

文章编号:1674-2869(2009)09-0035-03

## 活性炭载 $\text{Fe}^{2+}$ 三维电极法处理染料废水

魏毅,汤亚飞,明勇

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

**摘要:**采用以载  $\text{Fe}^{2+}$  活性炭为第三极的三维电极法电催化氧化处理酸性大红模拟废水,并对该体系与二维电极法、三维电极法去除废水 COD 及色度的效率进行对比,同时考察了活性炭投加量及载  $\text{Fe}^{2+}$  活性炭使用寿命。结果表明:载  $\text{Fe}^{2+}$  活性炭三维电极法处理效率明显高于二维电极法和三维电极法,在适宜的条件下,该体系对酸性大红模拟废水的脱色率和 COD 去除率分别可达 95%、85% 以上,表现出良好的三维电极电解、Fenton 试剂、吸附的协同效应。

**关键词:**Fenton 法;活性炭;三维电极;酸性大红

**中图分类号:**X703

**文献标识码:**A

### 0 引言

染料废水的处理一直是令人困扰的问题,这类废水有机物含量中等,但生物难降解组分多,可生化性差,而且色度高。采用 Fenton 法处理染料废水,与一般生化法相比,具有效果好、设备简单等优点,因而成为近年来的研究热点之一。

普通 Fenton 法存在 2 个缺点<sup>[1]</sup>:一是不能充分矿化有机物;二是运行时需消耗大量  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,且利用率不高。为此,人们转向类 Fenton 法的研究,如光 Fenton 法和电 Fenton 法等。电 Fenton 法的实质<sup>[2]</sup>是把用电化学法产生的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为 Fenton 法的持续来源。它与光 Fenton 法相比有以下优点<sup>[3]</sup>:**a.** 自动产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的机制较完善;**b.** 导致有机物降解的因素多,除羟自由基·OH 的氧化作用外,还有阳极氧化和电吸附等。

在传统的电生成 Fenton 试剂体系中,通常以铁作阳极<sup>[4]</sup>,在电解过程中有大量的铁溶出,造成铁的浪费和二次污染。本试验用活性炭 AC 吸附  $\text{Fe}^{2+}$  作催化剂( $\text{Fe}/\text{AC}$ )取代电生  $\text{Fe}^{2+}$  的方法,并形成三维电极体系,将电 Fenton 法和三维电极法相结合研究这种耦合法对模拟酸性大红废水的降解效果,通过调控投加载铁活性炭的量使  $\text{Fe}^{2+}$  的催化功能最优化。

### 1 实验准备

#### 1.1 实验材料

**a. 主要实验药品:**重铬酸钾、硫酸亚铁、无水

硫酸钠(以上均为分析纯 AR);模拟水样为 500mg/L 的酸性大红溶液,酸性大红为市售产品。

**b. 活性炭载  $\text{Fe}^{2+}$  催化剂制备方法.**称取一定量的椰壳活性炭,用 0.5 mol/L NaOH 溶液浸泡 24 h,蒸馏水浸泡、洗涤至中性;再用 1 mol/L 盐酸浸泡 24 h 后,用蒸馏水浸泡、洗涤至中性。静置过滤后置于 110 °C 烘箱中烘干,将烘干后的活性炭在一定浓度的  $\text{FeSO}_4$  溶液中浸泡一段时间,然后取出活性炭,在 110 °C 烘箱中烘干,转移至自制管式炉中,在设定温度下焙烧一段时间,取出在室温下老化 5 h 后备用<sup>[5]</sup>。

#### 1.2 实验装置与方法

本实验采用无隔膜式有机玻璃电解槽,阳极采用  $\text{RuO}_2\text{-Ti}$ ,阴极用钢板,电极有效面积 142.8  $\text{cm}^2$ ,极间距为 3 cm。恒流泵回流,砂芯曝气。电解槽中投加无水硫酸钠以提高溶液的导电性。试验装置为自行设计,具体如图 1 所示。

