

# 三维电极-电 Fenton 法处理孔雀石绿染料废水研究

吴娜娜<sup>1</sup>, 钱虹<sup>1</sup>, 郑璐<sup>1</sup>, 李亚峰<sup>1</sup>, 王宇思<sup>2</sup>, 王丽辉<sup>3</sup>

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 中国能源建设集团辽宁电力勘测设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110179; 3. 辽宁省送变电工程公司, 辽宁 沈阳 110022)

**摘要** 目的 研究三维电极-电 Fenton 法降解孔雀石绿废水的处理效果及各因素对废水色度和 COD 去除率的影响. 方法 控制反应时间、初始 pH 值、电解质种类和质量浓度、电解电压、极板间距和曝气强度, 分析色度和 COD 去除效果. 结果 单因素试验结果表明: 色度为 500~600 倍, COD 质量浓度为 500~600 mg/L 的孔雀石绿废水在 pH 为 3, 电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量浓度为 5 g/L, 电压 16 V, 极板间距 9 cm, 曝气强度为 0.8 L/min 的条件下反应 120 min, 脱色率和 COD 去除率分别达到了 91.97% 和 70.61%, 出水色度为 40.67 倍, 出水 COD 质量浓度为 149.69 mg/L. 满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287—2012) 间接排放标准. 结论 三维电极-电 Fenton 法能够有效处理孔雀石绿染料废水, 对废水的色度和 COD 均有较高的去除率.

**关键词** 三维电极; 电 Fenton; 染料废水; 孔雀石绿

中图分类号 TU992.3; X703

文献标志码 A

## Experimental Study on the Treatment of Malachite Green Dyeing Wastewater by Three-Dimensional Electrode Electro-Fenton Process

WU Nana<sup>1</sup>, QIAN Hong<sup>1</sup>, ZHENG Lu<sup>1</sup>, LI Yafeng<sup>1</sup>, WANG Yusi<sup>2</sup>, WANG Lihui<sup>3</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. China Energy Engineering Corporation Limited Liaoning Institute, Shenyang, China, 110179; 3. Liaoning Power Transmission and Transformation Engineering Company, Shenyang, China, 110022)

**Abstract:** In order to explore the effect of degradation of malachite green wastewater by three-dimensional electro-Fenton process and the influence of various parameters on the decoloration and COD removal rates of wastewater, the effects of reaction time, initial pH value, type and concentra-

收稿日期: 2017-03-27

基金项目: 国家“973”项目(2011CB403200); 辽宁省博士科研启动基金项目(201501070); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2015451); 沈阳建筑大学学科涵育项目(XKHY2-53); 沈阳建筑大学科学研究项目(2017023)

作者简介: 吴娜娜(1985—), 女, 博士, 主要从事水处理技术与理论方面研究.

tion of electrolyte, electrolytic voltage, plate spacing and aeration intensity on the decoloration rate and COD removal rate were analyzed. The results of single factor test showed that, under the conditions of initial pH 3,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dosage 5 g/L, voltage 16 V, plate spacing 9 cm, aeration intensity 0.8 L/min and reaction time 120 min, the decolorization rate and the COD removal rate were 91.97% and 70.61% respectively, the effluent chroma was 40.67 times, and the effluent COD concentration was 149.69 mg/L when the initial chroma was 500 ~ 600 and initial COD was 500 ~ 600 mg/L, meeting the indirect emission standard of 《Discharge standards of water pollutants for dyeing and finishing of textile industry》(GB4287—2012). Three-dimensional electrode electro-Fenton process can effectively treat malachite green dye wastewater, and has a higher removal rate of chroma and COD.

**Key words:** three-dimensional electrode; electro-Fenton process; dyeing wastewater; malachite green

染料废水在工业废水的排放中占有重要的比例,且其组成复杂,有机物污染物的含量很高,同时还具有水质水量波动大、色度高等特点<sup>[1]</sup>. 染料废水的处理难度不断加大,排放标准也日益严格. 目前,染料种类已达到上万种,人造丝皂化物、PVA 浆料和新型助剂广泛应用,抗氧化、抗生物降解和抗光解的染料技术快速发展,这使得废水中 COD 质量浓度已经上升到 2 000 ~ 3 000 mg/L. 其中,偶氮染料种类和数量位居首位,孔雀石绿是偶氮染料的一种<sup>[2]</sup>.

目前,主要采用生物法、化学法、吸附等方法处理染料废水<sup>[3-5]</sup>,然而,传统的物理、化学、生物方法都难以让废水达到排放标准. 高级氧化法<sup>[6]</sup>能够提高废水的可生化性,降解有毒有害物质,实现染料废水的达标排放,具有很好的处理效果和应用前景. 电 Fenton 法利用电化学产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  作为 Fenton 试剂的持续来源,二者反应产生的  $\cdot\text{OH}$  氧化废水中污染物质,同时  $\text{Fe}^{3+}$  在阴极被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ . 三维电极-电 Fenton 法是三维电极法和电 Fenton 法的耦合,即在二维电 Fenton 的基础上,引入粒子电极作为第三电极. 三维电极-电 Fenton 系统增大了物质传质效果,使反应区域从电极表面延伸到整个三维空间,粒子电极在电场的作用下发生极化现象,构成微电解池,在正负两极分别发生电氧化反应和还原反应,极大地提高了反

