

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.05.006

## 基于炭膜阴极的电芬顿系统对于甲基橙的降解

赵斌<sup>1,2,3</sup>, 蔡行知<sup>1</sup>, 杨鑫<sup>1</sup>, 王亮<sup>1,2,3</sup>

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 3. 沧州市天津工业大学研究院, 河北 沧州 061000)

**摘要:** 为改善电芬顿对甲基橙模拟废水的处理效果, 以导电炭膜作为穿透式阴极构建电化学反应器。在优化过滤通量、溶液初始 pH 值、电流强度、Fe<sup>2+</sup> 浓度的基础上, 分析了炭膜过滤通量对电芬顿系统运行效果的影响机制。结果表明: 当过滤通量为 100 L/(m<sup>2</sup>·h) (简称为 LMH)、溶液初始 pH 值为 3、电流强度为 40 mA、Fe<sup>2+</sup> 浓度为 0.2 mmol/L 的条件下, 反应 80 min 后, 甲基橙和总有机碳的去除率分别达到 95% 和 66%; 提高过滤通量能够显著促进甲基橙降解, 过滤通量 100 LMH 时的一级反应速率常数与无过滤相比提高 3 倍; 过滤能够通过加速传质、增大电极活性面积实现溶液中扩散电阻和电极内阻的降低, 达到提高电流效率的效果, 因此, 阴极产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及还原 Fe<sup>3+</sup> 的能力增强, 促进了芬顿反应的发生, 提高了甲基橙的去除效率。

**关键词:** 炭膜; 电芬顿; 氧还原; 染料降解

中图分类号: TQ035; TS199

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)05-0036-07

### Degradation of methyl orange by electro-Fenton system based on carbon membrane cathode

ZHAO Bin<sup>1,2,3</sup>, CAI Xingzhi<sup>1</sup>, YANG Xin<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. Cangzhou Institute of Tiangong University, Cangzhou 061000, Hebei Province, China)

**Abstract:** In order to improve the treatment efficiency of simulated wastewater containing methyl orange by electro-Fenton, a conductive carbon membrane was used as the flow-through cathode for the electrochemical reactor. The effects of permeate flux of carbon membrane, initial pH value, current density, and Fe<sup>2+</sup> concentration on the degradation of methyl orange were investigated, and the influence mechanism of the permeate flux on the operating performance of electro-Fenton system was discussed. The results indicated that under the conditions of a permeate flux of 100 L/(m<sup>2</sup>·h) (LMH), an initial pH value of 3, a current intensity of 40 mA, and a Fe<sup>2+</sup> molar concentration of 0.2 mmol/L, the removals of methyl orange and total organic carbon after 80 minutes of reaction reached 95% and 66%, respectively. Increasing the permeate flux could significantly promote the degradation of methyl orange. When the permeate flux was 100 LMH, the first-order kinetics coefficient was 3 times higher than that without filtration. The filtration could reduce the diffusion resistance in the solution and the internal resistance of the electrode by accelerating mass transfer and increasing the active area of the electrode, thus improving the current efficiency. Therefore, the cathode produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and reduced Fe<sup>3+</sup> more effectively, which promoted the Fenton reaction and enhanced the methyl orange degradation.

**Key words:** carbon membrane; electro-Fenton; oxygen reduction; degradation of dye

收稿日期: 2024-03-01

基金项目: 河北省自然科学基金重点项目(B2023110025); 沧州市重点研发计划指导项目(222109009); 沧州市天津工业大学研究院产业化项目(TGCYY-Z-0101)

第一作者: 赵斌(1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水处理理论与技术。E-mail: zhaobin@tiangong.edu.cn

通信作者: 王亮(1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为膜法水处理技术。E-mail: mashi7822@163.com

纺织印染废水由于其成分复杂、色度深、可生化性差,直接排放会对自然水体产生污染,引起生态安全隐患<sup>[1-2]</sup>,严重影响人体健康<sup>[3]</sup>。目前用于纺织印染废水处理的技术主要有生物法、混凝法、吸附法、膜过滤法、高级氧化法及其组合工艺<sup>[2-5]</sup>,但技术适用性、处理效率、投资和处理成本、可操作性以及耐冲击性等方面的不足影响了技术的应用效果,制约了纺织印染行业的发展。

