



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001074

中图分类号 X703

文献标识码 A

杜可清, 李俊峰, 魏西鹏, 等. Fe-Mt 三维粒子电极体系去除水中亚甲基蓝[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3417-3425.

DU Keqing, LI Junfeng, WEI Xipeng, et al. Removal of methylene blue from water by Fe-Mt three-dimensional particle electrode system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3417-3425.

Fe-Mt 三维粒子电极体系去除水中亚甲基蓝

杜可清¹, 李俊峰^{1,2,*}, 魏西鹏³, 宋东宝¹, 陈翠忠¹, 魏震¹

1. 石河子大学水利建筑工程学院, 石河子 832003

2. 现代节水灌溉兵团重点实验室, 石河子 832000

3. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510641

第一作者: 杜可清(1992—), 女, 硕士, 讲师。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: dkq1992@qq.com

*通信作者: 李俊峰(1977—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 生态与环境修复。E-mail: ljfshz@126.com

摘要 以铁改性蒙脱石(Fe-Mt)制备粒子电极, 探究了其在三维电极体系中的催化性能。通过 SEM-EDS 和 XRD 对 Fe-Mt 粒子电极进行了形貌和物相表征, 分析了不同反应条件(pH、投加量、槽电压等)对亚甲基蓝去除率的影响, 进一步通过自由基抑制实验、H₂O₂ 的产生量以及总溶解性铁离子浓度检测探讨了 Fe-Mt 粒子电极对亚甲基蓝的氧化去除机理。结果表明, Fe-Mt 粒子电极能够拓宽 pH 的有效作用范围, 在 pH=3.0、电压为 5 V、粒子电极投加量为 10 g·L⁻¹ 条件下, 较二维电化学体系亚甲基蓝去除率提高了约 25%。Fe-Mt 粒子电极能够直接或间接催化 H₂O₂ 以产生羟基自由基, 并结合吸附-氧化降解耦合机制强化了亚甲基蓝去除率。以上研究结果可为拓宽以蒙脱石为基材的催化材料在高级氧化体系的应用提供参考。

关键词 蒙脱石; 三维粒子电极; 亚甲基蓝; 电化学体系; 去除机理

在过去几十年中, 农业和工业活动以及城市社区的污水导致了严重的水源污染^[1]。面对越来越多的污染, 衍生了各种新兴的污水处理技术。以电化学为基础的电化学高级氧化工艺受到了人们的青睐。在电化学高级氧化体系中可以通过阳极直接氧化、阴极还原或产生具有强氧化活性的物质, 如羟基自由基(-OH), 将有机污染物矿化为 CO₂ 和 H₂O 等^[2-4]。但是在传统的电化学体系(二维电极体系)中存在电流效率低、电极面积小等缺点, 三维粒子电极体系应运而生^[5-6]。三维粒子电极是在二维电解槽中加入粒子电极, 以此形成三维粒子电极系统。粒子电极的加入, 可以通过增大电化学反应的面积, 或形成一系列微电解池提高污染物去除效率, 因此粒子电极的选择对于三维电极体系至关重要^[7-8]。

蒙脱石是土壤中一种常见的黏土矿物, 是膨润土的主要组成成分^[9]。蒙脱石资源储量丰富, 价格低廉。蒙脱石矿物表面常带有负电荷, 为中和负电荷达到电荷平衡, 在矿物层间吸附了大量的水合阳离子, 使得层间具有大量的可交换阳离子^[10-11]。因此, 蒙脱石层间域除了具有交换吸附等性质, 还具有层间柱撑的特性。以铁对蒙脱石进行改性作为催化剂已经有许多研究报道, 但是到目前为止, 大部分研究更多集中于光-Fenton 体系或作为非均相催化剂应用于 Fenton 体系中, 将其

收稿日期: 2020-01-12; 录用日期: 2020-06-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目-新疆联合基金项目(U1803244); 国家重点研发计划(2017YFC0404304); 兵团重点领域科技攻关计划(2019AB035); 石河子大学青年创新培育人才项目(CXPY201902)

作为粒子电极应用于电化学体系尚未见相关报道^[9, 12-13]。而且铁改性蒙脱石多以粉末状作为催化形式, 使用后回收困难, 这限制了其应用^[14]。因此, 研究铁改性蒙脱石作为粒子电极的性能有助于拓宽污染物光/电复合降解体系的应用, 解决催化剂难回收的问题, 具有一定的实用意义。

本研究以铁改性蒙脱石(Fe-Mt)制备三维粒子电极, 首先通过SEM-EDS和XRD表征对粒子电极进行了形貌与物相分析, 并探究了pH、粒子电极投加量、槽电压以及进出水流量对电化学粒子电极体系的影响; 然后通过与二维电极体系比较确定了Fe-Mt作为粒子电极的有效性, 结合自由基抑制实验以及溶液中相关物质的检测初步探究了Fe-Mt粒子电极对亚甲基蓝去除的强化机理; 最后进行了Fe-Mt粒子电极的稳定性实验。该研究有助于拓宽铁改性蒙脱石在污染物光/电复合降解体系的应用。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

