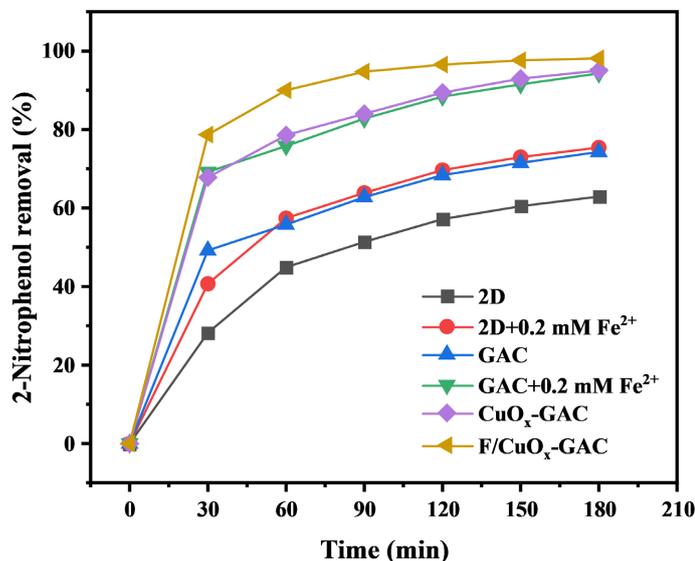


Figure 11. Comparison of 2-NP degradation efficiency in different systems

图 11. 不同体系 2-NP 降解效率对比

### 3.5. 自由基猝灭

三维电芬顿技术[23]产生高活性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 通过自由基的强氧化能力有效破坏有机物的结构, 进而促进有机污染物的降解。自由基猝灭指在反应过程中, 自由基与某些物质发生反应, 导致其活性降低或消失。

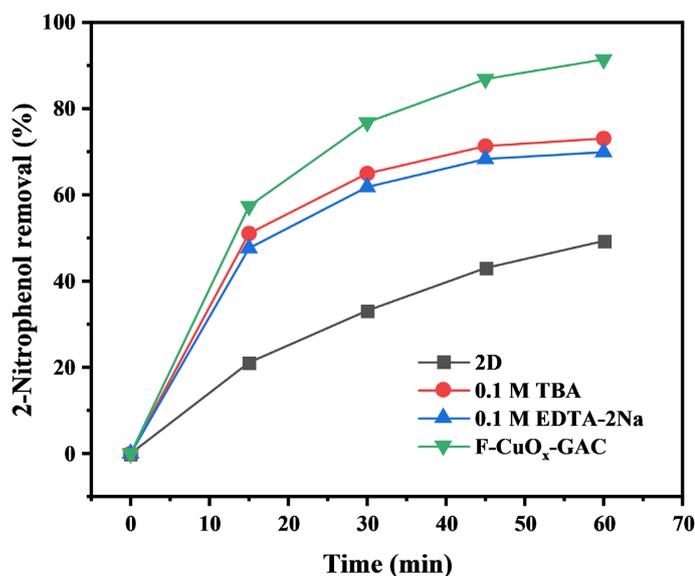


Figure 12. Radicals quenching

图 12. 自由基猝灭

2-NP 本实验采用 TBA 来捕获三维电芬顿降解 2-NP 的活性物种 $\cdot\text{OH}$ 。使用 EDTA 作为螯合剂, 通过与金属离子形成惰性螯合物来抑制铜盐的类芬顿催化活性。结果如图 12 所示, 在没有捕获剂的空白试验中, 反应 60 min 对 2-NP 的去除率为 91.42%。添加 TBA 捕获剂后, 2-NP 在 60 min 的去除率为 73.07%,

下降了 18.35%，从而表明了 $\cdot\text{OH}$ 是降解反应主要的活性物种。添加 EDTA 螯合剂后，2-NP 在 60 min 的去除率为 69.89%，去除率略高于 2D 体系(49.31%)，表明 F/CuO<sub>x</sub>-GAC 颗粒在螯合剂存在下几乎完全失去了电催化活性。从以上数据得出，羟基自由基在 2-NP 的降解中起了重要的作用，而催化剂中 Cu 与过氧化氢反应是生成羟基的主要途径。

#### 4. 结论

1) 本研究对比了活性炭(GAC)、铜化物负载活性炭复合催化颗粒(CuO<sub>x</sub>-GAC)、F 掺杂铜化物负载活性炭复合催化颗粒(F/CuO<sub>x</sub>-GAC)三种不同颗粒电极在相同三维电芬顿体系及反应条件下的有机物降解效果，发现 F 掺杂铜化物负载活性炭复合催化颗粒(F/CuO<sub>x</sub>-GAC)对 2-NP 的去除率最高。

2) 通过 SEM 及 EDS 表征技术证明 F 成功掺杂在颗粒电极当中。

3) 通过单因素实验探究得出 F 掺杂铜化物负载活性炭复合催化颗粒(F/CuO<sub>x</sub>-GAC)作为三维电极在构建的三维电芬顿反应器最佳实验条件为 2 g 催化剂、pH=4、电极间距为 3 cm、电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>、电解质浓度在 30 mM、曝气速率为 1.25 L/min，在该条件下反应 3 h 邻硝基苯去除率 98.12%。