芬顿法是指在酸性条件下  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  反应,产生  $\cdot\text{OH}$  等高氧化性物种,从而有效降解有机物的方法<sup>[1-5]</sup>。该方法具有工艺简单、成本低的特点,适用于印染废水、焦化废水、石化废水的处理<sup>[5-6]</sup>。但  $\text{H}_2\text{O}_2$  性质活泼,运输和贮存难度大,并且反应中  $\text{Fe}^{2+}$  消耗快,难再生,铁泥产量大,给实际应用带来了一系列问题。电芬顿法利用阴极反应实现  $\text{O}_2$  双电子还原原位生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并促进  $\text{Fe}^{2+}$  再生,有效克服了传统芬顿技术的不足<sup>[6-7]</sup>。碳布<sup>[8]</sup>、石墨<sup>[9]</sup>、生物炭<sup>[10-11]</sup>等炭基材料是电芬顿中常用的阴极材料。Khan 等<sup>[12]</sup>以碳毡为阴极、Ti/IrO<sub>2</sub> 电极为阳极构建电芬顿系统降解活性蓝 RB19,在 10 mmol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质溶液中,施加电压 8 V,添加  $\text{FeSO}_4$  0.6 mmol/L,处理 40 min 后 RB19 去除率为 90%。Kuleyin 等<sup>[13]</sup>以石墨片作为电芬顿的阴极和阳极连续处理生化后的纺织印染废水,在 pH 值 3、电流强度 1.65 A、 $\text{FeSO}_4$  2 mmol/L、流量 5 mL/L(停留时间 60 min)的条件下,色度、化学需氧量(COD)和总有机碳(TOC)的去除率分别达到 89%、93%和 58%,耗能为 16 kW·h/m<sup>3</sup>,电流效率为 0.3。为进一步提升电芬顿系统的处理效率,研究者尝试对炭基电极进行改性处理。Zhu 等<sup>[14]</sup>对石墨板进行 N、S 共掺杂处理,改性后的电极作为阴极可以改善  $\text{O}_2$  双电子还原的选择性, $\text{H}_2\text{O}_2$  产量提高 42%,以电芬顿系统处理水中的磺胺嘧啶、磺胺塞唑、磺胺地索辛,在 60 min 内去除率可达 100%,矿化程度为 40%~52%。Xie 等<sup>[15]</sup>在碳毡上沉积 Fe 掺杂 Ce/Zr 氧化物,催化成分可以有效促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生高活性  $\cdot\text{OH}$ ,以其构建的电芬顿系统处理水中的聚丙烯酰胺,在 300 min 内去除率达到 90%以上,TOC 去除率比无金属催化剂沉积的碳毡电极提高近 40%。

常规平板电极的处理能力往往受限于传质和电极面积。为提高电化学系统的运行性能,研究者提出了穿透式电极的概念。以导电性多孔材料作为电极,在外力作用下待处理溶液强制透过电极,可以在微纳尺度提高传质、加速电子传递,暴露更多的活性位点,从而大幅度提升电化学系统的处理效能<sup>[15-16]</sup>。Ji 等<sup>[17]</sup>制备了层状石墨烯负载聚苯胺(LGS-PANI)的穿透式电

极用于电催化还原六价铬。与浸没式平板电极相比,穿透式电极在酸性和中性溶液中分别提高反应速率 6.4 倍和 17.3 倍。Ma 等<sup>[18]</sup>以多孔钛为阳极、炭黑改性石墨毡为阴极构建了穿透式电芬顿系统。穿透式的运行模式能够显著促进阴极  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成,促进了亚甲基蓝(MB)的去除及矿化,并降低了运行能耗。

本文以具有良好导电性的管式炭膜作为阴极构建电芬顿系统,考察了过滤通量、pH 值、电流强度和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度等条件对甲基橙降解效果的影响,重点分析了炭膜过滤通量对电芬顿运行效果的影响机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与设备

材料:甲基橙,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司; $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,分析纯,天津市化学试剂供销公司; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,维克特(天津)化工产品贸易有限公司;管式炭膜,由大连理工大学王同华教授提供,以环氧树脂封存为膜组件,外表面积为 10 cm<sup>2</sup>。

设备:DJS-292 型恒电位仪,上海雷磁公司;UV-2550 型紫外-可见分光光度计、TOC-Lcph 型总有机碳分析仪,日本 Shimadzu 公司;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华公司;S4800 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;APOLLO XL 型能谱仪,美国 EDAX 公司。

### 1.2 电芬顿反应降解甲基橙

实验在图 1 所示无隔膜单室反应器中进行,以 DJS-292 型恒电位仪作为电源。阳极为铂片电极(1 cm<sup>2</sup>),阴极为管式炭膜电极,间隔 3 cm。炭膜以负压模式运行,以蠕动泵提供动力,过滤出水循环回反应器中。