亚甲基蓝、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、结晶硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)等试剂均购自天津市盛和化学试剂有限公司, 以上试剂均为分析纯。

1.2 材料制备

Fe-Mt催化剂和Fe-Mt粒子电极的制备。合成方法在参考文献基础上有所改进^[15], 步骤如下: 高速搅拌条件下, 将 Na_2CO_3 粉末缓慢加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铁溶液中, 控制好碱/铁比(OH/Fe摩尔比为1.0), 将所得到的红褐色半透明铁柱撑液在室温下陈化24 h。然后, 将适量蒙脱石加入去离子水中, 制成2%的黏土浆液。在恒温水浴锅中保持 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 缓慢滴入上述陈化好的铁柱撑准备液(1 g蒙脱石样品滴加 10 mmol Fe^{3+} 离子溶液)。持续搅拌2 h, 所得的混浊液于室温下陈化24 h。陈化产物经无水乙醇洗涤3次, 然后用去离子水离心-洗涤多次(至少6次)后在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重为止, 研磨过250目, 密封备用。碱铁比为1.0样品标记为Fe-Mt。将制备好的Fe-Mt催化剂、黏土与成孔剂按照3:6:1配比在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后, 混合均匀, 采用球磨机碾至粉末, 加入适量水滚制成4~6 mm小球, 然后在马弗炉中以 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧40 min, 自然冷却至室温备用。

1.3 电解实验

静态实验。实验在500 mL容器中进行(图1)。称取 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液, 使用 H_2SO_4 调节pH至3.0。加入以 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 作为支持电解质, 加入 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为Fenton反应催化剂, 充分溶解后倒入电解槽中。将一定量的粒子电极加入至电解槽中, 以石墨棒与活性炭纤维分别作为阳极与阴极, 电极板间距为6 cm, 调节至电压为5 V进行电解。电解过程中曝气头持续在阴极进行恒流曝气, 流量为 $3.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 粒子电极在使用前预先在亚甲基蓝溶液吸附达到饱和。

连续流实验。在静态实验装置的左右两端分别安装一台BT100-2J调速型蠕动泵, 控制相同的进出水流量。采用配制好的浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液作为进水电解液。

1.4 表征与测试方法

采用配有EDS分析系统的Quanta 200FEG型场发射环境扫描电镜对制备的样品进行形貌测试

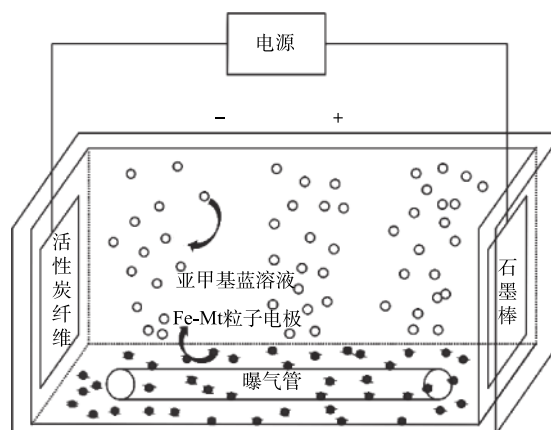


图1 Fe-Mt三维电极反应装置图

Fig. 1 Diagram of Fe-Mt three-dimensional electrode reaction device

表与表面元素组成测试。D/max-IIIIB 型 X-射线衍射光谱仪(日本)对样品物相进行表征测试。表征过程中的管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA。测试结果与 JCPDS(粉末衍射标准联合会)标准卡片进行比对。电解液中的 H_2O_2 浓度采用草酸钛钾比色法测定。采用 1,10-邻菲罗啉分光光度法(HJ/T 345-2007)测定溶液中总溶解性铁离子浓度。YG900G10010 型数字直流稳压稳流电源购自上海翼昇电子有限公司。SL1000 便携式多参数分析仪购自美国 HACH 公司。电子分析天平购自梅特勒托利多仪器(上海)有限公司。KH-50B 型超声波清洗器购自昆山禾创超声仪器有限公司。SB-178 型恒流曝气泵购自 Sobo 公司。

