

Al-Cu 双金属体系对活性艳红 X-3B 的脱色研究

樊金红, 马鲁铭, 王红武, 吴德礼

(同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要:以典型偶氮染料活性艳红 X-3B 为模型污染物, 采用测定染料去除率、TOC 去除率、苯胺生成量的方法及添加 EDTA 的对照试验, 考察 Al-Cu 双金属体系对偶氮染料废水的脱色机理和脱色动力学. 结果表明, 在近中性条件下处理 30 min 后脱色率就可达到 83% 左右; 处理 120 min 后脱色率高达 96.4%, 其中约为 34% 的色度去除是由于活性艳红 X-3B 被还原为苯胺, 约为 20% 和 30% 的色度去除是由于铝离子混凝和铝刨花表面吸附. 染料废水脱色是一个先大量吸附再进行内电解还原逐步降解的过程, 铝离子的絮凝-吸附作用能有效促进色度的去除. 脱色反应可视为表观一级反应, 提高反应温度可以加快脱色速率.

关键词: Al-Cu 双金属体系; 活性艳红 X-3B; 脱色; 机理; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1587-06

Decolorization of the Azo Dye Reactive Red X-3B by an Al-Cu Bimetallic System

FAN Jin-hong, MA Lu-ming, WANG Hong-wu, WU De-li

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The decoloration mechanism and kinetics of the azo dye reactive red X-3B by an Al-Cu bimetallic system were investigated by measuring the dye removal, the TOC removal and the aniline concentration, and by adding EDTA as control experiments. The results showed the colority removal rate of X-3B reached 83% in the near neutral pH medium for 30 min and 96.4% for 120 min, in which, about 34% was due to the X-3B reduced to aniline, and about 20% and 30% was due to the flocculating of aluminum ions and surface adsorption of aluminum-fillings respectively. The decolorization of dyeing wastewater is a gradual reaction process, which first adsorbs a large number of dyeing ingredients and then carries out inner electrolysis reduction, improved effectively by the flocculating action of aluminum ions. The decolorization reaction appears to be a pseudo first-order reaction and increases with rising temperature.

Key words: Al-Cu bimetallic system; reactive red X-3B; decolorization; mechanism; kinetics

普遍存在于印染废水中的偶氮染料稳定性高、水溶性大, 是一种难降解的有机物, 传统的生物处理难以取得令人满意的效果^[1, 2], 对这种废水的处理, 通常采用活性炭法、混凝法和高级氧化法等, 但这些方法都存在着一定的不足^[3~5]. 例如活性炭吸附性能优良, 但再生困难, 成本高; 混凝法运行管理方便, 但处理过程中会产生大量污泥易造成二次污染; 高级氧化法反应迅速、彻底, 但条件苛刻且成本高.

铁内电解法可以利用铁炭原电池的综合效应使染料的偶氮键断裂, 使其失去发色能力, 并提高废水可生化性, 且由于工艺简单、操作方便, 又能以废治废, 成为当前印染废水处理研究的热点^[6~11]. 但是, 该方法处理废水通常在酸性条件下进行, 溶出的铁量大, 长期运行后, 铁屑容易结块板结, 效果大幅度下降, 甚至无法运行. 为此, 国内研究者开发了一种新型的催化铁内电解技术, 其主要改进是利用铁铜原电池, 扩大两极之间的电位差, 且使有机污染物能在铜电极表面被直接还原, 克服了铁内电解法处理中性和碱性废水效果较差的缺点^[12~15]. 该法已被用于染料废水的处理, 取得了较好的效果^[16, 17]. 然而,

根据铁的化学性质, 其腐蚀必然会导致 pH 的升高, 进而产生铁的氢氧化物和其他矿物沉淀累积^[18, 19], 虽然催化阴极作为填料骨架, 可以避免填料堵塞、板结等工程问题的发生, 提高反应器的运行寿命, 但由于惰性层而造成的铁表面活性下降还是不可避免的.

相反, 在高 pH 条件下, 金属铝是一种较好的反应剂, 因为 OH⁻ 的存在不会引发铝的氧化物沉淀形成, 反而会促进它们的溶解^[20] (例如 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$), 并且金属铝降解水体中污染物的能力更强^[21], 因此, 催化铝内电解技术的开发为高 pH 废水的处理创造了有利条件^[22]. 本试验以典型偶氮染料活性艳红 X-3B 为模型污染物, 考察了 Al-Cu 双金属体系对偶氮染料废水的脱色机理和脱色动力学, 以期染料废水处理新技术的开发和工程应用提供基础.

