

2003-02-28

## Fenton Reagent Produced in Electrolysis Cell and Its Using in Degradation and Decolourization of Dye

Xi ZHENG

Ri-yao CHEN

Rui-fang LAN

Xiao CHEN

ZHEN CHEN

---

### Recommended Citation

Xi ZHENG, Ri-yao CHEN, Rui-fang LAN, Xiao CHEN, ZHEN CHEN. Fenton Reagent Produced in Electrolysis Cell and Its Using in Degradation and Decolourization of Dye[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(1): 98-103.

DOI: 10.61558/2993-074X.1492

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss1/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

· 研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2003)01-0098-07

# 电生成 Fenton 试剂及其对染料降解脱色的研究

郑曦, 陈日耀, 兰瑞芳, 陈晓, 陈震\*

(福建师范大学实验中心, 福建福州 350007)

**摘要:** 以可溶性铁为阳极, 多孔石墨电极为阴极,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质。通电后, 铁从阳极溶解生成二价亚铁离子  $\text{Fe}^{2+}$ , 氧在阴极上还原为过氧化氢  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 于电解现场发生 Fenton 反应, 产生羟基自由基即 Fenton 试剂。在低电流密度 ( $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 下, 可有效地抑制阴阳两极副反应的发生, 所产生的羟基自由基浓度足以有效地进行染料废水的降解与脱色, 脱色率达 100%,  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率达 80%。

**关键词:** 染料; 降解; 脱色; 羟基自由基; 电化学方法

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

染料的组成复杂, 难降解, 且大多是具有三致性能的有机物<sup>[1,2]</sup>。此类废水的处理主要有生物法和物理化学方法。生物法优点是处理工艺成本较低, 缺点是降解过程相对缓慢<sup>[3]</sup>, 耗时较长, 其处理设备的占地面积以及基础建设的投资均较大(一次性投资多达数百万元以上), 常令许多中小印染企业望而怯步, 而且不同的菌种只对特定的染料降解发生作用, 因此在施行生物降解之前要先进行可行性试验, 况且有关菌种退化等问题也尚待研究。物理化学方法对染料废水的脱色与降解<sup>[4]</sup>, 包括了吸附沉淀、化学氧化、光催化、高压脉冲电解、离子交换技术、超滤膜脱色技术等各种方法, 虽然效果较好, 但成本高。近年来文献上有不少关于以过氧化氢与二价铁离子反应生成的羟基自由基(即 Fenton 试剂)处理染料废水的报导, Fenton 试剂具有很高的氧化电位(2.8 V), 用于染料等有机物的降解与脱色效果显著<sup>[5-9]</sup>, 但由于需要现场加入过氧化氢与硫酸亚铁, 因此费用较高。本研究以电解法生成过氧化氢, 并以二价铁离子为催化剂, 因在电解过程中能直接生成 Fenton 试剂, 无须局外添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  和二价铁盐, 故可大幅度地降低处理成本, 该方法以其设备简单, 投资小, 占地少等优点可望付诸实际应用<sup>[10-13]</sup>。

## 1 实验方法

### 1.1 电解槽

以  $20 \text{ g/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质, 模拟的染料废水含酸性铬蓝量为  $200 \text{ mg/L}$ 。以三维铁

收稿日期: 2001-01-03, 修订日期: 2002-03-15

\* 通讯联系人, E-mail: zc1224@pub1.fz.cn

福建省教育厅(JA 00153)资助

网为阳极, 多孔石墨为阴极, 向阴极通氧(气)或空气, 其反应机制如图 1 所示 如图所示, 通电时阴、阳极上发生等当量的电化学反应, 由于阳极反应:  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  和阴极反应:  $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  均为二电子过程, 因此同一时间内于电解槽中将生成相同摩尔数的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 从而使随后进行的生成 Fenton 试剂的化学反应得以实现

## 1.2 溶液的可见光谱分析

电解前后酸性铬蓝溶液吸光度分析采用 751 GW 型分光光度计(上海分析仪器厂), 试液取样后于容量瓶中稀释, 移入石英比色槽中测试

## 1.3 红外光谱分析

酸性铬蓝溶液经电解处理, 其过滤沉淀物用 IR408 红外分光光度计(日本岛津公司)进行红外光谱分析

## 1.4 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 测试

在浓硫酸溶液中, 以一定量的重铬酸钾氧化待测样品(即电解处理前后的酸性铬蓝溶液)中的还原性物质, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液回滴, 求该试样中的耗氧量, 即  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值 算式如下:

$$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V}$$

式中,

C—硫酸亚铁铵标准溶液浓度(mol/L);