2 结果与分析

2.1 粒子电极的表征

1) Fe-Mt 粒子电极的表面形貌与元素表征。图 2 是 Fe-Mt 三维粒子电极的 SEM-EDS 表征结果。由图 2(a) 可见, 制备出的三维粒子电极是一种形状较为规则的圆形小球, 粒径为 4~6 μm 内。Fe-Mt 三维粒子电极主要由浅黄色黏土与深红色 Fe-Mt 混合烧制而成, 因此, Fe-Mt 三维粒子电极呈深黄色。在前期粒子电极烧制过程中发现当煅烧温度过高, 尤其在大于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时烧制成的粒子电极结构疏松, 与水接触后结构发生塌陷现象, 且粒径越大越明显。而根据 5 μm 下 SEM 影像显示, 本研究在 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧成的 4~6 μm 粒径的 Fe-Mt 三维粒子电极表面结构质密, 进一步放大倍数显示粒子电极呈现不规整的乱石结构。EDS 表征(图 2(c))显示粒子电极所含元素种类较多, Si、Ca、Na、O 与 Mg 等是蒙脱石与黏土常见的元素^[6]。其中, O 和 Si 所占权重最大, 分别为 53.78% 和 22.12%。根据 EDS 测试可以明显看出粒子电极含有一定量 Fe 元素, 约占 8.75%。

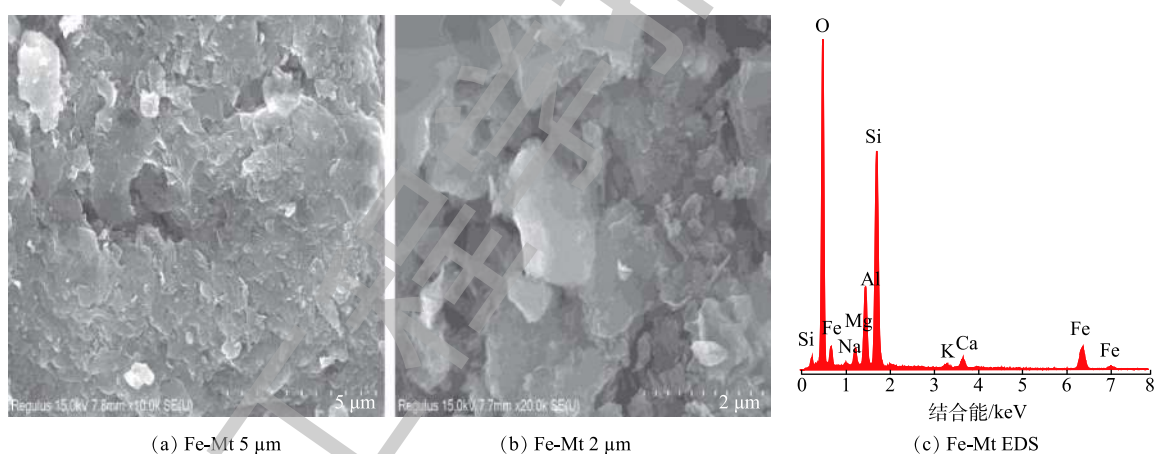


图 2 Fe-Mt 粒子电极的 SEM-EDS 表征

Fig. 2 SEM-EDS characterization of the Fe-Mt particle electrode

2) Fe-Mt 粒子电极的 XRD 表征。图 3 分别是 Fe-Mt 与 Fe-Mt 粒子电极的 XRD 衍射图。可以清楚地观察到在 2θ 角分别为 33.2 $^{\circ}$ 和 35.7 $^{\circ}$ 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰^[17]。然而 Fe-Mt 粒子电极的衍射图谱中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰强度较弱, 在 20.8 $^{\circ}$ 与 26.6 $^{\circ}$ 出现了衍射强度较高的特征衍射峰, 通过对比 pdf 卡片, 是 SiO_2 的特征衍射峰, 与 EDS 的表征结果一致。这说明制备成功的 Fe-Mt 粒子电极主要以 SiO_2 为主要组成, 这是其黏土组分占比较大导致的。

2.2 对亚甲基蓝去除的影响因素分析

1) pH 对亚甲基蓝去除率的影响。在电化学体系中, pH 是影响污染物去除的主要影响因素之一^[18]。酸性条件往往有助于污染物的去除, 一方面, 因为活性物质羟基自由基的氧化活性随 pH 升高而降低, 另一方面, pH 的增加会导致电化学体系中金属盐类催化剂的水解, 从而降低污染物去除

率^[19-21]。图4显示了pH对Fe-Mt三维粒子电极的影响。可以看出随着pH增加,亚甲基蓝去除率降低。在前14 min左右亚甲基蓝去除率变化较明显,随着亚甲基蓝浓度的不断降低,去除率随时间变化逐渐变缓。在pH=3.0时,亚甲基蓝去除率最高为92.91%,比pH=7.0时提高了约7%,去除率变化幅度并不明显。因此,Fe-Mt三维粒子电极的投加有助于拓宽电化学体系pH的有效作用范围。Fe-Mt三维粒子电极的投加一方面能够增大电极反应面积,另一方面可以作为非均相催化剂,避免了金属离子催化剂的水解,因此,有效拓宽了降解亚甲基蓝的pH适用范围^[22-24]。