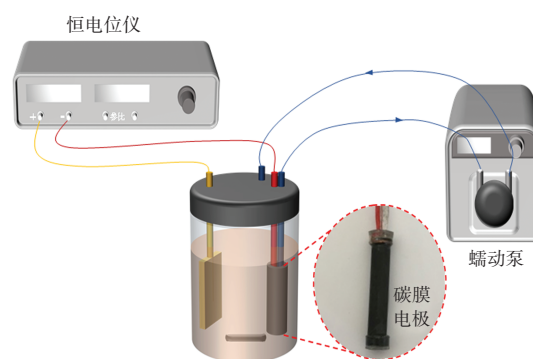


图 1 反应装置示意

Fig.1 Diagram of experimental set-up

待处理溶液为 100 mg/L 甲基橙水溶液,加入 0.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为支持电解质,以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 值,以磁力搅拌混合溶液并提供氧气。向溶液中加入一定量  $\text{FeSO}_4$  后,接通电源。通过调节蠕动泵转速控

制炭膜通量。实验以批次模式运行,单批次处理时间为 80 min,期间取样进行分析。因炭膜吸附所导致的甲基橙浓度降低约占 10%。

### 1.3 性能测试与表征

(1) 浓度测定: 甲基橙浓度以 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测量,测试前以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液调节样品 pH 值至 3; TOC 以 TOC-Lcph 型总有机碳分析仪测量;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度以草酸钛钾分光光度法测量;  $\text{Fe}^{2+}$  浓度以邻菲罗啉分光光度法测量。

(2) 炭膜电极电化学性能: 分别将炭膜电极、铂片电极、饱和甘汞电极(SCE)用作工作电极、对电极和参比电极,采用 CHI660E 型电化学工作站测试炭膜电极的电化学性能。炭膜与蠕动泵连接,调节通量;以 pH = 3 的 0.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解液,测试前向电解液中通入空气 20 min。循环伏安(CV)测试电势-0.5~0.5 V,扫描速率为 10 mV/s。交流阻抗(EIS)测试频率范围 0.01~105.00 Hz,振幅 5 mV。

(3) 炭膜表面形貌: 使用后的炭膜经干燥后以 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌,并以 APOLLO XL 型能谱仪(EDS)分析表面铁元素。

## 2 结果与讨论

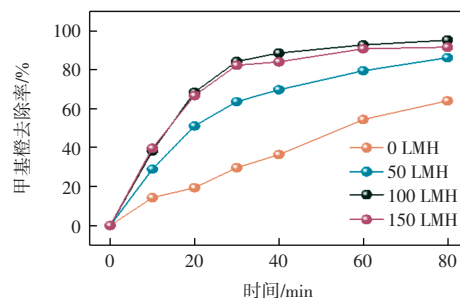
### 2.1 通量对甲基橙降解过程的影响

在溶液 pH = 3、电流强度 40 mA、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度 0.2 mmol/L 的初始条件下开启循环过滤后,炭膜通量对甲基橙降解过程的影响如图 2 所示。

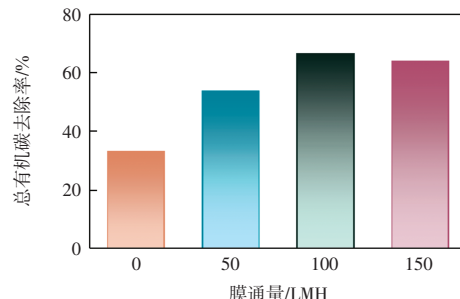
由图 2 可知,开启循环过滤后,电芬顿体系对甲基橙的降解速度显著提升。当通量由 0 提升至 50 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) (简称为 LMH),80 min 后甲基橙去除率由 64% 显著提升至 86%;进一步提升通量至 100 LMH,去除率达到 95%。这是由于提升炭膜电极通量,能够借助外力强化  $\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等反应物向电极的扩散,减轻传质对反应的抑制,从而加速了电极反应速率<sup>[19]</sup>。另一方面,更多的反应物随水流进入膜孔和膜内侧,相当于增大了电极电活性面积,也有利于反应速率的提升<sup>[20]</sup>。继续提升通量至 150 LMH,甲基橙降解效果基本维持不变,炭膜通量对电芬顿反应的促进作用基本达到平衡。反应 80 min 后体系中 TOC 去除率随通量的变化趋势与甲基橙去除率基本相同。通量为 100 LMH 时 TOC 的去除率为 67%,是无过滤时的 2 倍。

分别以式(1)一级反应动力学方程和式(2)二级反应动力学方程对电芬顿体系中甲基橙去除率随时间变化过程进行拟合,结果如表 1 所示。

$$C_t = C_0 \exp(-k_1 \cdot t) \quad (1)$$



(a) 甲基橙去除效果



(b) 总有机碳去除率

图 2 炭膜过滤通量对甲基橙降解的影响

Fig.2 Effect of permeate flux of carbon membrane on methyl orange degradation

表 1 电芬顿降解甲基橙反应的动力学拟合

Tab.1 Kinetic fitting results of methyl orange removal by electro-Fenton

通量/LMH	一级反应动力学		二级反应动力学	
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
0	$1.235 \times 10^{-2}$	0.991	$1.782 \times 10^{-4}$	0.955
50	$3.123 \times 10^{-2}$	0.983	$6.340 \times 10^{-4}$	0.976
100	$5.482 \times 10^{-2}$	0.993	$1.957 \times 10^{-2}$	0.881
150	$5.160 \times 10^{-2}$	0.986	$1.368 \times 10^{-2}$	0.946

$$C_t = C_0 / (1 + k_2 C_0 \cdot t) \quad (2)$$

式中:  $C_0$  和  $C_t$  分别表示 0 时刻和  $t$  时刻后溶液中甲基橙的质量浓度 (mg/L);  $k_1$  为一级反应速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  为二级反应速率常数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $t$  为反应时间 (min)。

