

新型生物电 Fenton 法降解偶氮染料：铁复合碳毡阴极研究

王跃强¹, 胡勇杰², 李进², 杜潮², 徐荣险¹, 雷发懋^{2*}

1. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650; 2. 广东产品质量监督检验研究院, 广东 广州 510330

摘要: 传统电Fenton反应通过电化学方法产生 H_2O_2 , 需外加电源, 能耗大, 成本高。基于MFC持续产电并可驱动阴极电Fenton系统运行的特点, 本研究以铁复合碳毡为阴极电极, 构建了微生物燃料电池驱动的生物电Fenton系统, 探讨了铁复合碳毡及阴极pH对偶氮染料(金橙I号)脱色的影响。结果发现, 铁复合碳毡脱色效果均好于普通碳毡。当pH为3时, 4 h后 $Fe@Fe_2O_3/CF$ 阴极脱色率达91.7%, 明显高于 $\alpha-FeOOH/CF$ 和 $FeAlSi/CF$ 的83.4%和69.9%。扫描电镜发现, $Fe@Fe_2O_3$ 以微粒状结构附着于碳毡表面, 比表面积增大, 可能是 $Fe@Fe_2O_3/CF$ 脱色性能改善的主要原因。研究表明, 低pH有利于生物电Fenton反应的进行。当pH由3.0提高至5.0时, $Fe@Fe_2O_3/CF$ 阴极脱色率降低至47.1%。阴极室染料脱色与阳极室废水TOC削减呈线性相关, 说明阳极生物氧化是驱动阴极生物电Fenton反应的原动力。本研究提供了一种能自我维持、无需外源电力的生物电Fenton系统, 为印染废水脱色提供了崭新的途径。

关键词: 铁复合碳毡; 生物电Fenton系统; 金橙I号; 脱色降解

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2013) 05-0826-06

引用格式: 王跃强, 胡勇杰, 李进, 杜潮, 徐荣险, 雷发懋. 新型生物电 Fenton 法降解偶氮染料：铁复合碳毡阴极研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(5): 826-831.

WANG Yueqiang, HU Yongjie, LI Jin, DU Chao, XU Rongxian, LEI Famao. Using a novel bioelectro-Fenton system to degrade azo dyes: effects of iron/carbon felt composite cathode [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(5): 826-831.

电Fenton法是一种电解反应和Fenton反应同时进行的高级氧化技术, 其基本原理是在酸性溶液中, 通过电解方式发生氧还原反应生成 H_2O_2 , H_2O_2 与 Fe^{2+} 反应生成具有极强氧化能力的自由基 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 将有机物彻底降解为 CO_2 和水^[1-3]。与传统Fenton试剂法比较, 电Fenton法能够提供稳定的 H_2O_2 来源, 反应简单, 无二次污染, 已广泛应用于难降解有机废水的处置^[4-6]。但是, 电Fenton法需外加电源, 并且利用率低, 能耗大, 成本高, 限制了该技术的应用。因此, 构建能持续产电并维持稳定电流的新型生物电Fenton技术成为研究的热点。

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是利用微生物作为生物催化剂将有机物转化为电能的装置^[7-8]。最近的研究发现^[9-11], MFC产生的电流能够催化阴极碳毡发生氧还原反应生成 H_2O_2 。 H_2O_2 与铁在MFC阴极中共存, 构成了生物电Fenton系统。与传统电Fenton技术相比, MFC驱动的生物电Fenton系统具有无需外源电力、可自我维持运行的优点。

基于MFC产电并能驱动电Fenton系统运行的特点, 本研究以啤酒废水为阳极燃料, 铁复合碳毡

为阴极, 构建了基于MFC的生物电Fenton系统, 研究了铁碳阴极、pH对偶氮染料脱色降解的影响, 探讨了铁碳阴极对偶氮染料脱色的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

Gore-Tex 布(浙江格尔泰斯纺织染整有限公司); 碳毡(0.5 mm 厚度, 北京卡博赛科技有限公司)。16 通道电压数据采集器(AD8223, 北京瑞博华控制技术有限公司), 旋转式电阻箱(1-90000 Ω , ZX21, 上海精密仪器仪表有限公司), 恒温培养箱(HPG-280H, 哈尔滨东联电子技术开发有限公司)。