2) 粒子电极投加量对亚甲基蓝去除率的影响。在槽电压5 V、pH=3.0、FeSO₄·7H₂O为0.2 mmol·L⁻¹、支持电解质Na₂SO₄为1.5 g·L⁻¹的条件下,改变Fe-Mt粒子电极投加量,探究投加量对三维粒子电化学体系的影响,结果如图5所示。可以看出,粒子电极投加量从5 g·L⁻¹增加至10 g·L⁻¹的过程中,亚甲基蓝去除率有所升高,继续增大粒子电极投加量至20 g·L⁻¹,亚甲基蓝去除率反而降低。粒子电极的投加会在电化学体系形成3种电流,即短路电流、旁路电流和反应电流,而发挥有效作用的是反应电流。粒子投加量过多将占用反应体系空间,降低有机污染物传质效率,同时增加短路电流,降低电流效率^[7,25]。因此,该体系中最佳的粒子电极投加量是10 g·L⁻¹。

3) 槽电压对亚甲基蓝去除率的影响。在电解体系不变的情况下,槽电压值会影响体系电流密度,进而影响亚甲基蓝去除率。因此,在粒子电极投加量为10 g·L⁻¹、pH=3.0、FeSO₄·7H₂O为0.2 mmol·L⁻¹、支持电解质Na₂SO₄为1.5 g·L⁻¹的条件下,分别调节槽电压为3、5和7 V,探究了槽电压对三维粒子电极体系的影响,结果如图6所示。由图6可知,当槽电压从3 V升至5 V时,亚甲基蓝的去除率随之升高,但是继续增加槽电压至7 V后,亚甲基蓝的去除率升高幅度不大。这是因为在一定范围内增加槽电压,体系电流密度也会增大,阴极通过2电子反应产生的H₂O₂量也随之增大。H₂O₂的产生能够在粒子电极催化下产生活性物质去除亚甲基蓝。而当槽电压进一步增大时亚甲基蓝去除率增长不大,这与副反应的产生有关,如阴极的4电子反应与2电子反应竞争以及阳极对H₂O₂的直接氧化作用消耗了

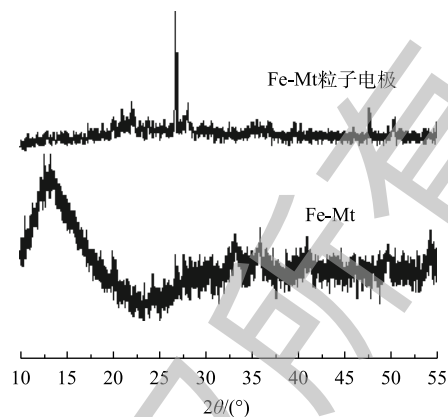


图3 Fe-Mt粒子电极的XRD表征

Fig. 3 XRD patterns of the Fe-Mt particle electrode

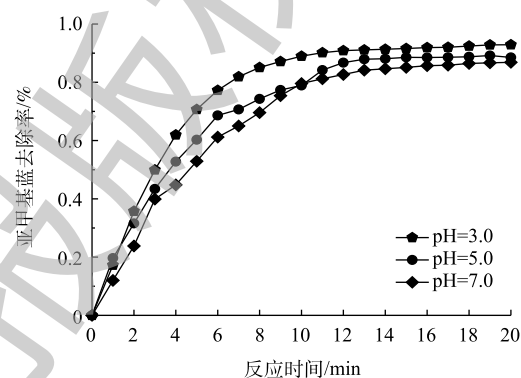


图4 pH对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on methylene blue removal rate

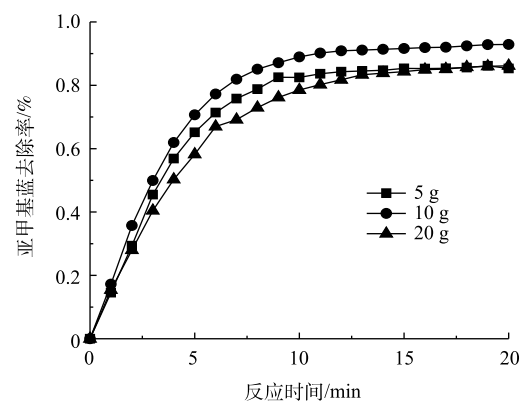


图5 粒子电极投加量对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 5 Effect of particle electrode dosage on methylene blue removal rate

H₂O₂。因此, 本研究中最适槽电压为 5 V。

4) 亚甲基蓝去除的连续流实验。连续流实验中的进出水流量能够影响水力停留时间, 从而对亚甲基蓝去除率产生影响。因此, 在 Fe-Mt 三维粒子电极体系中, 以连续进出水的方式考察了进出水流量对亚甲基蓝的去除效果的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着流量的不断减少, 亚甲基蓝去除率逐渐升高。当流量由 8.37 mL·min⁻¹ 降低至 6.29 mL·min⁻¹ 时, 亚甲基蓝去除率增幅较小。由此可见, 进出水流量的调控对于反应体系的去除率起到重要的作用。