由表 1 可知,一级反应动力学方程能够更好地描述不同炭膜通量下的甲基橙去除过程,相关系数 ( $R^2$ ) 高于 0.980。其中,通量 100 LMH 下得到一级反应速率常数为  $5.482 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,超过无通量下速率常数 3 倍,表明提高炭膜通量能够显著提高甲基橙的降解速率。

### 2.2 炭膜电极电芬顿运行条件优化

初始 pH 值、电流强度以及  $\text{Fe}^{2+}$  浓度是影响电芬顿系统运行效果的重要操作条件,本文以单因素实验考察上述操作条件在炭膜过滤通量为 100 LMH 时对电芬顿降解甲基橙的影响。

#### 2.2.1 初始 pH 值对甲基橙降解效果的影响

在电流强度 40 mA、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度 0.2 mmol/L 条件下,溶

液初始pH值对甲基橙的降解效果影响如图3所示。

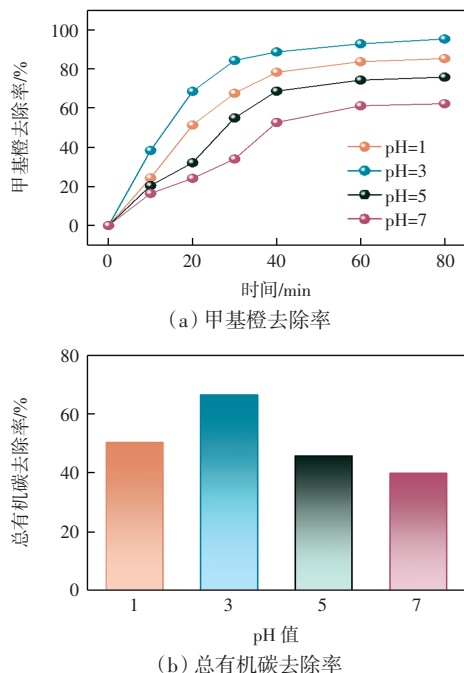


图3 初始pH值对甲基橙降解效果的影响

Fig.3 Effect of initial pH values on degradation of methyl orange

由图3可知,在pH值为3时系统处理效果最佳,经80 min处理后,甲基橙去除率达到95%,TOC去除率达到66%;而pH值为7时处理效果最差,甲基橙和TOC的去除率分别为62%和40%。通常而言,中性及碱性溶液条件不利于芬顿反应的进行。这是由于:一方面溶液中大量的OH<sup>-</sup>会与Fe<sup>3+</sup>结合生成沉淀,阻碍了Fe<sup>2+</sup>的再生;另一方面,pH值升高会降低H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的稳定性,促进其分解为H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>,而非生成强氧化性的·OH,而·OH的氧化能力也随pH值的升高而下降。当初始pH值进一步降至1时,溶液中的Fe<sup>2+</sup>以水合离子[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>形式存在,与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反应能力较低,限制了·OH的生成<sup>[21]</sup>。之前的文献报道也显示,无论芬顿系统处理何种物质,最佳pH值基本出现在3附近,与本文结果相一致<sup>[22-23]</sup>。

### 2.2.2 电流强度对甲基橙降解效果的影响

在溶液初始pH值为3、Fe<sup>2+</sup>投加量为0.2 mmol/L条件下,分别施加电流强度10、20、40和60 mA对甲基橙的降解效果影响如图4所示。

由图4可知,当电流强度由10 mA升高至40 mA,甲基橙和TOC的去除率随之升高;进一步提高电流强度至60 mA,甲基橙的降解效率未发生明显变化。这是由于电流强度升高,电化学反应效率提升,但过高的电流密度会引发副反应,导致电流效率下降,系统运行能耗提高。本实验条件下确定的最佳电流强度为40 mA。