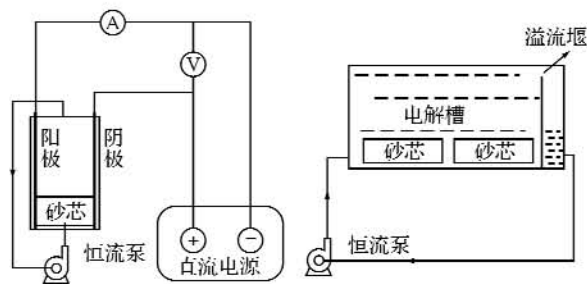


图 1 试验装置及水循环图

Fig. 1 Experimental equipment and circulation of water

通过传统二维电解实验,获得一组最佳实验

收稿日期:2009-03-12

作者简介:魏毅(1983-),男,湖北十堰人,硕士研究生,研究方向:环境工程。

指导老师:汤亚飞,男,博士,教授,硕士生导师,研究方向:环境工程。

条件为:电解水样 200 mL,电压 10 V,前曝气 15 min,电解时间 90 min, pH=4,电解质投加量 2.0 g,温度 25 ℃。

本实验通过向电解槽中投加一定量的活性炭催化剂,形成三维电极体系,对酸性大红废水进行降解。电解前,预曝气 15 min,调节各实验条件至最佳,测样品 COD 及其吸光度。UV-Vis 扫描结果表明,酸性大红最大吸收波长为 510 nm。

### 1.3 结果测试

COD 测定采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007);吸光度采用 722E 型分光光度计测定。

## 2 结果及分析

### 2.1 载 $\text{Fe}^{2+}$ 活性炭充填量对比

通过改变活性炭投加量,研究活性炭的加入量对酸性大红降解效果的影响。实验结果如图 2~3 所示。

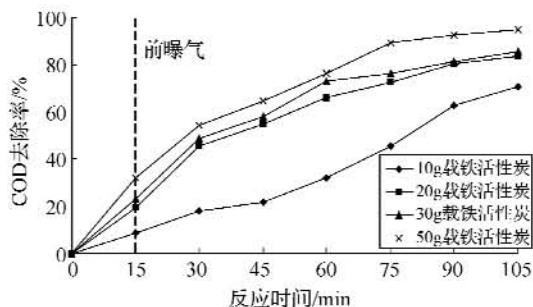


图 2 活性炭的加入量对 COD 去除效果对比图

Fig. 2 Influence of AC amount on COD removal rate

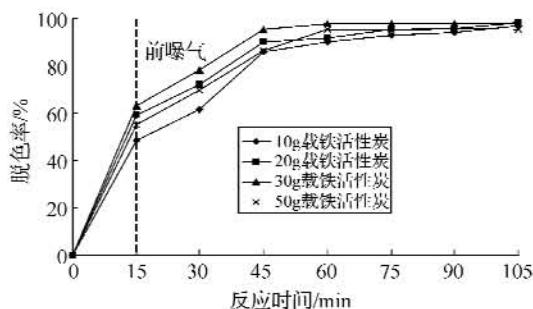


图 3 活性炭的加入量对脱色效果对比图

Fig. 3 Influence of AC amount on chroma removal rate

从图 2、图 3 中可以看出随着活性炭投加量的增大,无论是从脱色率还是 COD 去除率都有显著提高,只是 50 g 载铁活性炭吸光度测试结果较差,原因是椰壳活性炭在使用过程中会有一定的磨损,加之填充量较大,会使电解槽中部分电解沉淀物以及少量细颗粒炭黑悬浮于水样中,最终导致吸光度整体测试结果偏高,使脱色率表现为 30 g > 20 g > 10 g > 50 g。观察前曝气 15 min 时水质指

标变化,可看出,活性炭吸附对于酸性大红降解有相对明显的作用,并随活性炭投加量的增加 COD 去除率及脱色率都有一定程度的提高。总体而言,加大活性炭的投入量在一定程度上有助于提高 COD 去除率和脱色率,但是投加量过大,会使水处理成本增加,所以,应根据电解槽的大小及形状选取合适的炭水比,本实验选用 20 g 载  $\text{Fe}^{2+}$  活性炭作为粒子电极。