$V_0$ —空白滴定时硫酸亚铁铵标准液用量(mL);

$V_1$ —水样滴定时硫酸亚铁铵标准液用量(mL);

V—水样体积

所有实验试剂均为市售分析纯试剂

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸性铬蓝的电化学行为

图 2 示出现场酸性铬蓝溶液态极化曲线 图中实线(·)和点线(°)分别代表实验过程中向电解槽通氧和未通氧的测定结果, 如图所见, 两曲线变化走势大致相同, 电流密度小于  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 斜率变化较缓, 且前者(通氧)斜率大于后者(未通氧). 其后, 斜率转陡 二者几乎相重叠, 这表示此时两种情况均发生相同的反应 参照标准电极电位:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$  (0.00 V) 和  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$  (-0.441 V) 可知, 在如此负的电位上, 阴极上最可能发生的是析氢和析铁的反应 二者于表观电流密度小于  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 其极化曲线所呈现的差异乃表明在通氧和未通氧条件下阴极上产生了不同的反应 未通氧时, 电极上只发生  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$  (0.771 V) 反应 即  $\text{Fe}^{3+}$  在电极上还原成  $\text{Fe}^{2+}$  的反应, 因为此时溶液中生成的三价铁离子浓度很小,

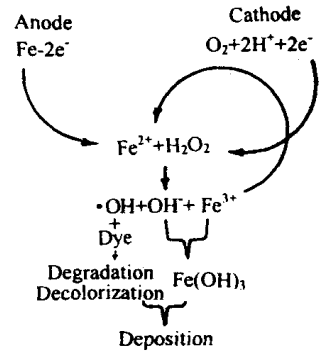


图 1 电解生成 Fenton 试剂的反应机制

Fig 1 Reaction mechanism of electrogenerated Fenton reagent in the electrolysis cell

浓差极化大,致使电极电位上升.而在通氧条件下(图2实线),则发生生成过氧化氢的反应( $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$   $0.68V$ ),此时电极电位可保持在较低的水平上,为了防止副反应,即限制析出氢和析出铁过程,必需控制好反应的条件,主要是反应温度与反应的电流密度.实验表明在碳电极上, $O_2$ 主要是发生生成 $H_2O_2$ 的二电子反应,且电流效率大于90%.在电流密度 $10\text{ mA/cm}^2$ 下,电解2h后,经 $COD_{cr}$ 测试表明此时溶液中 $COD_{cr}$ 的去除率高于80%.

## 2.2 红外光谱图分析

图3是酸性铬蓝于电化学反应处理前的红外谱图.图3A中 $3300\text{ cm}^{-1}$ 处宽大的强吸收峰是苯环上OH的特征谱峰, $1600\text{ cm}^{-1}$ 为苯环的骨架振动, $1474\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环上C=C的伸展振动吸收, $1360\text{ cm}^{-1}$ 为芳香碳与N原子相连时的振动吸收, $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 段上出现的IR微弱吸收可认为是芳香偶氮-N=N-的贡献,通常,氮氮双键的振动在IR图上是十分微弱的. $1150\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处宽大的强吸收是苯环上磺酸根基团与OH基团振动吸收叠加后引起的.当Cl与芳核连接时,由于C-Cl键的伸展振动和环的振动相互作用,所以看不到单纯的芳C-Cl键的伸展振动峰.又因为酸性铬蓝含有3个苯环,因而在 $1037\text{ cm}^{-1}$ 处出现了包含有C-Cl键伸展振动的苯环C-H面内弯曲振动的中强吸收峰.当苯环上存在5个邻接H时,其IR谱带出现在 $770\sim 730\text{ cm}^{-1}$ 处,随着邻接H个数的减少,谱带位置上移,苯环上孤立H的振动峰位于 $860\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 之间.此外 $780\text{ cm}^{-1}$ 与 $890\text{ cm}^{-1}$ 处的两个峰是由于苯环上H的面外弯曲振动吸收引起的.