金橙 I(上海试剂有限责任公司), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (天津大茂化学试剂厂), 四乙基原硅酸盐(Tetraethyl orthosilicate, TEOS, 天津科密欧化学试剂有限公司), $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (上海巨枫化学试剂厂)、 $AlCl_3$ (天津大茂化学试剂厂)、 $NaBH_4$ (上海润捷化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 铁碳阴极的制备

(1)碳毡(Carbon Felt, CF): 将碳毡剪成 4.5 cm $\times$ 4.0 cm 大小, 使用前浸泡于 4 mol $\cdot$ L⁻¹ 的盐酸中

基金项目: 广东省科技攻关项目 (2012B030800008; 2012B010500035); 广东省质量技术监督局科技项目(2011cz08)

作者简介: 王跃强 (1976 年生), 男, 助理研究员, 主要从事环境微生物技术的研究。E-mail: yqwang@soil.gd.cn

*通信作者: 雷发懋 (1973 年生), 男, 硕士, 主要从事环境分析技术研究。E-mail: leifamao1213@163.com

收稿日期: 2013-02-06

24 h, 用去离子水冲洗至中性^[12]。

(2) α -FeOOH/碳毡(α -FeOOH/CF)^[13]: 称取 1.61 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于放有碳毡的烧杯中, 加水定容至 250 mL, 搅拌 30 min, 并用 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节 pH, 使溶液 pH 始终维持在 7.0 左右。之后取出碳毡, 35°C 烘干。烘干后用去离子水洗涤 3 次后晾干备用。

(3)FeAlSi/碳毡(FeAlSi/CF)^[14]: 分别称(量)取乙醇 2.75 mL、TEOS 11.20 mL、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.625 g、 AlCl_3 1.34 g 置于放有碳毡的锥形瓶中, 80°C 搅拌加热 2 h; 加热时, 向其中同步缓慢(超过 15 min)滴加 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水 100 mL 和去离子水 50 mL。加热完毕后, 将碳毡取出, 110°C 干燥 24 h。用去离子水洗涤 3 次, 于 110°C 干燥 24 h 后备用。

(4) $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳毡($\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$)^[15]: 称取 0.9 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.8 g NaBH_4 分别溶于 100 mL 和 40 mL 去离子水中。将碳毡放入 FeCl_3 溶液中, 超声 20 min, 缓慢加入 NaBH_4 并不断搅拌。去离子水洗涤 3 次, N_2 环境下干燥备用。

1.2.2 生物电 Fenton 系统的构建与运行

生物电 Fenton 系统结构如图 1。阴、阳极室由 $5.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$ 涂有聚四氟乙烯的 GORE-TEX 布隔开, 体积均为 100 mL, 实际装液体积 75 mL。阳极室密封, 以碳毡为阳极($4.5 \text{ cm} \times 4.0 \text{ cm}$); 阴极室敞开, 以铁碳复合碳毡为阴极($4.5 \text{ cm} \times 4.0 \text{ cm}$)。

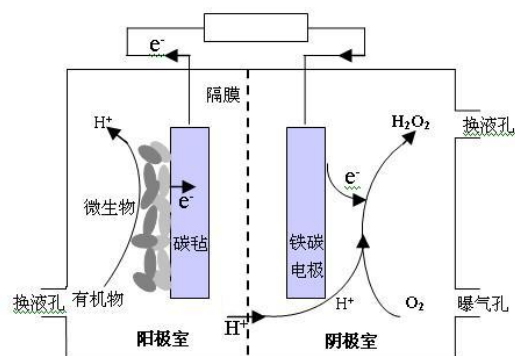


图 1 生物电 Fenton 系统的结构示意图

Fig.1 The schematic configuration of the bioelectro-Fenton system

向阳极室中接入 10 mL 活性污泥(广州猎德污水处理厂), 余量用啤酒废水(珠江啤酒厂, 含 1% 的 NaCl 作为电解质)补足。向阴极室中加入 50 mL 含 1% Na_2SO_4 的去离子水作为阴极液。将电池置于人工气候箱中, 开路放置 24 h。外接 1000Ω 电阻, 并与信号采集器连接, 记录输出电压。培养过程中, 阴极通过气泵泵入空气, 气量约 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当输出电压降低至 50 mV 时, 更换阳极液。并及时补足阴极电解液。