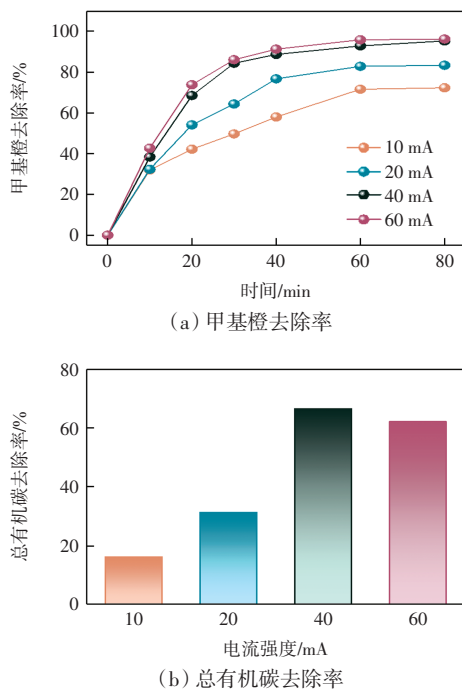


图4 电流强度对甲基橙降解效果的影响

Fig.4 Effect of current density on degradation of methyl orange

### 2.2.3 Fe<sup>2+</sup>浓度对甲基橙降解效果的影响

在溶液初始pH值为3、电流强度为40 mA的条件下,Fe<sup>2+</sup>浓度分别为0、0.1、0.2和0.4 mmol/L对甲基橙降解效果影响如图5所示。

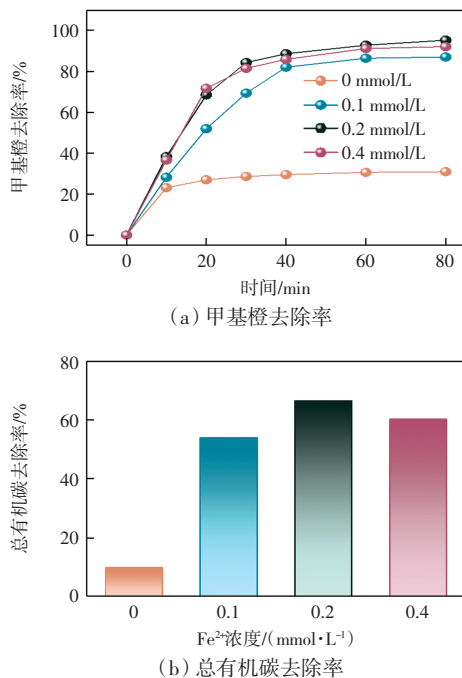


图5 Fe<sup>2+</sup>浓度对甲基橙降解效果的影响

Fig.5 Effect of Fe<sup>2+</sup> concentration on degradation of methyl orange

由图 5 可见,当不投加  $\text{Fe}^{2+}$  时,经 80 min 处理后甲基橙的去除率约为 30%,TOC 去除率仅有 10%。少量的去除主要是由于炭膜电极对甲基橙的吸附作用、阳极氧化作用以及阴极生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化作用。加入 0.1 mmol/L  $\text{Fe}^{2+}$  后引发 Fenton 反应,生成大量强氧化性  $\cdot\text{OH}$ ,甲基橙的去除效果显著提升,80 min 后甲基橙和 TOC 的去除率达到 87% 和 54%。当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度升高至 0.2 mmol/L 时,甲基橙的去除效果进一步提升;而继续提高至 0.4 mmol/L 时,甲基橙的降解效果并无明显变化。优化铁盐投加量对于电芬顿系统至关重要,过高的铁盐用量会增大需处置的铁泥量,增大系统运行难度。本实验条件下确定的最佳  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.2 mmol/L。

### 2.3 通量对炭膜阴极电化学性能的影响

通量对炭膜阴极电化学性能的影响如图 6 所示。

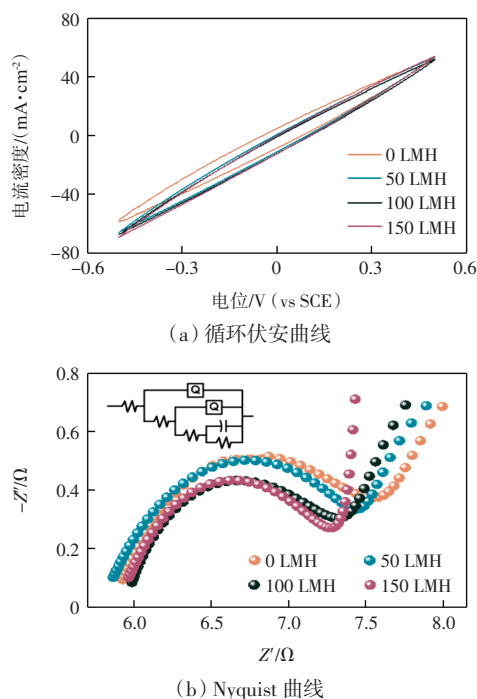


图 6 通量对炭膜电极电化学性能的影响

Fig.6 Effect of permeate flux on electro-chemical properties of carbon membrane

不同通量下炭膜阴极循环伏安测定结果如图 6 (a)所示。不论炭膜是否以过滤形式运行,在循环伏安曲线中均未检测出  $\text{O}_2$  还原峰,这可能与该体系始终处于扩散控制有关。需要注意的是,不同通量下,循环伏安曲线并未完全重合。 $-0.5\text{ V}$  下响应电流会因为通量开启而提高,表明通量会降低体系电阻。