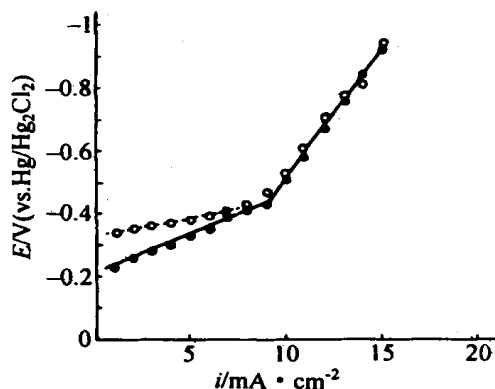


图2 酸性铬蓝溶液通氧(·)和未通氧(°)时的阴极稳态极化曲线

Fig. 2 Cathodic steady state polarization curve of the acid Chrome dye · :  $O_2$  in; ° : no  $O_2$

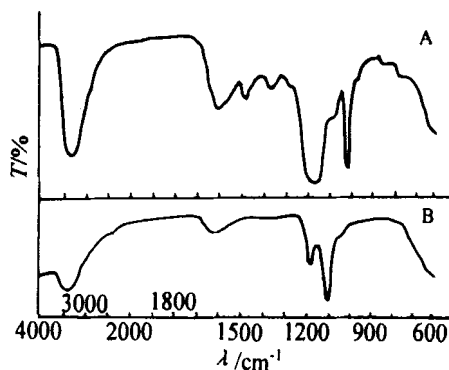
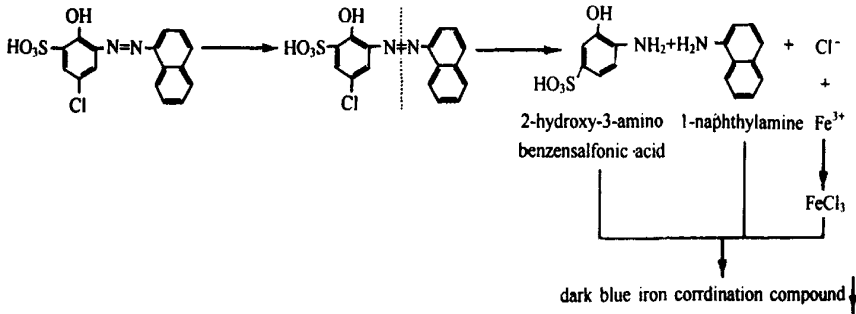


图3 酸性铬蓝经电化学反应前后的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of acid chrome dye (A) and after electrolysis for 2 h (B)

经电解槽降解脱色2h,分离干燥后沉淀物的IR谱图即如图3-B所示,此图的谱峰,仅出现Ar-OH( $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$ ),苯环上C=C振动( $1600\text{ cm}^{-1}$ )及磺酸根( $1100\text{ cm}^{-1}$ )的振动吸收,同时图3-A中 $1037\text{ cm}^{-1}$ 处的峰也不见了.用 $AgNO_3$ 检测处理液,即产生白色浑浊沉淀,且不溶解于浓硝酸中,证明溶液中有氯离子存在.由此可见,酸性铬蓝经电解处理后因

- N = N - 双键断裂而分解成萘胺与氨基苯酚磺酸两个部分. 萘胺与氨基苯酚磺酸在  $FeCl_3$  溶液中呈深蓝色, 与观察到的实验现象一致. 据此, 酸性铬蓝的降解脱色反应式可写成:



### 2 3 可见光谱图分析

图 4 示出酸性铬蓝脱色率随时间的变化曲线. 图内右下方插图是酸性铬蓝在电解处理前后测得的可见吸收光谱, 点线 (·) 为酸性铬蓝溶液于电解前的可见吸收光谱, 510 nm 是其最大的吸收峰位, 点线 (°) 为酸性铬蓝溶液在电解后的可见吸收光谱, 无特征吸收峰, 由图 4 可见, 在电解起始的头 15 min 内, 酸性铬蓝的可见吸收迅速减小, 曲线的整体走势呈对数曲线型. 2 h 之后, 其可见光区的吸收全部消失, 溶液呈无色透明状态, 说明酸性铬蓝已被降解.

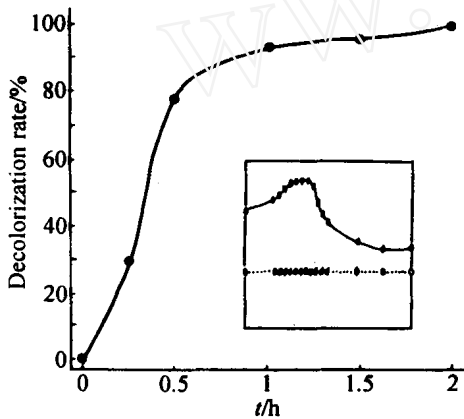


图 4 酸性铬蓝的脱色率 (插图: 酸性铬蓝电解前 (·) 和电解后 (°) 可见吸收光谱)

Fig 4 Decolourization rate of acid chrome dye  
Insert: Photo spectrum of acid chrome dye (·) and after degradation (°)