1.3 分析方法

金橙 I 号测定方法: 将样品于 $4000 \text{ rpm} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 在波长为 200~600 nm 范围内测上清液(或稀释后)吸收光谱曲线。偶氮键的吸收峰受 pH 影响, 当 pH 为 7 时, 偶氮键(发色基团)的吸收峰在 480 nm 左右。用脱色率表征金橙 I 号脱色强度, 脱色率(D)计算公式为: $D = (C_0 - C_1) \times 100\% / C_0$, C_0 表示脱色前体系中金橙 I 号的浓度, C_1 表示脱色后体系中金橙 I 号的浓度; 化学需氧量(COD)及 TOC 采用 COD 消解仪(DRB200, HACH, USA)及分光光度计(DR2700, HACH, USA)测定。实验过程中, 输出电压通过 16 通道电压数据采集器进行采集。极化曲线测定及其电池内阻计算方法如^[16]所述。

2 结果与分析

2.1 生物电 Fenton 系统的启动与运行

接种活性污泥 36 h 后, 生物电 Fenton 系统开始有电压输出, 并随着运行时间而升高。接种 11 d 后, 输出电压达到稳定阶段, 最高输出电压为 268.5 mV, 随后输出电压逐渐下降。当输出电压降低至 50 mV 时, 更换阳极液, 其输出电压经历上升、稳定以及下降 3 个阶段, 并且 MFC 上升阶段所经历时间明显缩短, 其原因可能为活性污泥中的产电微生物在碳毡表面形成生物膜需要较长时间。经过一个周期运行后, 生物膜已基本形成, 输出电压在更换阳极液后能迅速回升至较高水平。3 个周期后, 输出电压达最高值 366.4 mV, 此时最大功率密度为 $171.3 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 电流密度为 $1.1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 内阻约为 200Ω , 结果如图 2 所示。此后, 最大输出电压、内阻、运行周期等各项运行参数稳定, 表明生物电 Fenton 系统成功启动。

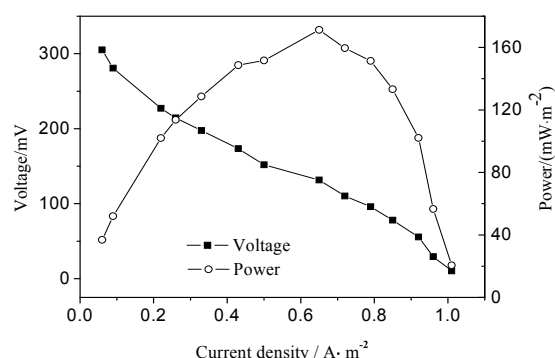


图 2 生物电 Fenton 系统输出电压和输出功率随电流密度的变化曲线

Fig.2 The voltage and power generation as a function of current density in the bioelectro-Fenton system