应效率<sup>[7]</sup>. 石岩<sup>[8]</sup>等研究了三维电极-电 Fenton 法处理垃圾渗滤液的处理效果和影响因素,发现在最佳反应条件下反应 180 min 后有较好的处理效果, COD、氨氮和色度去除率分别达 80.8%、55.2% 和 98.6%, 同时垃圾渗滤液的  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  由 0.125 提高至 0.486. 班福忱<sup>[9]</sup>利用三维电极-电 Fenton 试剂法对苯酚废水进行了处理,在最佳操作条件下,对苯酚去除率和 COD 去除率分别达到了 97.27% 和 89.97%,且出水水质稳定;同时对比了三维电极-电 Fenton 法和二维电 Fenton 法对苯酚的去除效果,试验结果表明:在相同条件下,三维电极-电 Fenton 法对苯酚的去除率比二维电 Fenton 法对苯酚的去除率高 20% 左右,在苯酚去除率相同时,三维电极-电 Fenton 法的能耗仅为二维电 Fenton 法的一半左右. 说明三维电极-电 Fenton 法是值得研究的水处理方法.

基于此,笔者采用三维电极-电 Fenton 法处理孔雀石绿染料废水,分析了反应时间、初始 pH 值、电解质种类和质量浓度、电解电压、极板间距和曝气强度等因素对处理效果的影响,为处理染料废水提供了一种高效的处理方法.

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验用水

试验选用孔雀石绿为处理对象,为更好

的分析三维电极-电 Fenton 系统中各因素处理效果的影响和控制参数,排除干扰因素,试验选用自配染料废水,将孔雀石绿与去离子水按一定质量浓度进行混合,控制水质色度为 500~600 倍,COD 的质量浓度为 500~600 mg/L,并避光稳定 24 h 后进行试验,以色度和 COD 去除率作为水质指标。

## 1.2 试剂与仪器

试剂:过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、孔雀石绿( $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$ )、无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、铜化钠( $\text{NaAc}$ )、七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、硫酸银( $\text{AgSO}_4$ )、邻苯二甲酸氢钾( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ )、钼酸铵,为分析纯;重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),为优级纯。

仪器:UV759 紫外可见分光光度计、EL104 电子分析天平、JJ-4A 电动搅拌器、LZB-3WB 转子流量计(气)、X-6500 空气压缩机、80-2B 离心机、DHG-9246A 鼓风干燥箱、330f 型便携式 pH 计、HS-60-12 直流稳压电源、42L6-A 电流表、DH3-AV 电压表等。

## 1.3 试验方法

三维电极-电 Fenton 反应装置由反应器、阴阳电极板、极板固定夹、粒子电极、电动搅拌器、电流表、电压表、空气压缩机组成。其中反应器采用有效容积为 2 000 mL 的烧杯,阳极为铁板电极,阴极为石墨板电极,电极尺寸为:20 cm×6 cm×0.3 cm,与直流稳压电源连接。第三电极由质量比为 3:1 的活性炭柱(粒径 3 mm)与纳米铁粒子(粒度为 5/3~5/2 $\mu\text{m}$ )组成,投加质量浓度为 16 g/L。

取 2 000 mL 配置好的孔雀石绿染料废水放入反应器内,加入 32 g 三维粒子电极,用浓度为 1 mol/L 的硫酸和氢氧化钠调节废水 pH 值,极板固定夹固定并调节极板间距,加入一定质量浓度的电解质溶液,用空气压缩机向反应器内通入一定速率的空气,电动

搅拌机进行搅拌,调节直流稳压电源使反应在一定电压下进行。分别改变试验的不同反应因素,主要包括反应时间、初始 pH 值、电解质种类和质量浓度、电解电压、极板间距和曝气强度因素,测定色度和 COD 质量浓度。

## 1.4 分析测定方法

pH 值的测定采用 330f 型便携式 pH 计,COD 的测定采用快速密闭催化消解法,色度的测定采用稀释倍数法《中华人民共和国国家标准水质色度的测定》(GB 11903—1989)。

# 2 试验结果与讨论

## 2.1 反应时间对处理效果的影响

控制反应条件为:pH=4,电压 14 V,极板间距为 7 cm,电解质采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,投加量为 5 g/L,曝气量为 1.0 L/min,在反应 3 h 内,每隔 20 min 从反应容器中取样一次,测定孔雀石绿染料废水的色度去除率和 COD 去除率。试验结果如图 1、图 2 所示。

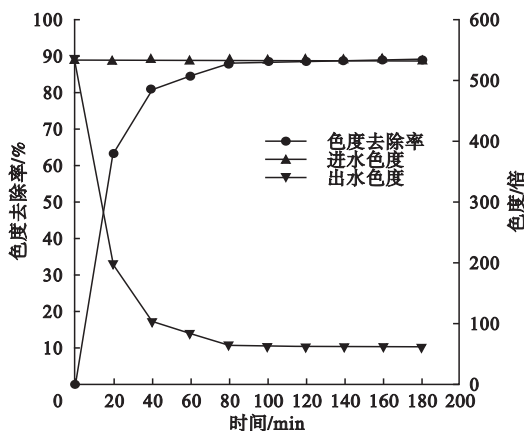


图1 反应时间对色度处理效果的影响

Fig. 1 The influence of reaction time on the decoloration rate

从图 1 和图 2 可以看出,随着反应时间的增加,脱色率和 COD 去除率呈现上升趋势。在反应的 0~60 min,这时废水中色度和 COD 质量浓度都很高,有机物能够迅速扩散到电极的表面发生反应<sup>[10]</sup>。随着反应时间的增大,染料废水被不断去除,浓差极化的作用