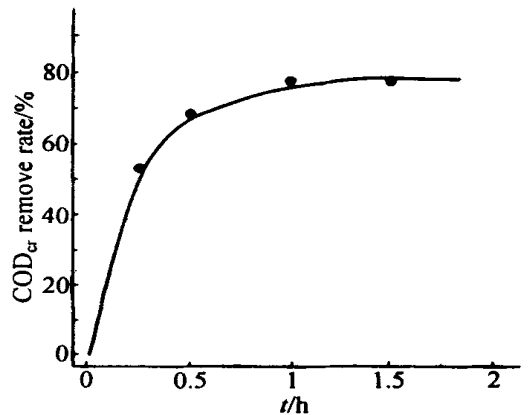


图 5 酸性铬蓝  $COD_{cr}$  去除率随时间的变化

Fig 5 Variation of  $COD_{cr}$  remove rate against treatment time

### 2 4 $COD_{cr}$ 去除率

图 5 是在不同的反应时间下测得的染料废水  $COD_{cr}$  去除率的变化. 如图, 在电解处理的前 15 min, 去除率达 56%, 电解处理 0.5 h 后去除率即达 68%, 1 h 后在达 80%.

### 3 结 论

1) 以电化学方法生成羟基自由基,并将其应用于有机染料废水的降解反应,是一快捷、经济而高效的废水处理工艺

2) 在羟基自由基的作用下,酸性铬蓝迅速降解脱色,在电解处理的头 15 min 内,去除率达 56%,0.5 h 后去除率即达 68%,1 h 后达 80%.

3) 红外光谱测定表明,酸性铬蓝在电化学处理过程中分解成萘胺与氨基苯酚磺酸两部分.两者与  $\text{Fe}^{3+}$  形成共沉淀除去

## Fenton Reagent Produced in Electrolysis Cell and Its Using in Degradation and Decolourization of Dye

ZHEN G Xi, CHEN Ri-yao, LAN Rui-fang, CHEN Xiao, CHEN ZHEN \*

(Experiment Center, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007, China)

**Abstract:** The electro-chemical processing to produce Fenton reagent has been described. Fenton reagent having a high redox potential has been used as an oxidant in treatment of dye wastewater. Results show that both of the degradation and decolourization of dyes are efficient. The decolourization of dye wastewater reaches 100%. The COD removing rate is about 80%.

**Key words:** Dye, Degradation, Decolourization, Voltammetry

### References:

- [1] Michael S Bahorshy, Textiles[J]. Water Environment Research, 1997, 169(4): 658
- [2] LI Jian-zhen. Dye Wastewater Treatment in the Dye Industries[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1997.
- [3] WAN Nian-sheng. Organic Contamination Chemistry[M]. Beijing: Sciences Press, 1990
- [4] Naumczyk J, Szykowiec L, Zieliński. Electrochemical treatment of textile wastewater[J]. Water Sci Technol, 1996, 33(7): 17.
- [5] Pignatello J. Complete oxidation of 2,4-D by Fenton's reagent[J]. Environ. Sci Technol, 1990, 24: 378
- [6] Kuo W G. Decolorizing dye wastewater with fenton reagent[J]. Wat Res, 1992, 26(7): 881
- [7] Huston P L, Pignatello J. Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction[J]. Environ. Sci Technol, 1996, 30(2): 3457.

- [8] Bockris J O M, Conway B E, Yeager E, et al Comprehensive Treatise of Electrochemistry [N]. New York: Electrochemical Processing, Plenum Press, 1981.
- [9] Pignatello J, Sun Y. Complete oxidation of metolachlor and methy parathion in water by the photoassisted Fenton reaction[J]. Water Res, 1995, 29(8): 1 837.
- [10] Sharvell H F. The activation energy of on ionic reaction[J]. J. Chem. Educ, 1996, 43(10): 555.
- [11] CHEN Zhen, ZHENG Xi, CHEN Riyao, et al Fenton reagent produced in electrolysis cell and its using in degradation and decolourization for acid chrome dye[J]. Environmental Chemistry (Chinese), 2001, 20(3): 275.
- [12] ZHENG Xi, CHEN Riyao, CHEN Zhen, et al Fenton reagent produced in electro-chemical cell and its using in degradation and decolourization of dye wastewater[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution contro (Chinese), 2001, 2(4): 72.
- [13] CHEN Riyao, ZHEN Xi, CHEN Zhen, et al The production of fenton reagent with electro-chemical method and its application in degradation and decolourization of dye[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology (Chinese), 2001, 18(3): 1.

www.cnki.net