收稿日期: 2007-06-15; 修订日期: 2007-08-16

基金项目: 上海市科委科研计划项目(06DZ22002)

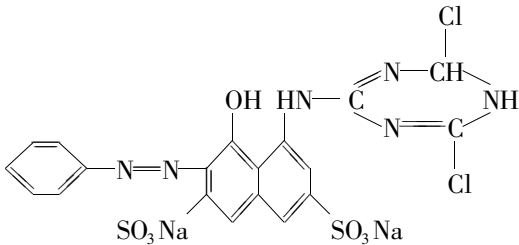
作者简介: 樊金红(1978~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制理论与技术开发, E-mail: jinhongfan@mail.tongji.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

试验所采用的铝, 型号为 LY12 合金, 呈卷曲状, 宽度约为 5 mm, 厚度约为 0.5 mm, 取自同济大学机械加工厂废料, 使用前用 1% 硫酸浸泡 12 h, 洗去表面氧化物质, 再用清水反复冲洗干净; 铜(工业纯铜), 市售薄片, 厚度约为 0.2 mm, 宽度自剪为 5 mm 左右. 活性艳红 X-3B 采用上海染化八厂强度为 167% 的纯品, 最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 525\text{ nm}$, 结构式如下:



其它药剂均为 AR 级.

1.1.2 仪器

PHS-2 酸度计, 756MC 紫外-可见分光光度计, HYG-A 摇瓶柜, YXJ-2 高速离心机, TOCVCPH 总有机碳分析仪.

1.2 试验方法

1.2.1 络合饱和和 EDTA 的配制^[23]

以 AlCl_3 和 EDTA 的物质的量为 1:1 进行配制, 并使 AlCl_3 略过量, 再用 EDTA 进行滴定.

1.2.2 染料标准工作曲线的建立

用蒸馏水配制 100.00 mg/L 活性艳红 X-3B 溶液, 稀释不同浓度后测定溶液于 525 nm 处的吸光度, 其标准工作曲线为:

$$y = 31.807x - 0.1482$$

式中, x 为吸光度, y 为染料浓度 mg/L.

1.2.3 染料脱色处理与测定

将 10 g 铝刨花和 2 g 铜细条混合均匀后置于 250 mL 锥形瓶中, 堆积密度约为 0.08 kg/L, 然后加入 200 mL 染料配水(初始 pH 为 6.5 左右, 除反应级数研究以外, 其初始质量浓度均为 100 mg/L), 并置于转速为 100 r/min 的恒温(除测定温度影响外, 其余均恒温 25℃)摇瓶柜中, 使染料与 Al-Cu 填料进行充分反应, 经过一定时间后取样并于 1 000 r/min 离心分离, 采用吸光度法测定上清液吸光度, 对照标准工作曲线计算残留染料浓度, 采用萘乙二胺偶氮光度法测定苯胺浓度^[23]. 为消除系统误差, 所有试验均

作空白对照.

2 结果与分析

2.1 Al-Cu 内电解还原对活性艳红 X-3B 色度的去除

染料被还原降解的情况通过对还原产物苯胺的测定进行了解. 根据活性艳红 X-3B 的分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_6\text{Na}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ 计算得到苯胺生成浓度的理论值为 9.74 mg/L, 因试验所采用的活性艳红 X-3B 为纯品, 故反应过程中苯胺实际生成浓度与苯胺理论生成浓度相比即得苯胺生成率.

从图 1 可以看出, 活性艳红 X-3B 在反应开始 30 min 内已得到大部分去除, 去除率为 83.1%, 而苯胺的生成率仅为 0.06%, 但在随后的 30 min 内苯胺生成率快速增长, 染料去除率也随之增加, 当反应进行到 90 min 时染料去除率和苯胺生成率均趋于稳定, 分别达到 96.4% 和 33.8%.