### 2.2 三种电解模式处理效果分析

本实验通过向电解槽中分别投加预处理活性炭和载  $\text{Fe}^{2+}$  活性炭,用以改变电解模式,并分析比较其对酸性大红废水处理效果的影响。活性炭投加量为 20 g, COD 去除率及脱色效果见图 4~5。

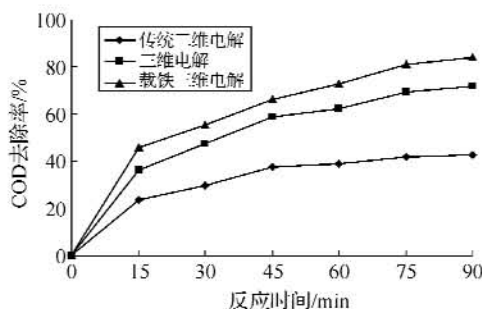


图 4 三种电解模式 COD 去除效果对比图

Fig. 4 Influence of electrolysis mode on COD removal rate

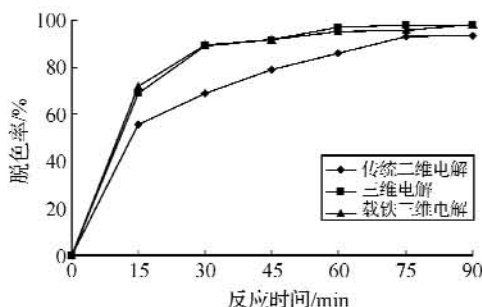
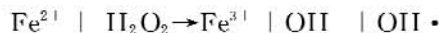


图 5 三种电解模式脱色效果对比图

Fig. 5 Influence of electrolysis mode on chroma removal rate

由图 4 可知,90 min 时 Fe/AC 三维电极法 COD 去除率达到 83.9%,明显优于普通三维电解(71.8%)及传统二维电解效果(42.6%)。Fe/AC 三维电极法通过砂芯曝气带入的溶解  $\text{O}_2$  和电解产生  $\text{O}_2$  在阴极上发生还原反应产生活性  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并在粒子电极的作用下,与活性炭吸附的  $\text{Fe}^{2+}$  发生以下反应:



$\text{OH} \cdot$  氧化能力极强,反应体系中的有机物在  $\text{OH} \cdot$  的作用下,发生快速氧化反应及自由基链反应,使废水中 COD 得以去除,反应机理为 Fenton 试剂反应,即电解产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  同活性炭上吸附的 Fe 发生的催化氧化反应,产生羟基自由基。

从图5可以看出,30 min前,Fe/AC三维电极法脱色速率快,30 min~90 min载Fe/AC三维电极法同普通三维电极法电解除色速率相当,并均优于传统二维电极脱色速率.这与Fenton试剂反应特点吻合,即20 min~30 min内COD去除率迅速增大,然后增幅渐缓,逐渐趋于最大值.90 min时三种模式脱色率均达到95%以上,处理效果较好.

### 2.3 载 $\text{Fe}^{2+}$ 活性炭使用寿命分析

本论文进行了Fe/AC三维电极反应装置的重复运行的实验.根据废水的COD及吸光度来判断催化剂的可重复利用性,实验结果如图6~7.

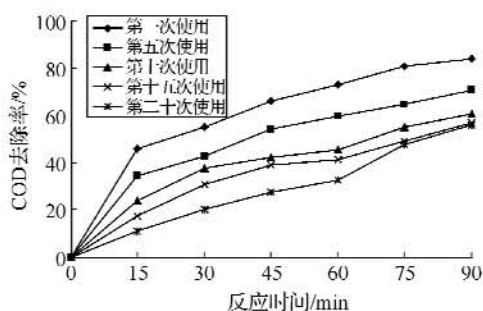


图6 活性炭使用次数对COD去除率的影响

Fig. 6 Influence of used time of AC on COD removal rate

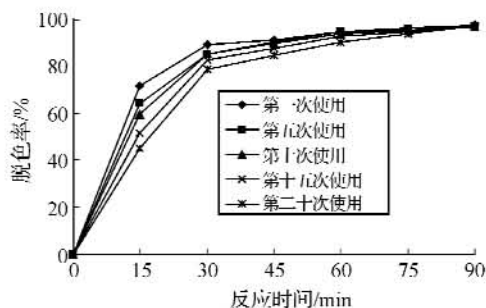


图7 活性炭使用次数对脱色率的影响

Fig. 7 Influence of used time of AC on chroma removal rate

由图6可以看出,载Fe/AC三维电极电解处理酸性大红废水的效果不是很稳定,随着催化剂使用次数的增加,COD去除率呈现出明显下降趋势.最初使用时,COD去除率较高,主要原因是活性炭负载的Fe与电解过程中产生的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 发生