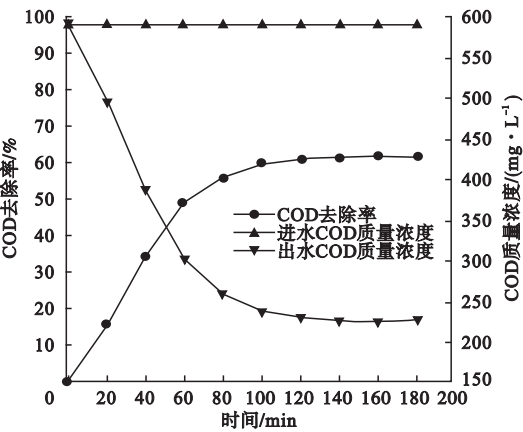


图 2 反应时间对 COD 处理效果的影响

Fig. 2 The influence of reaction time on the COD removal rate

逐渐体现出来. 在 60 ~ 120 min, 去除速度较为缓慢, 120 min 以后, 色度和 COD 去除率几乎不变. 这时, 继续增加反应时间, 已经不能提高对染料废水去除效果, 反而造成能量浪费<sup>[11]</sup>. 同时, 随着反应的进行, 废水的 pH 值不断升高,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  形成胶体物质或絮状沉淀物, 这些物质不同程度的覆盖了阴阳两极板和第三电极表面, 减弱了粒子电极的传质效率. 因此, 当反应时间过长时, 染料废水的去除效果几乎不再提高. 经以上分析, 将反应时间控制在 120 min 较为合适.

2.2 初始 pH 值对处理效果的影响

控制反应条件为: 电压 14 V, 极板间距为 7 cm, 电解质采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 投加量为 5 g/L, 曝气量为 1.0 L/min, 分别测定初始 pH 为 2、3、4、5、6、7 时反应 2 h 的溶液色度和 COD 去除率. 试验结果如图 3、图 4 所示.

由图 3 和图 4 可知: pH = 7 时, 染料废水色度和 COD 的去除效果最差; pH = 3 时, 脱色率和 COD 去除率最佳, 分别为 88.24% 和 61.16%. 试验结果证明, 酸性条件有利于染料废水色度和 COD 的去除, 此时反应器的阴极利于发生如下反应:

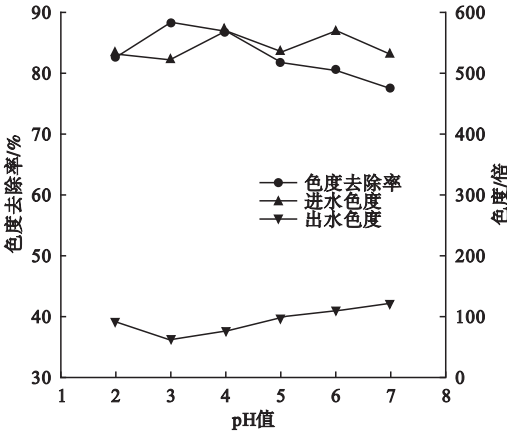


图 3 pH 对色度去除效果的影响

Fig. 3 The influence of pH on the decoloration rate

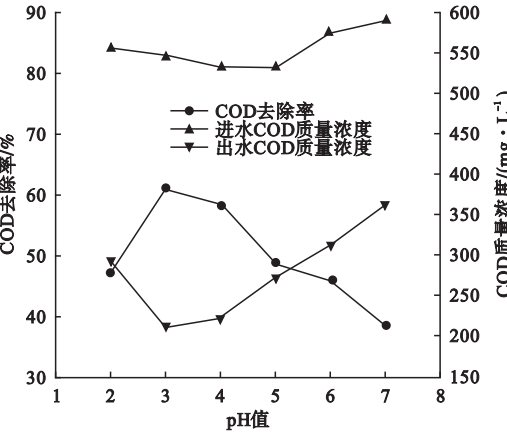
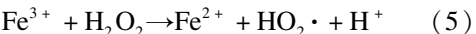
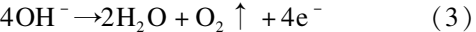
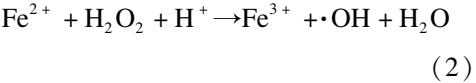
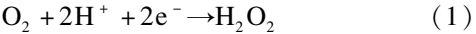


图 4 pH 对 COD 去除效果的影响

Fig. 4 The influence of pH on the COD removal rate



反应(1)生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化下产生  $\cdot\text{OH}$  (反应(2)),  $\cdot\text{OH}$  具有极强的氧化能力, 能将有机物氧化为矿物盐、 $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CO}_2$ <sup>[12]</sup>.