2.2 铁碳阴极对金橙 I 号脱色的影响

生物电 Fenton 反应的最适 pH 为 3。因此, 首先研究了阴极 pH 为 3 时不同铁碳阴极对偶氮染料脱色的效果。从图 3 可知, 断路情况下, 生物电

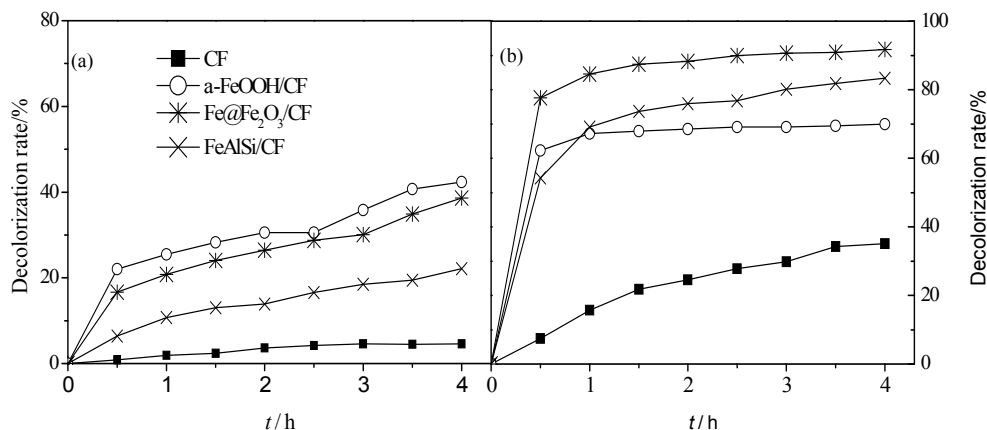


图3 复合碳毡对偶氮染料的脱色效果 (a: 断路; b: 短路)

Fig. 3 Decolorization of orange I by iron/carbon felt composite cathode (a: Open circuit, b: Short circuit)

Fenton 系统尽管没有电流通过, 缺少电 Fenton 反应的条件, 但 CF、 α -FeOOH/CF、FeAlSi/CF、Fe@Fe₂O₃/CF 对金橙 I 号仍有脱色效果, 脱色率分别为 4.6%、42.3%、38.6%、22.1%, 其原因可能为铁碳阴极吸附了部分染料。短路情况下, 金橙 I 号脱色率迅速提高, α -FeOOH/CF、FeAlSi/CF、Fe@Fe₂O₃/CF 在前半小时内脱色率分别达到 62.3%、77.6%、54.2%, 4 h 后达到 83.4%、91.7%、69.9%, 远高于同条件下 CF 的 10.0%和 35.0%。Zhou 等以石墨聚四氟乙烯作电极, 利用电极在酸性条件下还原产生的 H₂O₂ 与溶液中的 Fe²⁺ 构成 Fenton 反应体系能够进行甲基红脱色^[17]。Flores、He 等发现, Fe³⁺ 或 α -FeOOH 等铁化合物均可代替 Fe²⁺ 进行偶氮染料脱色^[18-19]。因此, 能够提供稳定的 Fe²⁺ 或铁化合物是铁碳阴极脱色效果显著的重要原因。

Katsoyiannis等^[20]研究结果发现, 与四甲氧基苯基卟啉钴、酞菁铁比较, Fe@Fe₂O₃/CF作为阴极催化剂, 更有利于生物电Fenton反应的进行。其原因有二: 一是Fe@Fe₂O₃/CF中Fe²⁺与H₂O₂的动力学反应更易于进行; 二是Fe@Fe₂O₃中Fe⁰参与氧还原反应生成HO₂•/O₂⁻、H₂O₂、•OH, 极大的促进了铁碳阴极的脱色效率。本研究发现, Fe@Fe₂O₃/CF脱色效率最高, 催化性能更好, 其次为 α -FeOOH/CF。通过扫描电镜(图4)发现, FeAlSi成不规则块状包裹于碳纤维中, 结构疏松, α -FeOOH成块状包裹于碳纤维表面, 而Fe@Fe₂O₃则以微粒状结构附着于碳纤维上。与其它铁碳复合碳毡比较, Fe@Fe₂O₃的微粒状结构增大了电极的比表面积, 可能是Fe@Fe₂O₃/CF脱色性能改善的主要原因。