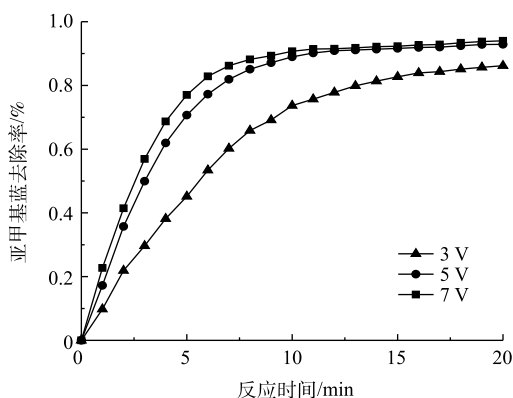


图 6 槽电压对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 6 Effect of cell voltage on methylene blue removal rate

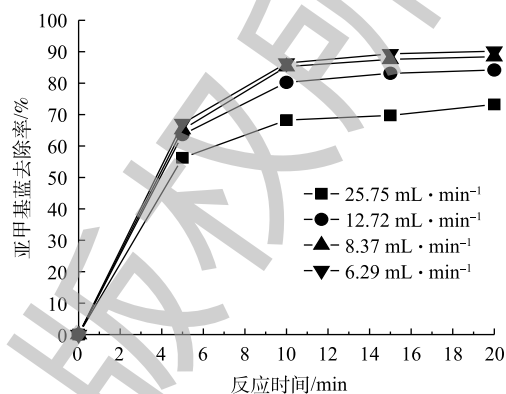


图 7 进出水流量对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 7 Effect of inlet and outlet water flow on methylene blue removal rate

2.3 不同体系对亚甲基蓝的去除效果对比

图 8 为在相同的电解条件下三维粒子电极体系与二维电化学体系对亚甲基蓝去除效果的对比。在 Fe-Mt 粒子电极投加量为 10 g·L⁻¹、电解 20 min 后, 三维粒子电极体系较二维电化学体系对亚甲基蓝的去除率提高了约 25%。因此, 以 Fe-Mt 作为粒子电极应用于电化学体系是可行的。目前对于 Fe-Mt 的应用多集中于光-Fenton 体系或非均相 Fenton 体系, 其应用困难之一是 Fe-Mt 催化剂的回收性能。Fe-Mt 作为催化剂投加量少, 多以粉末状态分散在溶液中, 应用过后难以回收^[12-13]。该实验结论表明将其制作为三维粒子电极, 可以有效发挥三维粒子电极的催化作用, 有助于催化剂的回收。此外, Fe-Mt 粒子电极也可以延伸作为光-Fenton 体系的催化剂, 对于光电复合体系的应用具有重要的价值。

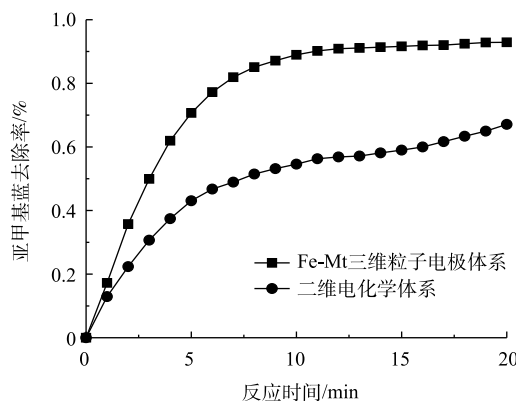


图 8 不同体系亚甲基蓝去除率

Fig. 8 Methylene blue removal rate in different systems

2.4 三维粒子电极体系对亚甲基蓝的去除机理

在 Fe-Mt 三维粒子电极体系中, 对亚甲基蓝去除起作用的可能途径主要包括以下 5 条: 在阳极直接氧化亚甲基蓝; 溶液中添加的 Fe²⁺(0.2 mmol·L⁻¹) 与阴极产生的 H₂O₂ 反应产生·OH 氧化亚甲基蓝; 在酸性条件下, 粒子电极溶出额外的 Fe²⁺, Fe²⁺ 与阴极产生的 H₂O₂ 反应产生·OH 氧化亚甲基蓝; Fe-Mt 粒子电极的吸附作用去除亚甲基蓝; Fe-Mt 粒子电极直接催化 H₂O₂ 产生·OH 氧化亚甲基蓝。针对这 5 种可能的路径, 本研究通过向溶液加入·OH 抑制剂(甲醇)以及对 H₂O₂ 和总溶解性铁离子的检测初步探究了 Fe-Mt 三维粒子电极体系对亚甲基蓝的去除机理, 结果如图 9 所示。可以看