在酸性条件下, 阳极的析氧副反应(反应(3))得以抑制, 有利于染料废水的降解, 提高色度和 COD 的去除率. 然而, 当溶液 pH 值过低时, 易发生阴极的析氢副反应(4), 并且抑制反应(5)的发生, 降低溶液中  $\cdot\text{OH}$

的量.

因此,当 pH = 3 时,三维电极 - 电 Fenton 系统的处理效果最佳.

2.3 电解质种类及质量浓度对处理效果的影响

试验选用 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaAc 三种电解质,考察不同种类的电解质对染料废水处理效果的影响. 每次试验中投加电解质的质量浓度为 5 g/L,调节 pH = 3,电压 14 V,极板间距为 7 cm,曝气量为 1.0 L/min,反应时间为 120 min,考察不同类型的电解质对染料废水处理效果的影响,试验结果如图 5 所示.

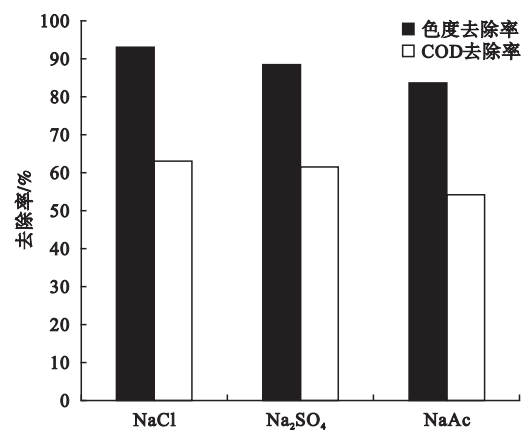


图 5 电解质种类对处理效果的影响

Fig. 5 The influence of electrolyte types on the effect of dyeing wastewater treatment

由图 5 可以看出,当选用 NaCl 为电解质时染料废水的处理效果最好,色度和 COD 去除率最高为 92.48% 和 63.27%,比选用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解质时增加了 4.24% 和 2.09%. 说明向染料废水中投加 NaCl 起到了强化降解染料废水的作用,但是 Cl<sup>-</sup> 的加入能够在电化学反应进行的过程中产生含有氯的氧化基团,如 ClO<sup>-</sup> 等,这些基团能够促进有机污染物的降解,然而在实际应用过程中,容易产生含氯的有机物,这类有毒有害的物质进入水体将对环境和人类的身体健康产生危害,因此试验不选用 NaCl 作为电解质. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在电解试验过程中不与体系中的物质发生反应,能够稳定存在,并维持三维电

极 - 电 Fenton 系统电流的稳定<sup>[13]</sup>,故试验采用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为电解质.

控制反应条件为: pH = 3,电压 14 V,极板间距为 7 cm,曝气量为 1.0 L/min,反应时间为 120 min,分别调节 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度 0 g/L、2 g/L、5 g/L、7 g/L、9 g/L,考察电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 投加量对染料废水处理效果的影响,结果如图 6、图 7 所示.

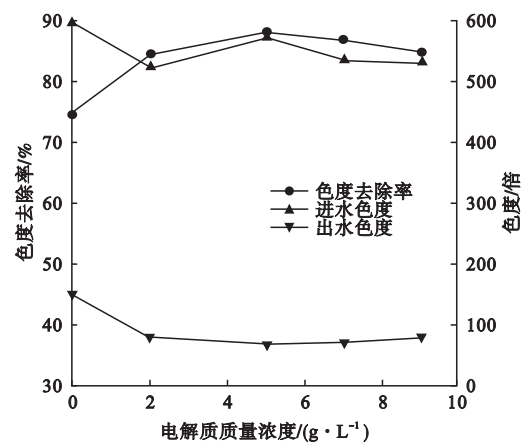


图 6 电解质质量浓度对色度处理效果的影响

Fig. 6 The influence of electrolyte concentration on the decoloration rate

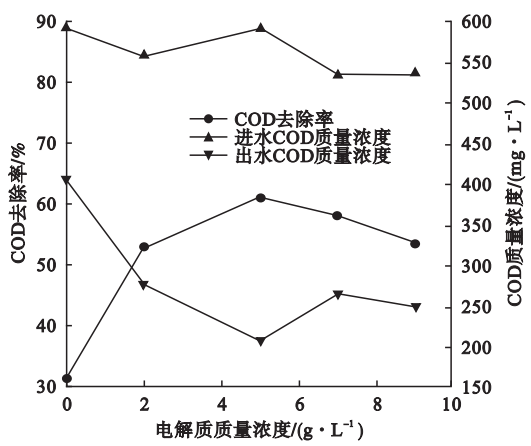


图 7 电解质质量浓度对 COD 处理效果的影响

Fig. 7 The influence of electrolyte concentration on the COD removal rate

由图 6 和图 7 可知,随着 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度的增加,色度和 COD 去除率呈现先增加后降低的趋势,当不向反应器内投加电解质时,色度和 COD 去除率仅为 74.87% 和 31.42%. 当 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度为 5 g/L 时,染



料废水的处理效果最好,色度和 COD 去除率分别为 88.24% 和 61.16%。当体系中不投加电解质时,水体导电能力很低,反应电流很小,处理效果不理想。随着电解质质量浓度的增大,溶液电导率增大,加快了溶液中各类基团和离子运动速率,大大增加孔雀石绿及其中间产物与氧化性基团的接触机会,从而氧化反应速率变大,染料废水的处理效果也显著增强。当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量浓度超过 5 g/L 时,不仅反应电流增加,短路电流和旁路电流也随之增大,且这两种电流的增长程度要高于反应电流的增加,导致电流效率的降低。