4) 通过自由基猝灭实验探究得出：在本实验构建的三维电芬顿体系中，羟基自由基在 2-NP 的降解中起了重要的作用，而催化剂中 Cu 与过氧化氢反应是生成羟基自由基的主要途径。

#### 致 谢

感谢广西大学资源环境与材料学院对本课题的支持和帮助。

#### 基金项目

本文受广西大学资源环境与材料学院大学生创新创业训练计划项目资金支持。

#### 参考文献

- [1] 侯保林. SAC-Fe 催化粒子电极三维电 Fenton 处理煤化工废水二级出水效能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [2] 于凤娇. 三维电芬顿催化氧化典型电子工业废水效能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛理工大学, 2021.
- [3] 王思雅. 三维电化学处理废水中粒子电极的研究进展[J]. 辽宁化工, 2023, 52(2): 283-285.
- [4] 王拓. 三维电极臭氧耦合体系构建及去除水中难降解有机污染物研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- [5] 陈越, 彭雪儿, 周琛阳, 等. CuFeKao 粒子电极三维非均相电 Fenton 体系降解亚甲基蓝的研究[J/OL]. 工业水处理, 1-15. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2024-0250>, 2024-09-25.
- [6] Zhu, X., Li, H., Shang, X. and He, T. (2022) Fe-Cu Binary Oxide Loaded Zeolite as Heterogeneous Fenton Catalyst for Degradation of Carbamazepine at Near-Neutral pH. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 73181-73190. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20299-7>
- [7] 张博锭. (Fe)CoNi/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 三维粒子的制备及电芬顿催化降解喹啉[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南科技学院, 2023.
- [8] 孟宪哲, 江波. Fe-Cu-C 颗粒耦合三维电芬顿反应器高效降解对硝基苯酚[J]. 青岛理工大学学报, 2023, 44(2): 94-101.
- [9] 任亚涛. 基于 Fe-N-BC 粒子电极的三维电芬顿体系构建及处理 Ni-EDTA 废水效能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- [10] 刘瑞文. 三维电极电 Fenton 法处理亚甲基蓝废水试验研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2022.
- [11] Phan Quang, H.H., Nguyen, T.P., Duc Nguyen, D.D., Ngoc Bao, L.T., Nguyen, D.C. and Nguyen, V. (2022) Advanced Electro-Fenton Degradation of a Mixture of Pharmaceutical and Steel Industrial Wastewater by Pallet-Activated-Carbon Using Three-Dimensional Electrode Reactor. *Chemosphere*, **297**, Article 134074. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134074>

- [12] Zhang, Y., Chen, Z., Wu, P., Duan, Y., Zhou, L., Lai, Y., *et al.* (2020) Three-Dimensional Heterogeneous Electro-Fenton System with a Novel Catalytic Particle Electrode for Bisphenol a Removal. *Journal of Hazardous Materials*, **393**, Article 120448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>
- [13] Ma, Y., Huang, X., Han, Q., Yu, J., Yu, F. and Zhu, J. (2022) Decomplexation Performance of Cu-EDTA and Parameter Optimization by Three-Dimensional Electro-Fenton. *Frontiers in Environmental Science*, **10**, Article 818142. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.818142>
- [14] 于凤娇, 朱佳, 黄潇, 等. 三维电芬顿催化降解四溴双酚 A(TBBPA)效能研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(5): 108-113.
- [15] 李晓慧. 钢渣粒子三维电极电芬顿法降解染料的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [16] 高崇. 负载型三维电极电 Fenton 法处理偶氮染料废水试验研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2022.
- [17] Qin, X., Zhao, K., Quan, X., Cao, P., Chen, S. and Yu, H. (2021) Highly Efficient Metal-Free Electro-Fenton Degradation of Organic Contaminants on a Bifunctional Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **416**, Article 125859. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125859>
- [18] Zhou, W., Meng, X., Gao, J., Sun, F. and Zhao, G. (2021) Janus Graphite Felt Cathode Dramatically Enhance the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Yield from O<sub>2</sub> Electroreduction by the Hydrophilicity-Hydrophobicity Regulation. *Chemosphere*, **278**, Article 130382. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130382>
- [19] Zheng, Y., Qiu, S., Deng, F., Zhu, Y., Li, G. and Ma, F. (2019) Three-Dimensional Electro-Fenton System with Iron Foam as Particle Electrode for Folic Acid Wastewater Pretreatment. *Separation and Purification Technology*, **224**, 463-474. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.054>
- [20] 于凤娇, 周利, 朱佳, 高静思. 三维电芬顿在难降解有机废水中的研究进展[C]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(四). 2021: 6.
- [21] 王瑞, 代智能, 张文琪, 等. 三维电化学电催化降解 1,4-二氧六环的工艺优化及反应机理[J]. 厦门理工学院学报, 2024, 32(3): 81-87.
- [22] 郭瑾珑. 曝气两相流中氧传质的研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2000.
- [23] 代理. 三维电极协同紫外光催化法处理焦化废水的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2012.