出粒子电极的吸附作用对亚甲基蓝的去除作用十分有限, 吸附 20 min 亚甲基蓝去除率仅 7.34% (图 9(a))。2D(二维电化学直接氧化, 未加入 Fe-Mt 粒子电极) 体系亚甲基蓝去除率约 67.1%, 当向 2D 体系加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂(甲醇)后, 亚甲基蓝去除率下降至 21.88%, 这表明 2D 体系主要靠阳极直接氧化以及外加的 $\text{Fe}^{2+}(0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ 与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 进而氧化亚甲基蓝。当向 3D 体系加入甲醇后, 亚甲基蓝去除率下降至 36.73%, 这表明 3D 氧化体系除了依靠阳极对亚甲基蓝直接氧化外, 体系产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 起到主导作用。图 9(b) 显示了 3D 体系与 2D 体系中 H_2O_2 产量随时间的变化。可以看出, 2D 体系 H_2O_2 产量明显高于 3D 体系, 因此, 可以确定在 3D 体系中, 催化剂对 H_2O_2 活化效率明显高于 2D 体系。

为了进一步探明 3D 体系是依靠 Fe-Mt 粒子电极直接催化还是依靠额外的铁离子溶出对 H_2O_2 进行活化, 对 3D 体系溶液中总溶解性铁离子的量进行了测定。在 2D 体系反应结束后总铁离子测量值约 $0.17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (减少的铁离子浓度与铁离子的沉淀有关), 因此, 以 3D 体系总溶解性铁离子与 $0.17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (约 $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的差值确定 Fe-Mt 粒子催化剂溶出的总铁离子浓度, 结果如图 9(c) 所示。可以看出, 在第 1 次使用时, 3D 体系产生了最高的溶解性总铁离子浓度, 随着使用次数的增多, 溶解性总铁离子浓度逐渐降低。因此, 3D 体系产生的溶解性铁离子对 H_2O_2 进行均相催化产生 $\cdot\text{OH}$ 也是亚甲基蓝去除的途径之一。图 9(d) 为在向 2D 体系中加入 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 条件下与 3D 体系的亚甲基蓝去除效果的对比情况。可见即使向 2D 体系加入的 Fe^{2+} 浓度大于 3D 体系溶解性的总 Fe^{2+} 浓度, 亚甲基蓝去除率依然低于 3D 体系。这表明 3D 体系溶出的铁离子不足以使其产生高的亚甲基蓝去除率。因此, Fe-Mt 粒子电极对 H_2O_2 的直接催化也对亚甲基蓝去除产生作用。