电解质质量浓度过大,体系中有大量的能耗浪费在副反应上,使反应体系的整体温度提高<sup>[14]</sup>。同时,过多的电解质离子覆盖在阴阳两极和粒子电极表面,阻碍了电极表面产生  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  的反应,因此电解质质量浓度过高时,染料废水的处理效果并不理想<sup>[15]</sup>。综上,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质质量浓度为 5 g/L 时,三维电极 - 电 Fenton 系统对染料废水的处理效果最好。

2.4 电压对处理效果的影响

控制反应条件为:  $\text{pH} = 3$ , 极板间距为 7 cm,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  投加量为 5 g/L, 曝气量为 1.0 L/min, 反应时间为 120 min, 电压为分别为 10 V、12 V、14 V、16 V、18 V、20 V, 考察电压对染料废水处理效果的影响, 关系曲线如图 8、图 9 所示。

电压是三维电极 - 电 Fenton 反应器处理染料废水的基础条件, 电压可以决定阴阳两极的电极电位, 当加在粒子电极上的电压达不到分解电压时, 此时产生的电流为旁路电流或短路电流等无效电流。当加在三维粒子电极两端的电压大于分解电压时, 三维粒子电极便会在电场的作用下, 在两端分别带正负电, 即每个粒子形成复极性微电极, 适当的电解电压能够提高染料废水的反应速率, 并提高废水中有机污染物的降解效果。

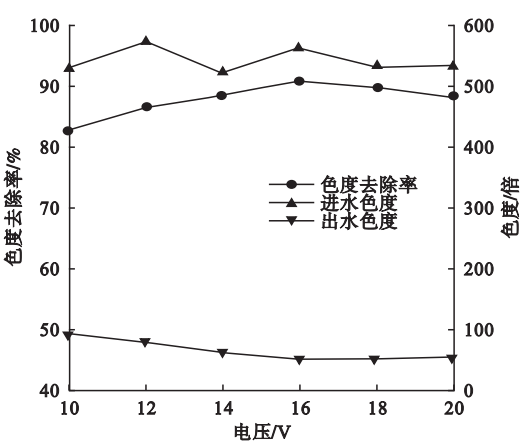


图 8 电压对色度处理效果的影响

Fig. 8 The influence of voltage on the decoloration rate

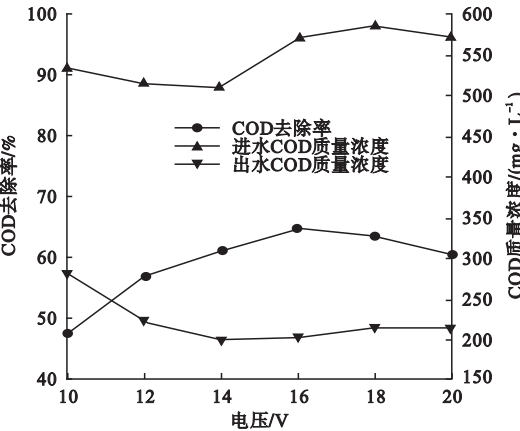


图 9 电压对 COD 处理效果的影响

Fig. 9 The influence of voltage on the COD removal rate

从图 8 和图 9 中可以看出, 随着电解电压的增加, 色度和 COD 去除率呈现先上升后下降的趋势。当电压较低时, 去除效果随电压升高的上升趋势较为明显, 当电压为 16 V 时去除效果最佳, 色度和 COD 的去除率分别为 90.62% 和 64.79%。这是因为, 在相同的反应器中, 随着电压的增大, 电能不断增加, 三维电极 - 电 Fenton 系统内的氧化还原反应进行充分, 去除效果也随之增加。但任何电化学反应器均存在输入能量的限值, 当电压过大时, 去除效果反而没有增加, 还会促进电化学反应副反应的发生, 此时大量能量消耗于副反应, 有机污染物在三维粒子电极上不能

很好地发生降解反应,此时,染料废水的去除效果有所降低,这与许宁<sup>[16]</sup>等人的试验研究结果一致. 综上可知,当电解电压 16 V 为三维电极 - 电 Fenton 系统处理染料废水的电压最优反应条件.

2.5 极板间距对处理效果的影响

在设计三维电极 - 电 Fenton 反应器时,极板间距是需要考虑的重要因素之一,在相同条件下,极板间距越小,极板间的电阻就越小,反应电流越大,处理效果也有所提高. 然而极板间距过小,在处理同等水量的废水时,装置的占地面积较大,且能耗高. 因此,在采用三维电极 - 电 Fenton 法处理染料废水时,极板间距直接影响着电解电势的大小.

控制反应条件为:调节 pH = 3, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 投加量为 5 g/L,曝气量为 1.0 L/min,反应时间为 120 min,电压 16 V,控制极板间距分别为 3 cm、5 cm、7 cm、9 cm、11 cm,考察极板间距对染料废水处理效果的影响. 极板间距对色度和 COD 的去除效果如图 10、图 11 所示.