Fenton反应,而且活性炭本身就具有较大的比表面积和孔隙率,其吸附能力比较强.由于填充粒子每次处理废水后未进行清洗,直接进入下次运行,因此,经多次运行后,部分活性炭粒子失去活性, $\text{Fe}^{2+}$ 也出现丢失,同时电解过程中生成的副产物覆盖在粒子电极表面,微孔被堵塞,减少工作电极的表面积,也阻碍了羟基自由基或过氧化氢等活性物种在电极表面的产生.

从图7可看出,在载 $\text{Fe}^{2+}$ 活性炭使用过程中,随着活性炭使用次数的增多,脱色率略有降低,但不明显,使用20次后,仍有95%以上的降解率.

## 3 结 语

a. 与普通三维电极和二维电极相比,活性炭载 $\text{Fe}^{2+}$ 三维电极法处理酸性大红废水效果最优,COD去除率和脱色率分别达83.9%、98.1%.该方法表现出良好的三维电极、Fenton试剂和吸附的协同效应.

b. 大幅度提高载 $\text{Fe}^{2+}$ 活性炭使用稳定性和寿命,以及再生利用的方式是活性炭载 $\text{Fe}^{2+}$ 三维电极法下阶段研究的重点.

### 参考文献:

- [1] 陈武,杨昌柱.三维电极 Fenton 试剂耦合法去除废水 COD 实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006,7(3):83-87.
- [2] Agladze G R. Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organic pollutants in wastewater[J]. J Appl Electrochem, 2007,(37):985-990.
- [3] 刘凤喜,李志东,李娜,等.Fenton 及电-Fenton 处理难降解有机废水技术[J]. 中国环保产业,2008,(2):48-52.
- [4] 陈日耀,郑曦.电生成羟基自由基及其对染料降解脱色的研究[J]. 环境科学研究,2002,15(1):16-19.
- [5] 郑展望.非均相 UV/Fenton 处理难降解有机废水研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.

(下转第41页)

## Electrochemical deposition of Co nanowire arrays in porous alumina membrane by alternating current method

WANG Xue-hua, LI Cheng-yong, CHEN Gui, LIU Jun, CAO Hong

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** Co nanowire arrays were prepared by alternating current (AC) electrochemical deposition method in anodic aluminum oxide (PAM) templates processed by using step-decreased voltage. The morphology and structure of Co nanowires were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results indicate that nickel nanowires preferred orientation along (111) had uniform distribution in Co/PAM nano composite thin films and size were about 50 nm in diameter.

**Key words:** porous alumina membrane; alternating current electrochemical deposition; Co nanowire arrays

本文编辑:萧 宁



(上接第 37 页)

## Study on treatment of dye-wastewater by using Fe/AC three dimensional electrode method

WEI Yi, TANG Ya-fei, MING Yong

(School of and Civil Environment Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Fe/AC was used as the third electrode in a three dimensional electrode reactor which used to degrade the acid scarlet analogue wastewater, the COD and chroma removal rates by two dimensional electrode, three dimensional electrode and Fe/AC three dimensional electrode method was compared respectively, and simultaneously inspected the amount of activated carbon and the service life of Fe/AC. The result shows that the COD and chroma removal rates of Fe/AC three dimensional electrode method is much higher than that of two dimensional electrode and three dimensional electrode, the COD and chroma removal rates could reach up to 95%, 85% respectively under the optimal operation condition by this system, and characterized by distinct synergistic effect of three dimensional electrode, Fenton and adsorption.

**Key words:** Fenton; activated carbon; three dimensional electrode; acid scarlet

本文编辑:萧 宁