以交流阻抗法对不同通量下炭膜电阻进行测试,通过 ZSimpWin 软件对数据进行模拟,如图 6(b)所示。Nyquist 图由高频率下的半圆部分和低频率下的线性部分组成。其中,线性部分的斜率随通量增大而显著

增大,表明溶液中的扩散电阻随通量增大而减小<sup>[24]</sup>,这之前讨论的炭膜过滤能够借助外力强化  $\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等反应物向炭膜的扩散,从而减轻传质对电极反应的抑制相一致。半圆部分的半径随通量增大而减小,代表电极上电荷转移电阻减小<sup>[24-25]</sup>,这可能与炭膜电极以过滤模式运行后膜孔及膜内侧的活性位点得以暴露,电极活性面积增大有关。根据半圆部分半径计算得到的炭膜内阻在通量 100 LMH 时为  $1.39\ \Omega$ ,比无过滤时减少 16%。炭膜过滤引起的电阻降低,是提高电芬顿效率的重要因素。

### 2.4 通量对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成的影响

在不加入甲基橙和  $\text{Fe}^{2+}$  的条件下通电,考察过滤通量对炭膜阴极还原溶解氧产  $\text{H}_2\text{O}_2$  能力的影响,结果如图 7 所示。

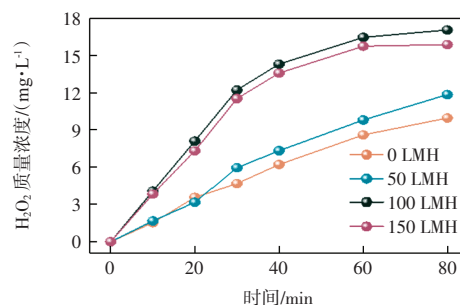


图 7 通量对  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成的影响

Fig.7 Effect of permeate flux on  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation

由图 7 可见,炭膜过滤能够显著促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产生。炭膜未过滤时,电芬顿体系反应 80 min 后产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度仅为 10.0 mg/L。当提升过滤通量至 100 LMH,产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为 17.0 mg/L,比无过滤时提高了 70%。 $\text{H}_2\text{O}_2$  产量提升主要归因于过滤促进了溶解氧向电极的扩散,从而加速了阴极氧还原反应的发生。当通量由 100 LMH 进一步提高至 150 LMH, $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量稍有下降。这表明,此时扩散已经不是限制阴极氧还原反应的关键步骤。 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度是影响电芬顿反应效果的重要因素<sup>[26-27]</sup>,因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量随通量的变化趋势与甲基橙的降解相一致,这也是提高炭膜通量能够加速甲基橙降解的主要原因。通量 100 LMH 下,由 30 min 时  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量计算得到实验电芬顿系统的电流效率约 15%。较低的电效率可能与电极对  $\text{O}_2$  的双电子还原选择性较低有关。

### 2.5 通量对 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度变化的影响

$\text{Fe}^{2+}$  虽然作为催化剂,但在芬顿反应进行过程中会被溶解氧、 $\cdot\text{OH}$  等氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  而消耗掉,导致反应效率下降<sup>[28-30]</sup>。电芬顿体系阴极可以有效地将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 减缓  $\text{Fe}^{2+}$  消耗对反应过程的限制。炭膜通量对

Fe<sup>2+</sup>质量浓度变化的影响如图8所示。

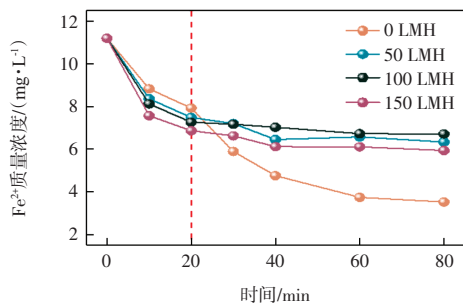


图8 通量对 Fe<sup>2+</sup>质量浓度变化的影响

Fig.8 Effect of permeate flux on Fe<sup>2+</sup> mass concentration

由图8可知,无过滤时,溶液中 Fe<sup>2+</sup>浓度随反应过程迅速下降,80 min 后降至初始浓度的30%。开启过滤后,Fe<sup>2+</sup>浓度整体下降减缓,20~80 min 后基本稳定。氧化所产生的 Fe<sup>3+</sup>在过滤作用下加速向阴极传质,促进其还原为 Fe<sup>2+</sup>,从而快速建立了 Fe<sup>2+</sup>氧化还原平衡。100 LMH 时,80 min 后溶液中 Fe<sup>2+</sup>质量浓度为 6.7 mg/L,接近未过滤条件下的2倍,有效维持了溶液中 Fe<sup>2+</sup>浓度,保证了芬顿反应的持续进行。