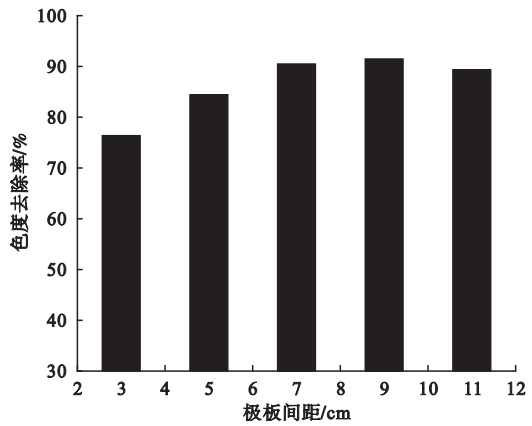


图 10 极板间距对色度处理效果的影响

Fig. 10 The influence of plate spacing on the decoloration rate

由图 10、图 11 可以看出,当极板间距为 3 cm 时,色度和 COD 的去除率较低,间距增大到 5 cm 时,去除率明显提高,继续增大间距去除率缓慢升高,当间距为 9 cm 时,色度和 COD 去除率均达到最大,分别为 91.42%

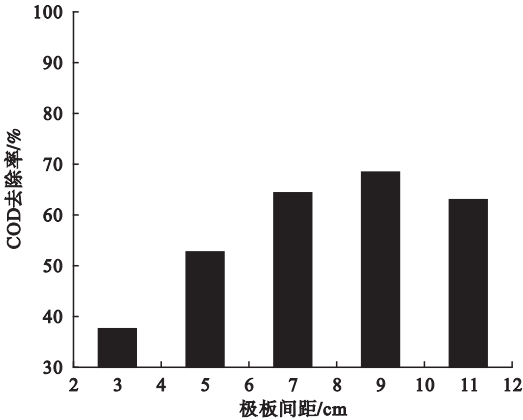


图 11 极板间距对 COD 处理效果的影响

Fig. 11 The influence of plate spacing on the COD removal rate

和 68.54%. 当间距大于 9 cm 后,去除率均呈下降趋势. 这是因为,极板间距的变化引起电阻大小的改变. 当极板间距较小时,体系电阻也比较小,随之电流增大,但同时使得溶液浓差极化严重,降低电流效率. 另外,间距过小导致加入的三维粒子电极会游离到两电极板之外,减弱了三维粒子电极的极化效果,从而降低染料废水中有机物的降解速度,影响色度和 COD 的去除率<sup>[17-18]</sup>. 随着极板间距的增大,电阻随之增大,但溶液的传质效果较好,色度和 COD 去除率提高. 若极板间距过大时体系的电阻过大,恒压条件下电流较小,活性炭和纳米铁三维电极受到的极化作用很小,从而降低了废水中有机物在粒子电极表面的降解速度<sup>[19]</sup>,不利于色度和 COD 的去除. 因此出现了图 10 和图 11 所示的随着极板间距的增大,色度和 COD 的去除率呈现先增大后减小的趋势. 综合考虑,三维电极 - 电 Fenton 系统处理染料废水的最佳极板间距为 9 cm.

2.6 曝气强度对处理效果的影响

在三维电极 - 电 Fenton 系统中,反应过程包括气 - 液 - 固多相的接触,因此曝气可以起到以下三方面作用:使三维粒子电极处于悬浮状态,减少短路现象的产生,增加粒子电极的复极化数量,使电极面积得到扩大;向

系统中补充氧气,有利于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  的产生,从而提高对废水的处理效果;在一定程度上起到搅拌的作用,并抑制析氧反应的发生,提高反应的传质效率<sup>[20-22]</sup>.

为考察曝气强度的变化对孔雀石绿染料废水处理效果的影响,试验控制反应条件为:  $\text{pH}=3$ , 极板间距为 9 cm,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  投加量为 5 g/L, 电压 16 V, 反应时间为 120 min, 将曝气强度分别设置为 0 L/min, 0.2 L/min, 0.4 L/min, 0.6 L/min, 0.8 L/min, 1.0 L/min, 1.2 L/min, 色度去除率和 COD 去除率随曝气强度的变化关系如图 12、图 13 所示.