2.2 pH对铁碳阴极脱色的影响

现有研究表明, 生物电 Fenton 氧化作用过程中

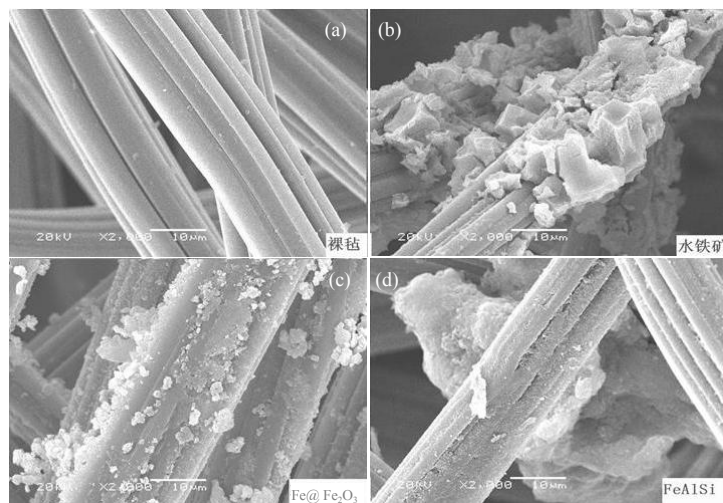


图4 复合碳毡 SEM 图

(a: 碳毡; b: α -FeOOH 复合碳毡; c: Fe@Fe₂O₃ 复合碳毡; d: FeAlSi 复合碳毡)Fig.4 SEM photos of iron/carbon felt composite cathode (a: CF, b: α -FeOOH/CF, c: Fe@Fe₂O₃/CF, d: FeAlSi/CF)

形成 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 循环, 从而不断产生 $\cdot\text{OH}$ 。在强酸性条件下 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 以离子形式存在, 而在碱性甚至中性环境中 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 都可能产生氢氧化物沉淀, 同时也消耗体系产生的 $\cdot\text{OH}$, Fe^{2+} 理想浓度的获得与维持相对较难。因此, 生物电 Fenton 反应只有在强酸性条件下才能进行。以 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 为阴极电极, 研究了不同 pH 条件下 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 对金橙 I 号的脱色效果。从图 4 可以看出, 低 pH 有利于金橙 I 号脱色。当 pH 为 3 时, 金橙 I 号脱色率达

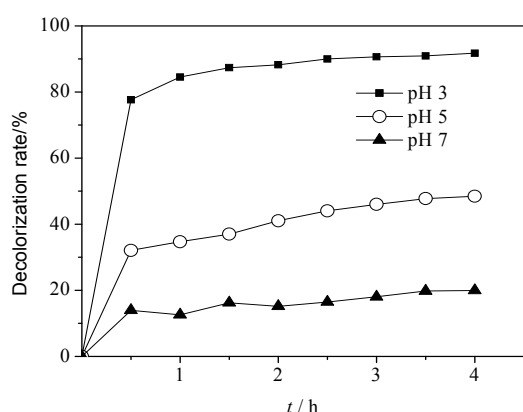


图 5 不同 pH 条件下 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 对金橙 I 的脱色效果

Fig. 5 Decolorization of Orange I by $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon felt}$ at different pH values

91.7%, 但 pH 降至 5 时, 金橙 I 号脱色率迅速下降至 48.5%, 脱色效率降低 47.12%。pH 为 7 时, 尽管金橙 I 号脱色率降低至 20%, 但仍能维持生物电 Fenton 反应的进行。与现有电 Fenton 技术比较, 本研究构建的生物电 Fenton 系统提高了偶氮染料的脱色效果及适用的 pH 范围, 有利于该技术的推

广应用。

2.3 生物电 Fenton 脱色机理的初步探讨

为了探讨生物电 Fenton 的脱色机理, 本实验研究了反应体系中总铁与 H_2O_2 质量浓度、金橙 I 号脱色与阳极 TOC 削减的变化趋势。图 6(a) 为铁复合碳毡阴极总铁与 H_2O_2 质量浓度变化曲线。从图 6(a) 可以看出, 2 h 内总铁质量浓度上升至 $2.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并维持在一个较高的水平。而 H_2O_2 质量浓度则逐步上升, 说明随着系统运行, H_2O_2 在阴极产生并逐步累积。图 6(b) 为金橙 I 号脱色与阳极 TOC 削减的变化趋势图。从图 6(b) 可以看出, 金橙 I 号脱色与阳极 TOC 削减呈线性相关关系 ($y=0.426+1.246x$, $R^2=0.9938$), 充分证明了 MFC 阳极的生物氧化是驱动阴极生物反应的原动力。由此可以推断, 生物电 Fenton 反应脱色过程分为 3 个阶段 (图 7): (1) 阳极微生物氧化有机物产生电子和质子, 电子通过外电路传递至阴极, 产生电流, 质子通过隔膜扩散至阴极; (2) 在电流作用下, 阴极碳毡表面发生氧还原反应, 产生过氧化氢; (3) H_2O_2 迅速与铁碳阴极中 Fe^{2+} 发生反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{3+} , $\cdot\text{OH}$ 直接氧化难降解有机物进行脱色, 同时 Fe^{3+} 得到电子被还原成 Fe^{2+} , 形成铁循环。