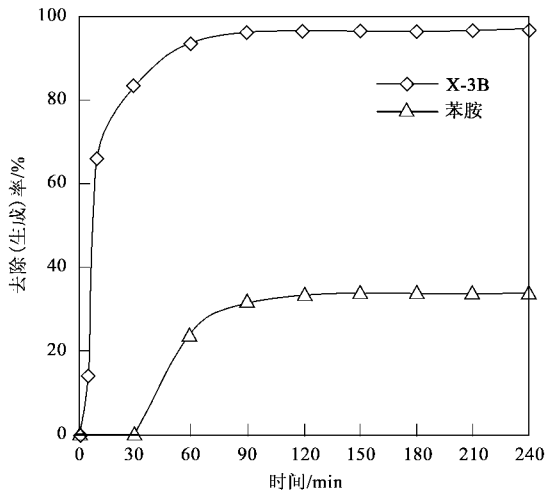


图 1 Al-Cu 双金属体系降解活性艳红 X-3B 的历时曲线

Fig.1 Degradation of the reactive red X-3B by the Al-Cu bimetallic system

研究表明, 活性艳红 X-3B 的去除是一个先大量吸附, 再通过内电解还原逐步降解的过程, 该还原过程在染料废水的降解脱色中起到重要作用.

2.2 铝离子絮凝-吸附作用对活性艳红 X-3B 的去除

由于在反应过程中生成了大量的铝离子, 其水解产物对染料存在混凝去除作用, 为考察其作用大小, 通过加入铝离子屏蔽剂 EDTA 进行对照研究, 观察染料去除效率下降的程度, 反应时间为 120 min. 从表 1 可以看出, 染料废水加入 EDTA 后其去除率下降, 且当 EDTA 浓度 > 300 mg/L 时, 即可认为反应

体系中产生的铝离子已被掩蔽.在试验过程中发现, 加有 EDTA 的溶液反应后仍然非常清澈, 而不加 EDTA 的溶液反应后有白色混浊, 主要是氢氧化铝絮体.

表 1 EDTA 对活性艳红 X-3B 去除的影响

Table 1 Effect of EDTA on reactive red X-3B removal						
EDTA 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	100	200	300	400	500
染料去除率/%	96.5	96.2	95.4	79.0	78.5	78.9

去除率下降只能有以下 2 种原因:①EDTA 对内电解的还原作用产生抑制作用, 从而导致染料废水去除率下降;②EDTA 屏蔽铝离子后, 溶液中铝离子对染料的混凝去除作用得到抑制.对第一种可能进行验证试验.

在溶液中加入已络合铝离子达到饱和的 EDTA, 使其在反应过程中不再对铝离子产生络合屏蔽作用, 反应 120 min 后, 溶液中的染料去除率和苯胺生成率见表 2 所示.

表 2 络合饱和 EDTA 对活性艳红 X-3B 降解的影响/%

Table 2 Effect of saturated complexes of EDTA and aluminum ion on reactive red X-3B removal/%				
项目	络合饱和 EDTA 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
	0	100	200	300
染料去除率	96.5	96.3	96.2	96.5
苯胺生成率	33.5	33.9	34.0	33.9

从表 2 可以看出, 活性艳红 X-3B 的去除率和苯胺生成率基本没发生变化, 从而说明 EDTA 本身对 Al-Cu 内电解的还原作用基本不产生影响, 加入 EDTA 后染料去除率下降是铝离子絮凝-吸附作用被屏蔽的结果.

表 3 为 EDTA 加入前后活性艳红 X-3B 的去除效果, 从中可以发现铝离子的絮凝-吸附作用能有效促进染料废水的色度去除.

表 3 絮凝-吸附作用对活性艳红 X-3B 去除的贡献/%

Table 3 Flocculation contribution to reactive red X-3B removal/%				
项目	次数			平均
	1	2	3	
染料	97.2	96.8	97.5	97.2
加 EDTA 后染料	79.1	78.1	78.9	78.7
絮凝-吸附	18.1	18.7	18.6	18.5

2.3 铝刨花表面吸附对活性艳红 X-3B 的去除

表 4 为反应 120 min 后溶液的 TOC 去除率, 结果表明, Al-Cu 体系对活性艳红 X-3B 废水的 TOC 去除率达到 49.2% 左右.

由于活性艳红 X-3B 的还原和不完全氧化不会

造成废水的 TOC 变化, 而其完全矿化、铝离子的絮凝-吸附作用、铝/铜填料表面的吸附作用会去除废水的 TOC.