## 2.6 炭膜表面 SEM 及 EDS 分析

为了考察通量对炭膜的影响,对实验 80 min 后的炭膜进行了形貌及表面 Fe 元素分布的表征,SEM 图及 EDS 图如图9所示。

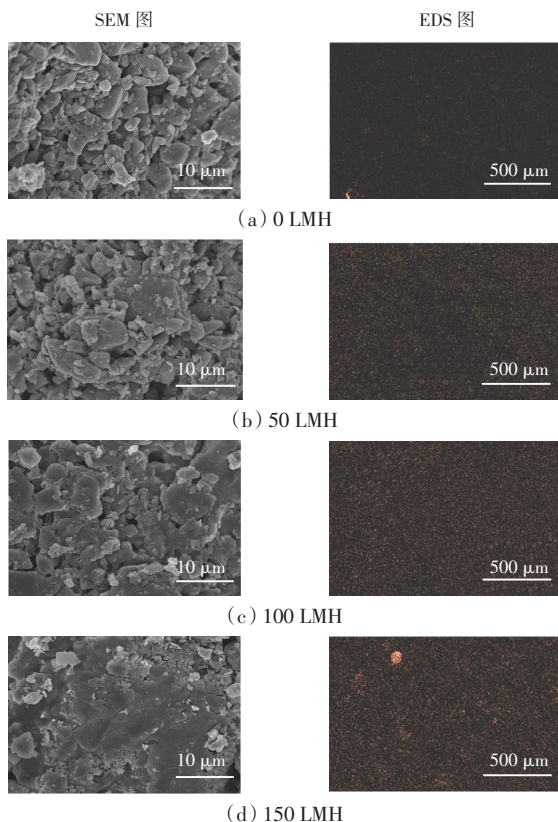


图9 阴极表面 SEM 及 EDS 图

Fig.9 SEM and EDS images of cathode surface

由图9中 SEM 图可以看出,实验用炭膜经煅烧制备而成,表面可以观察到清晰的石墨颗粒。由于 Fe<sup>2+</sup>在芬顿过程中被氧化为 Fe<sup>3+</sup>,其水解产物 Fe(OH)<sub>3</sub> 会沉积在炭膜表面。在无过滤的情况下,炭膜表面附着的 Fe(OH)<sub>3</sub> 絮体量很少,这主要是由于 Fe(OH)<sub>3</sub> 带有正电荷与阴极间存在一定的静电引力。开启过滤后,溶液中的 Fe(OH)<sub>3</sub> 随水流流经炭膜,被强制带至膜表面并沉积,因此膜面附着的 Fe(OH)<sub>3</sub> 有所增加;当通量提升至 100 LMH,膜面 Fe(OH)<sub>3</sub> 的沉积量不仅增多,而且出现明显的压实,这与通量提高跨膜压力增高有关;进一步提升通量至 150 LMH,Fe(OH)<sub>3</sub> 在膜表面覆盖更完整,结构更加密实,也意味着发生了严重的膜污染现象。

图9中 EDS 结果显示,Fe 元素所代表的 Fe(OH)<sub>3</sub> 在炭膜表面沉积区域随过滤通量增大而增大,这与 SEM 所显示的实验结果相一致,是过滤强化 Fe(OH)<sub>3</sub> 向炭膜迁移的结果。Fe(OH)<sub>3</sub> 的沉积一方面会导致膜污染,降低系统的处理效率;另一方面沉积的 Fe(OH)<sub>3</sub> 在电极表面发生氧化还原反应,形成新的催化位点<sup>[31]</sup>,进而促进芬顿反应的发生和污染物的降解。

## 3 结论

本研究以导电炭膜为阴极构建电芬顿反应器,考察了过滤通量、溶液初始 pH 值、电流强度、Fe<sup>2+</sup>浓度等操作条件对模拟甲基橙废水的处理效果,重点分析了炭膜通量对电芬顿体系运行效果的影响机制,主要结论如下:

(1) 在炭膜过滤通量 100 LMH、初始 pH 值 3、电流强度 40 mA、Fe<sup>2+</sup>浓度 0.2 mmol/L 的实验条件下,经 80 min 处理后甲基橙的去除率可达 95%,TOC 去除率可达 66%。

(2) 炭膜通量能够显著提高甲基橙的降解效率。与无过滤相比,通量 100 LMH 下运行 80 min 后甲基橙去除率提高 50%,矿化度提高 100%,反应速率常数提高近 3 倍。