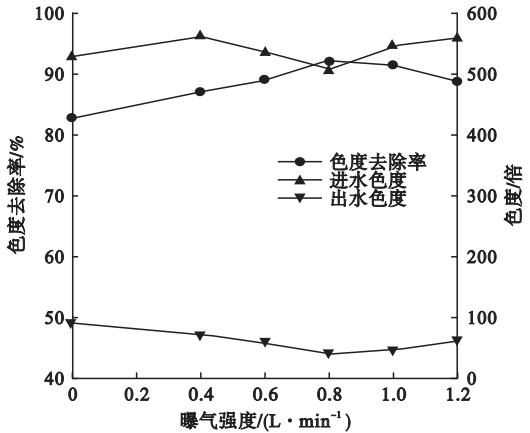


图 12 曝气强度对色度处理效果的影响

Fig. 12 The influence of aeration volume on the decoloration rate

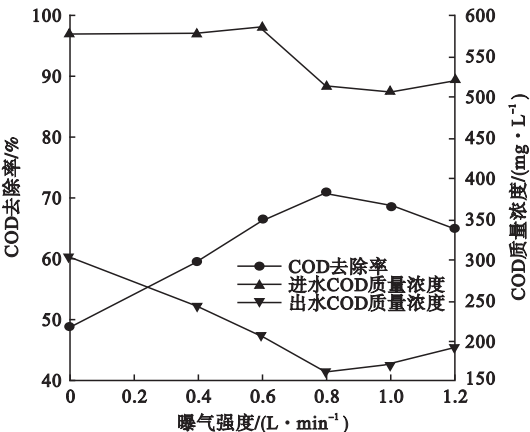


图 13 曝气强度对 COD 处理效果的影响

Fig. 13 The influence of aeration volume on the COD removal rate

由图 12 和图 13 可知, 三维电极 - 电 Fenton 系统在不曝气的条件下, 色度和 COD 的去除率仅有 82.73% 和 48.74%. 此时的氧气主要来源于水解(阳极析氧反应:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ) 或者来自于溶液中的溶解氧, 这时系统中电解液不能满足三维粒子电极的有效悬浮. 进一步向反应器内提供氧气, 此时更有利于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  的产生, 因此色度和 COD 的去除率相较于不曝气时有所提高, 当曝气强度达到 0.8 L/min 时, 染料废水的处理效果达到最优, 色度和 COD 去除率分别为 91.97% 和 70.61%. 出水色度为 40.67 倍, COD 质量浓度为 149.69 mg/L, 满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287—2012) 所要求的色度不超过 80, CODcr 质量浓度不超过 200 mg/L 的间接排放标准. 然而, 并不是曝气强度越大, 处理效果越好, 当曝气强度提高到 1.0 L/min 和 1.2 L/min 时, 色度和 COD 去除率反而有所下降, 分析原因为当曝气强度达到一定值后, 悬浮的三维粒子电极的状态不再发生很大的变化, 因此对有机污染物的降解效果也不再提升. 反而, 空气流量过大, 导致有机污染物不能够在电极表面停留足够时间, 同时过量的氧气会与废水中的  $\text{Fe}^{2+}$  发生反应, 生成  $\text{Fe}^{3+}$ , 并形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  絮凝物, 这种沉淀絮凝物附着在三维粒子电机的表面, 会影响粒子电极表面的氧化降解反应, 从而导致去除效果的降低. 因此, 曝气强度应控制在最优值, 该体系选择曝气强度为 0.8 L/min 时, 效果最优.

3 结 论

(1) 脱色率和 COD 去除率随着反应时间的增加而提高, 综合考虑处理效果和运行成本, 控制反应时间为 120 min.

(2) 酸性条件利于反应的进行, 但是 pH 过低时阴极易发生析氢反应抑制  $\cdot\text{OH}$  的生成反应, pH 为 3 时处理效果最佳.



(3)对比三种电解质对处理效果的影响,结果表明 NaCl 作为电解质时处理效果最佳,但是考虑  $\text{Cl}^-$  对水质造成的污染,试验选取处理效果次之但性质稳定的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解质,并且当其投加量为 5 g/L 时,色度和 COD 去除率均最高。

(4)随电压增大,色度和 COD 去除率先增大后减小的趋势,当电压为 16 V 时,处理效果最佳。

(5)当极板间距为 9 cm 时,体系的传质效果好,溶液浓差极化不明显,电流效率高,同时粒子电极降解有机物能力较强,利于色度和 COD 的去除。

(6)当曝气强度为 0.8 L/min 时,既促进了氧化活性物质的产生又不至于使空气流量过大而影响有机物在电极表面的停留时间,同时对  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化作用不明显,故处理效果最好。

(7)单因素试验结果表明:在 pH 为 3,电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  质量浓度为 5 g/L,电解电压为 16 V,极板间距为 9 cm,曝气强度为 0.8 L/min 的条件下,反应 120 min,废水的脱色率和 COD 去除率分别达到了 91.97% 和 70.61%,进水色度为 500 ~ 600 倍,COD 质量浓度为 500 ~ 600 mg/L 的孔雀石绿废水出水色度为 40.67 倍,出水 COD 质量浓度为 149.69 mg/L,满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287—2012)所要求的色度不超过 80,COD<sub>Cr</sub> 质量浓度不超过 200 mg/L 的间接排放标准。

## 参考文献

[1] 奚旦立,马春燕.印染废水的分类、组成及性质[J].印染,2010,36(14):51-53.  
(XI Danli, MA Chunyan. Classification, composition and properties of dyeing effluents[J]. Dyeing & finishing, 2010, 36(14): 51-53.)

[2] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.  
(REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanqian,

et al. A review on treatment methods of dye wastewater[J]. CIESC journal, 2013, 64(1): 84-94.)