3 结论

(1) 基于 MFC 能够通过微生物氧化持续供电的原理, 以铁碳复合碳毡为阴极, 构建了基于微生物燃料电池的新型生物电 Fenton 系统。

(2) 复合碳毡中铁碳结构显著影响金橙 I 号的脱色效率。pH 为 3 时 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 脱色率达到 91.7%, 明显高于 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{CF}$ 和 FeAlS/CF 。电镜扫描结果显示, $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以微粒结构附着于碳毡表面, 比表面积增大, 可能是其脱色性能改善的主

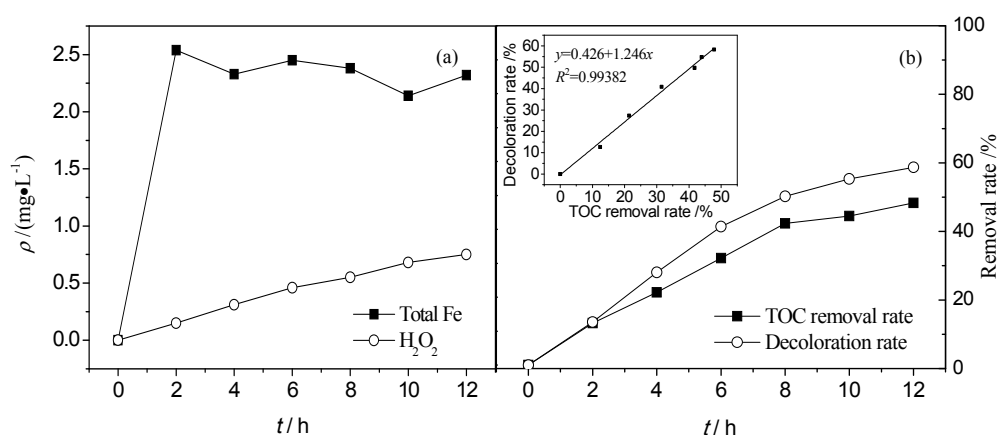


图 6 生物电 Fenton 体系总铁、 H_2O_2 、TOC 和金橙 I 号的变化曲线图

(a: 总铁、 H_2O_2 浓度的变化曲线; b: TOC 和金橙 I 号去除率的变化曲线)

Fig. 6 Changes of total iron, H_2O_2 , Orange I and TOC in the bioelectro-Fenton system

(a: Concentration of total iron and H_2O_2 , b: Removal rate of orange I and TOC)

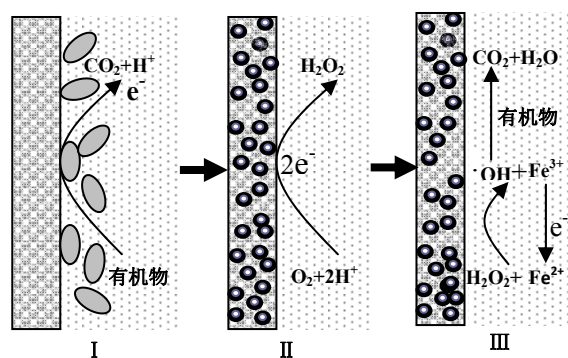


图7 生物电 Fenton 系统的脱色机理

Fig. 7 Proposed mechanism for decolorization in the bioelectro-Fenton system

要原因。

(3)低 pH 有利于金橙 I 号的脱色。pH 为 3 时脱色率最高, 处理 4 h 后 Fe@Fe₂O₃/CF 电极的脱色率可达 91.7%。随着 pH 升高, Fe@Fe₂O₃/CF 的脱色率逐渐降低至 47.1% (pH 5) 和 20.1% (pH 7), 但仍能维持生物电 Fenton 反应的进行。

(4)生物电 Fenton 系统中, 阳极室 TOC 去除率和金橙 I 号脱色率呈线性相关, 说明 MFC 阳极生物氧化作用是驱动阴极 Fenton 反应的原动力。

参考文献:

- [1] CRISTINA F, SALAH A, Ariasa C, et al. Electro-Fenton and photoelectron-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67: 93-104.
- [2] ROZENDAL R A., LEONNE E, KELLER J, et al. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 1752-1755.
- [3] OZCAN A, SAHIN Y, KOPARAL A S, et al. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 616: 71-78.
- [4] OTURAN M A, AARON J J, OTURAN N, et al. Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using anovel electro chemical method[J]. Pesticide Science, 1999, 55: 558-562.
- [5] GUIVARECH E, TREVIN S, LZTHITTE C, et al. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process[J]. Environmental Chemistry Letters, 2003, 1: 38-44.
- [6] EDELAHI M C, OTURON N, OTURAN M A, et al. Degradation of diuron by the electro-Fenton process[J]. Environmental Chemistry Letters, 2004, 1: 233-236.
- [7] ZHANG L X, ZHOU S G, ZHUANG L, et al. Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10:1641-1643.
- [8] ZHUANG L, ZHOU S G, WANG Y Q, et al. Membraneless cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24: 3652-3656.
- [9] IRMAK S, YAVUZ H I, ERBATUR O. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Applied Catalysis B: Environment, 2006, 63: 243-248.
- [10] ZHUANG L, ZHOU S G, YUAN Y, et al. A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation. Chemical Engineering Journal, 2010, 163:160-163.
- [11] ZHU X P, NI J R. Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11, 274-277.
- [12] ZHANG L X, LIU C S, ZHUANG L, et al. Manganese Dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in Microbial Fuel Cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24:2825-2829.
- [13] WU C Y, ZHUANG L, ZHOU S G, et al. Fe(III)-enhanced anaerobic transformation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an iron-reducing bacterium *Comamonas koreensis* CY01[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2010, 71: 106-113.
- [14] PHAMA A L T, LEE C, FLONA M D. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(23): 8930-8935.
- [15] LI J P, AI Z H, ZHANG L Z. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 18-25.
- [16] 陈青, 周顺桂, 袁勇, 等. 外阻对污泥微生物燃料电池产电及有机物降解的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 946-950.
- [17] ZHOU M, YU Q, LEI L, et al. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57: 380-387.
- [18] FLORES Y, FLORES R, Gallegos A A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive Blacks 5/H₂O₂[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2008, 281: 184-191.
- [19] HE J, MA W H, HE J J, et al. Photo oxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/α-FeOOH[J]. Applied Catalysis B: Environment, 2002, 39: 211-220.
- [20] KATSOYIANNIS A I, RUETTIMANM T, HUG J S. PH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 7240-7424.

Using a novel bioelectro-Fenton system to degrade azo dyes: effects of iron/carbon felt composite cathode

WANG Yueqiang¹, HU Yongjie², LI Jin², DU Chao², XU Rongxian¹, LEI Famao^{2*}

1. Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China

2. Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou 510330, China

Abstract: H_2O_2 is produced by electrochemical methods in traditional electro-Fenton reactions, which require external electricity and are not cost-effective. Based on that MFC can continuously generate electricity and keep the cathode electro-Fenton system running, in this project, iron/carbon felt (CF) was used as the cathode to set up a bioelectro-Fenton system driven by MFC. Effects of iron/CF and cathode pH on the decolorization of azo dye (Orange I) were study. Results showed that iron/CF were better than conventional CF in azo dye decolorization. At pH 3, decolorization rate of 91.7% was achieved after 4 h for $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ cathode, significantly higher than those of $\alpha\text{-FeOOH}/\text{CF}$ (83.4%) and FeAlSi/CF (69.9%). SEM images showed that $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ microparticles were attached on the CF. The improved decolorization rate achieved by $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ cathode can be resulted from the increased specific surface area. Results showed that, low pH is favorable for the bioelectro-Fenton reaction. When pH went up from 3.0 to 5.0, decolorization rate achieved by the $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ cathode dropped to 47.1%. There was a linear relationship between the decolorization rate in the cathode chamber and the decrease of wastewater TOC in the anode chamber, indicating that biooxydation is the driving force for the bioelectro-Fenton reaction in the cathode. This study presents a self-maintained and no external electricity-requiring bioelectro-Fenton system, which provides a new way for printing and dying wastewater decolorization.

Key words: iron/carbon felt composite cathode; bioelectro-Fenton system; Orange I; decolorization