(3) 过滤能够减轻传质对反应的限制,暴露膜孔,增大电极电活性面积,因此可以有效降低溶液中的扩散电阻和电极内阻。过滤还可以促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生和 Fe<sup>3+</sup> 还原,从而有效提升电流效率,加速甲基橙降解。

(4) 过滤会加剧 Fe(OH)<sub>3</sub> 在炭膜表面的沉积,由此引发的膜污染及电极性能的改变有待进一步研究。

## 参考文献:

[1] BERHE R N, KASSAHUN S K, KANG J W, et al. Perfor-

- mance evaluation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ACF}$ -supported bio-electro Fenton system for simultaneous sewage treatment and methyl orange degradation[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106331.
- [2] SHI J X, ZHANG B G, LIANG S, et al. Simultaneous decolorization and desalination of dye wastewater through electrochemical process[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(9): 8455-8464.
- [3] 王韬, 刘泽玲.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$  复合材料对甲基橙的吸附性能[J]. *天津工业大学学报*, 2016, 35(4): 28-33.  
WANG T, LIU Z L. Adsorption properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$  composite for methyl orange[J]. *Journal of Tiangong University*, 2016, 35(4): 28-33(in Chinese).
- [4] TU S Q, NING Z Q, DUAN X Y, et al. Efficient electrochemical hydrogen peroxide generation using  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  catalyst and its application in electro-Fenton degradation of methyl orange[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129657.
- [5] ADACHI A, EL OUADRHIRI F, KARA M, et al. Decolorization and degradation of methyl orange azo dye in aqueous solution by the electro Fenton process: Application of optimization[J]. *Catalysts*, 2022, 12(6): 665.
- [6] GÜMÜŞ D, AKBAL F. Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 103: 252-258.
- [7] BRILLAS E, GARCIA-SEGURA S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116337.
- [8] LI X H, CHEN S, ANGELIDAKI I, et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 492-506.
- [9] CUI L L, ZHAO X Y, XIE H J, et al. Overcoming the activity-stability trade-off in heterogeneous electro-Fenton catalysis: Encapsulating carbon cloth-supported iron oxychloride within graphitic layers[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(21): 13334-13348.
- [10] XIAO Y, HILL J M. Mechanistic insights for the electro-Fenton regeneration of carbon materials saturated with methyl orange: Dominance of electrodesorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 59-67.
- [11] LUO Z P, LIU M T, TANG D Y, et al. High  $\text{H}_2\text{O}_2$  selectivity and enhanced  $\text{Fe}^{2+}$  regeneration toward an effective electro-Fenton process based on a self-doped porous biochar cathode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121523.
- [12] KHAN H, HUSSAIN S, UD DIN M A, et al. Multiple design and modelling approaches for the optimisation of carbon felt electro-Fenton treatment of dye laden wastewater[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139510.
- [13] KULEYIN A, GÖK A, AKBAL F. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104782.
- [14] ZHU Y S, DENG F X, QIU S, et al. Enhanced electro-Fenton degradation of sulfonamides using the N, S, Co-doped cathode: Mechanism for  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation and pollutants decay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123950.
- [15] XIE L B, MI X Y, LIU Y G, et al. Highly efficient degradation of polyacrylamide by an Fe-doped  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  solid solution/CF composite cathode in a heterogeneous electro-Fenton process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 30703-30712.
- [16] 周雨珺. 穿透式电极构造及其净水机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.  
ZHOU Y J. Construction of penetrating electrode and its mechanism of water purification[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021(in Chinese).
- [17] JI Q H, YU D W, ZHANG G, et al. Microfluidic flow through polyaniline supported by lamellar-structured graphene for mass-transfer-enhanced electrocatalytic reduction of hexavalent chromium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13534-13541.
- [18] MA L, ZHOU M H, REN G B, et al. A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200: 222-230.
- [19] ZHENG W T, LIU Y B, LIU W, et al. A novel electrocatalytic filtration system with carbon nanotube supported nanoscale zerovalent copper toward ultrafast oxidation of organic pollutants[J]. *Water Research*, 2021, 194: 116961.
- [20] WANG D L, HU J P, LIU B C, et al. Degradation of refractory organics in dual-cathode electro-Fenton using air-cathode for  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogeneration and microbial fuel cell cathode for  $\text{Fe}^{2+}$  regeneration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125269.
- [21] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 557-572.
- [22] RIVAS F J, BELTRÁN F J, FRADES J, et al. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. *Water Research*, 2001, 35(2): 387-396.
- [23] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. Degradation of phenol in aqueous solution by Fenton, sono-Fenton and sono-photo-Fenton methods[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2011, 39(2): 142-147.
- [24] BENREDJEM Z, BARBARI K, CHAABNA I, et al. Compar-