- [3] 冯凯,邱木清.生物法处理染料废水的研究与进展[J].工业水处理,2009,29(2):19-21.  
(FENG Kai, QIU Muqing. Research on the treatment of dyeing wastewater by biological method and its development[J]. Industrial water treatment, 2009, 29(2): 19-21.)
- [4] 胡必清,朱亚伟.印染废水的化学法处理研究进展[J].印染,2016(13):46-50.  
(HU Biqing, ZHU Yawei. Progress on dyeing wastewater treatment by chemical methods[J]. Dyeing & finishing, 2016(13): 46-50.)
- [5] 陈梦瑶,王营茹,曾伟,等.吸附-絮凝法处理亚甲基蓝染料废水的研究[J].工业安全与环保,2017,43(1):24-28.  
(CHEN Mengyao, WANG Yingru, ZENG Wei, et al. Study on the treatment of methylene blue dye wastewater by adsorption-flocculation method[J]. Industrial safety and environmental protection, 2017, 43(1): 24-28.)
- [6] LIU Y, ZHANG J, SHENG C, et al. Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from coal-fired flue gas by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process[J]. Chemical engineering journal, 2010, 162(3): 1006-1011.
- [7] DONG X, MA Y, ZHU G, et al. Synthesis of graphene-carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(33): 17044-17048.
- [8] 石岩,王启山,岳琳,等.三维电极-电 Fenton 法处理垃圾渗滤液[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2009,42(3):248-252.  
(SHI Yan, WANG Qishan, YUE Lin, et al. Treatment of landfill leachate by three-dimensional-electrode electro-Fenton process[J]. Journal of Tianjin university (science and technology), 2009, 42(3): 248-252.)
- [9] 班福忱.三维电极-Fenton 试剂法处理苯酚废水的试验研究[D].沈阳:东北大学,2010.  
(BAN Fuchen. Study on the treatment of phenol wastewater by three-dimensional electrode-Fenton reagent method[D]. Shenyang: North-eastern University, 2010.)
- [10] WANG J B, YANG C L, DUAN X J, et al. Electrochemical oxidation of the effluent from coking wastewater treatment plants using Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> electrode[J]. Applied mechanics & materials, 2014, 587-589: 629-635.
- [11] 管玉琢.活性炭纤维阴极电 Fenton 法处理苯

- 酚废水的试验研究[D]. 沈阳:沈阳建筑大学,2011.
- (GUAN Yuzhuo. Study on the phenol wastewater treatment by activated carbon fibre cathode electro Fenton method[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University,2011. )
- [12] 李亚峰,崔宸,彭冠涵. 非均相 UV / Fenton 法降解活性艳红染料废水的试验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2015,31(5): 929-935.
- (LI Yafeng, CUI Chen, PENG Guanhan. Study on reactive red X-3B dye wastewater treatment by the heterogeneous UV/Fenton oxidation method[J]. Journal of Shenyang jianzhu university ( natural science ), 2015, 31 ( 5 ): 929-935. )
- [13] 杜琳,吴进,李桂英,等. 光电催化降解活性艳红 K-2BP 中电解质 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的作用研究[J]. 化学学报,2006,64(24): 2486-2490.
- (DU Lin, WU Jin, LI Guiying, et al. Effect of electrolytes NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on the photo electrocatalytic degradation of reactive brilliant K-2BP [J]. Acta chimica sinica, 2006, 64 (24): 2486-2490. )
- [14] ZHAO X, LI A, MAO R, et al. Electrochemical removal of haloacetic acids in a three-dimensional electrochemical reactor with Pd-GAC particles as fixed filler and Pd-modified carbon paper as cathode [J]. Water research, 2014, 51: 134-143.
- [15] 何文妍,马红竹,余婕. 电 Fenton 方法在甲基橙染料废水中的试验研究[J]. 水处理技术, 2013(39): 17-21.
- (HE Wenyan, MA Hongzhu, YU Jie. Study on electro-Fenton treatment of methyl orange dye wastewater. [J]. Technology of water treatment, 2013(39): 17-21. )
- [16] 许宁,陶秀祥,吕则鹏. 复极性流化床三维电极反应器处理焦化废水的试验研究[J]. 煤炭工程,2008(4): 74-76.
- (XU Ning, TAO Xiuxiang, Lü Zepeng. research on the treatment of coke plant wastewater by bipolar three-dimensional fluidized bed electrode reactor [J]. Coal engineering, 2008(4): 74-76. )
- [17] 杨瑞洪,马裕华,陈箫声. 负载型三维粒子电极技术处理农药生产废水研究[J]. 工业水处理,2016,36(9): 43-46.
- (YANG Ruihong, MA Yuhua, CHEN Xiaosheng. Study on the pretreatment of wastewater from pesticide production by supported three-dimension particle electrodes technology [J]. Industrial water treatment, 2016, 36 ( 9 ): 43-46. )
- [18] LIU W, AI Z, ZHANG L. Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment[J]. Journal of hazardous materials, 2012(243): 257-264.
- [19] 代理. 三维电极协同紫外光催化法处理焦化废水的试验研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- (DAI Li. Research on the treatment of coking wastewater by three-dimensional electrode combined with ultraviolet photocatalysis [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012. )
- [20] HE C, XIONG Y, SHU D, et al. Performances of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline [J]. Chemical journal on internet, 2002, 4(11): 32-42.
- [21] FU Fenglian, ZHANG Hanxia, JIANG Shuxian, et al. Removal of an azo dye synthetic wastewater by advanced Fenton process combined with ultrasound [J]. Journal of natural science of Heilongjiang university, 2011, 28 (1): 106-112.
- [22] YAN L, WANG Y, LI J, et al. Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment [J]. Desalination, 2014, 341(10): 87-93.