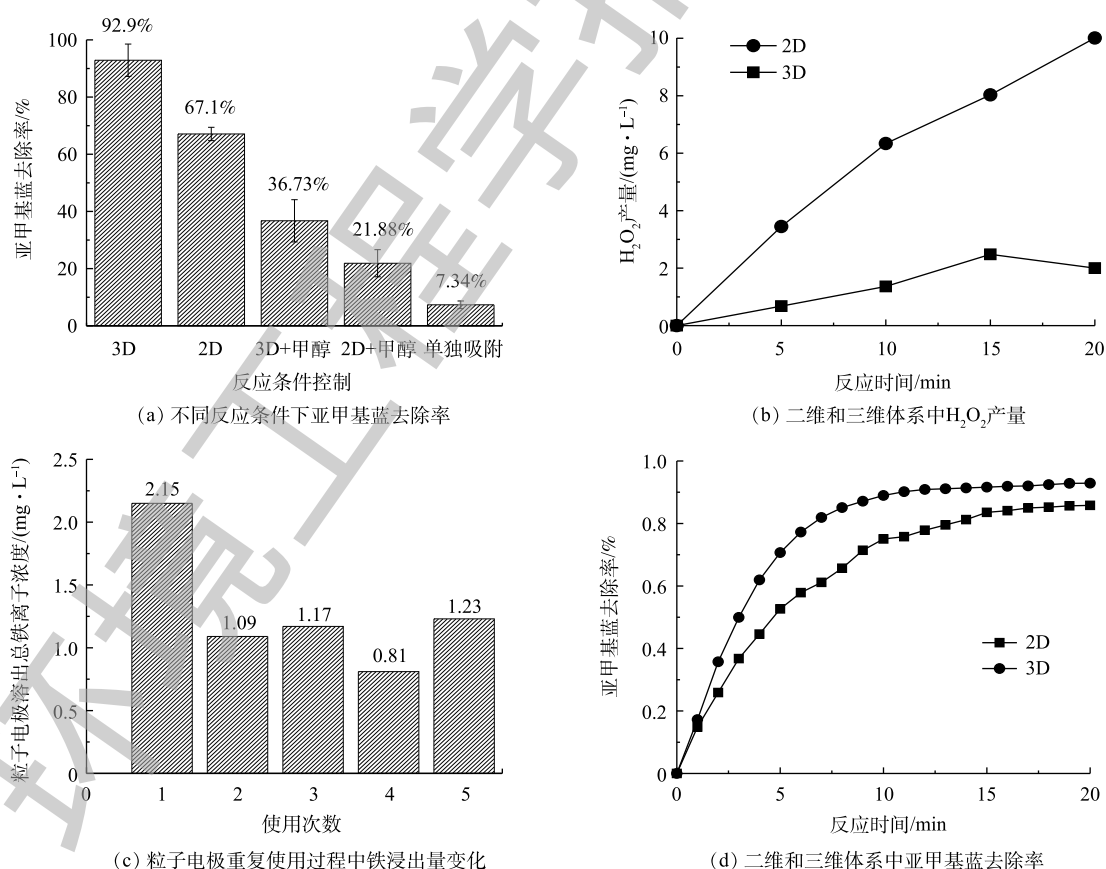


图 9 Fe-Mt 粒子电极对亚甲基蓝的去除机制

Fig. 9 Removal mechanism of methylene blue by Fe-Mt particle electrode

综上所述, Fe-Mt 三维粒子电极体系对亚甲基蓝去除的途径具有多样性。阳极的直接氧化能够去除一部分亚甲基蓝, 而粒子电极的加入能够进一步提高亚甲基蓝的去除率。在酸性条件下, 阴极能够通过 2 电子反应产生 H_2O_2 , H_2O_2 能够被 Fe-Mt 粒子电极额外溶出的 Fe^{2+} 催化而产生 $\cdot\text{OH}$, 再进一步氧化亚甲基蓝。Fe-Mt 粒子电极本身具有一定的吸附作用, 这加速了亚甲基蓝与粒子电极表面的传质过程。亚甲基蓝接近粒子电极表面后, Fe-Mt 粒子电极直接催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 对亚甲基蓝进一步降解实现了吸附-氧化的协同作用。基于此, 3D 体系才比 2D 体系对亚甲基蓝具有更高的去除率。

2.5 粒子电极的可重复利用性

材料的稳定性是决定其应用性能的重要指标。图 10 为电极材料的使用次数对亚甲基蓝去除率变化的影响情况。可以看出, 随着使用次数的增加, 亚甲基蓝去除率呈下降趋势, 重复使用至第 10 次后, 去除率下降约 7%, 这说明 Fe-Mt 三维粒子电极具有良好的电化学催化活性。由图 9(c) 可知, 在粒子电极重复使用的过程中, 粒子电极表面的铁不断融出至溶液中, 且随着使用次数的增加, 铁离子溶出量减少, 这表明粒子电极有效活性位点的减少。此外, 粒子电极在重复使用过程中存在吸附-氧化耦合的过程, 亚甲基蓝分子不断在粒子电极表面积累, 其可能掩盖了粒子电极表面的活性位点, 从而进一步降低了催化活性。

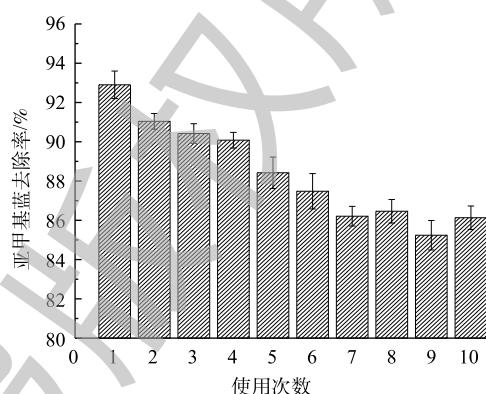


图 10 粒子电极的重复利用性能

Fig. 10 Recycling performance of particle electrodes

3 结论

1) Fe-Mt 三维粒子电极体系能够将亚甲基蓝去除率提高约 25%, 这证明其作为粒子电极的有效性。

2) 将 pH 由 3.0 增至 7.0 后, 亚甲基蓝去除率降低了 7%, 表明 Fe-Mt 粒子电极的投加可拓宽电化学体系去除污染物的有效 pH 范围。

3) 除了阳极对亚甲基蓝的直接氧化, Fe-Mt 粒子电极还能够对 H_2O_2 实现直接与间接催化, 并结合自身一定的吸附性能对亚甲基蓝实现吸附-氧化降解去除。

参考文献

- [1] AHMADZADEH S, DOLATABADI M. Removal of acetaminophen from hospital wastewater using electro-Fenton process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(2): 53-64.
- [2] ANGLADA A, URTIAGA A, ORTIZ I. Contributions of electrochemical oxidation to waste water treatment: Fundamentals and review of applications[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(12): 1747-1755.
- [3] ZAREI M, SALARI D, NIAEI A, et al. Peroxi-coagulation degradation of C. I. basic yellow 2 based on carbon-PTFE and carbon nanotube-PTFE electrodes as cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6651-6660.
- [4] 毕强, 薛娟琴, 郭莹娟, 等. 电芬顿法去除兰炭废水 COD[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(12): 4310-4314.
- [5] KERKEZ D V, TOMAŠEVIĆ D D, KOZMA G, et al. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(5):

- 2451-2461.
- [6] 陈芳艳, 王春玲, 陈存键, 等. 三维电极电化学氧化法深度处理DOP生产废水的研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2): 540-544.
- [7] ZHANG Y M, CHEN Z, WU P, et al. Three-dimensional heterogeneous electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for bisphenol A removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 393: 120448-120453.
- [8] ZHAN J H, LI Z, YU G, et al. Enhanced treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to in situ regenerate granular activated carbon particle electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 208: 12-18.
- [9] WEI G T, LI Y, ZHANG L, et al. Synthesis of bentonite-supported Fe(II) and heteropolyacid (HPW) composite through a mechanochemical processing[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 152: 342-351.
- [10] ZHANG L Y, CAI S Y, HUANG K, et al. Preparation of $H_3PMo_{12}O_{40}$ /organobentonite by chemical immobilization method and its catalytic performance in photo-Fenton process[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(40/41/42): 7815-7824.
- [11] PETRA L, BILLIK P, MELICHOVÁ Z, et al. Mechanochemically activated saponite as materials for Cu^{2+} and Ni^{2+} removal from aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 22-28.
- [12] WAN D, WANG G, LI W, et al. Investigation into the morphology and structure of magnetic bentonite nanocomposites with their catalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 413: 398-407.
- [13] GAO Y W, GUO Y, ZHANG H. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 105-113.
- [14] CHEN J X, ZHU L. Oxalate enhanced mechanism of hydroxyl-Fe-pillared bentonite during the degradation of orange II by UV-Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1477-1481.
- [15] 刘一帆, 成思敏, 吴宏海, 等. 铁柱撑蒙脱石非均相UV/Fenton反应对模拟橙黄G染料废水的脱色机理研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2014, 46(2): 72-78.
- [16] 齐志国, 郭江鹏, 柏雨岑. 蒙脱石的功能及其在畜禽养殖中的应用[J]. 中国畜牧杂志, 2019, 55(5): 29-34.
- [17] ZHANG Y P, JIA C G, PENG R, et al. Heterogeneous photo-assisted Fenton catalytic removal of tetracycline using Fe-Ce pillared bentonite[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(1): 310-316.
- [18] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 电-Fenton法预处理青霉素废水的降解规律研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 20-25.
- [19] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 4676-4697.
- [20] MUNOZ M, PEDRO Z M D, CASAS J A, et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 249-265.
- [21] SIRE S I, BRILLAS E, OTURAN M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow: A review[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2014, 21(14): 8336-8367.
- [22] JINISHA R, GANDHIMATHI R, RAMESH S T, et al. Removal of rhodamine B dye from aqueous solution by electro-Fenton process using iron-doped mesoporous silica as a heterogeneous catalyst[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 446-454.

- [23] GU X C, LU X, TIAN J, et al. Degradation of folic acid wastewater by electro-Fenton with three-dimensional electrode and its kinetic study[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(1): 1-11.
- [24] GANIYU S O, HUONG LE T X, BECHELANY M, et al. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole over wide pH range using FeII/FeIII LDH modified carbon felt cathode: Degradation pathway, toxicity and reusability of the modified cathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 844-855.
- [25] 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*, 2009, 42(3): 248-252.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Removal of methylene blue from water by Fe-Mt three-dimensional particle electrode system

DU Keqing¹, LI Junfeng^{1,2,*}, WEI Xipeng³, SONG Dongbao¹, CHEN Cuizhong¹, WEI Zhen¹

1. College of Water Conservancy and Architecture Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China

2. Key Laboratory of Modern Water Saving Irrigation Corps, Shihezi 832000, China

3. College of Environment and Energy of South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

*Corresponding author, E-mail: ljfshz@126.com

Abstract In this study, iron-modified montmorillonite (Fe-Mt) was used to prepare the particle electrode, and its catalytic performance in three-dimensional electrode system was systematically investigated. The morphology and phase characteristics of Fe-Mt particle electrode were characterized by SEM-EDS and XRD, respectively, and the effects of different reaction conditions (pH, particle electrode dosage and cell voltage etc.) on the removal efficiency of methylene blue were analyzed. Furthermore, the mechanism of methylene blue oxidative removal by Fe-Mt particle electrode was discussed through free radical scavenging experiments, H₂O₂ production amount and total soluble iron ion concentration detection. The results showed that the Fe-Mt particle electrode can broaden the effective range of pH, and the removal efficiency of methylene blue increased by about 25% compared with the two-dimensional electrochemical system at pH 3.0, voltage of 5 V and particle electrode dosage of 10 g·L⁻¹. The Fe-Mt particle electrode can directly or indirectly catalyze H₂O₂ to generate hydroxyl radicals, and combined with the coupling mechanism of adsorption-oxidative degradation to enhance the methylene blue removal efficiency. This study can provide a reference for broadening the application of montmorillonite-based catalytic materials in advanced oxidation systems.

Keywords montmorillonite; three-dimensional particle electrode; methylene blue; electrochemical system; removal mechanism