表 4 活性艳红 X-3B 废水的 TOC 去除

Table 4 TOC removal from reactive red X-3B dyeing wastewater				
次数	1	2	3	平均
TOC 去除率/%	49.2	48.9	49.5	49.2

首先分析 Al-Cu 反应体系对活性艳红 X-3B 的氧化(包括不完全氧化和完全矿化): 第一, 实验用水为蒸馏水配制, 基本排除了酶催化反应的进行, 因此, 常温常压无光照条件下染料的氧化作用只可能通过非生物催化氧化的途径. 目前, 国内外以氧化镍^[24~26]、氧化钛^[26, 27]、氧化锌^[28]、氧化铜^[26]、氧化锰^[26]、氧化铁^[26]等过渡金属氧化物为催化剂对印染废水进行了氧化处理研究, 取得了较好的效果. 但 Al-Cu 反应体系中阴极铜是工业纯铜, 其 Cu 元素含量达到 99% 以上且以单质形态存在, 并且 Cu 作为阴极受到阳极 Al 的保护, 而不会被腐蚀氧化. 因此, 不能催化氧化活性艳红 X-3B, 单纯使用铜细条(与 Al-Cu 体系中等质量)处理活性艳红 X-3B 废水的试验证明了这一点, 同时也表明了铜细条基本不会对活性艳红 X-3B 产生表面吸附作用; 阳极铝是 LY12 铝合金, 其合金金属 Cu、Mg、Mn 含量分别为 3.8% ~ 4.9%、1.2% ~ 1.8%、0.3% ~ 0.9%, 也主要以单质形态存在, 且使用前用硫酸洗去了表面氧化物质, 反应过程中 Cu 和 Mn 受到 Al 的保护而不易被氧化. 第二, 近中性和碱性条件下, 氧阴极电还原形成 OH⁻ 的过程中可以生成活性中间体 HO₂⁻^[29], 具有氧化作用. 但该活性中间体的大量产生一般是通过控制电极电势来实现的, 因为 $E^{\ominus}(\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-) = -0.076\text{ V}$ 而 $E^{\ominus}(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-) = 0.401\text{ V}$ ^[30], 因此, 在 Al-Cu 内电解反应体系中 O₂ 的铜阴极还原不易产生 HO₂⁻. 该理论分析还需要进一步试验论证.

综上所述, 再结合表 3 的试验结果可知, 铝填料表面吸附对活性艳红 X-3B 的去除率高达 30% 左右. 为进一步解析铝刨花表面吸附作用, 本研究对上述 Al-Cu 体系反应结束后的铝刨花表面进行了光学显微镜观察, 如图 2 所示.

从图 2(光学显微镜下放大 30 倍)可以看出, 铝表面存在大量腐蚀微孔和裂缝, 产生了染料的吸附染色现象. 在反应开始时由于废水中活性艳红 X-3B 的浓度高, 铝刨花表面的活性艳红 X-3B 浓度低, 因此



图 2 Al-Cu 体系处理活性艳红 X-3B 后的铝表面照片

Fig.2 Surface photograph of Al in the Al-Cu bimetallic system after treating the reactive red X-3B

形成了很大的浓度梯度,从而产生了活性艳红 X-3B 的大量吸附.

2.4 不完全还原对活性艳红 X-3B 色度的去除

由 2.1 ~ 2.3 的分析可知,还有约 10% 左右的 X-3B 色度去除是通过其他作用实现的.文献[31]表

明,铁粉还原体系中 X-3B 的偶氮结构被还原后可以生成一种无色稳定的氢化偶氮结构,因此,Al-Cu 体系内电解还原过程中也可能会产生这种中间体,这将在今后的试验中进一步论证.

2.5 反应级数的确定

根据测定的 $c-t$ 和半衰期数据,分别按零级与一级反应动力学方程式以 $(c - c_0)$ 、 $\ln(c/c_0)$ 对 t 作图,计算线性相关系数,结果见表 5.从表 5 数据可知,表观一级反应线性相关系数比零级反应的好,判断脱色反应为表观一级反应,但当初始质量浓度 $> 400\text{ mg/L}$ 时,该反应的表观一级相关系数稍差.若将前 30 min 内由于吸附而使活性艳红 X-3B 脱色的数据剔除,重新计算一级反应线性相关系数,则当初始质量浓度 $> 400\text{ mg/L}$ 时,该反应的一级相关系数亦很好.原因主要为活性艳红 X-3B 的色度去除是表面吸附、内电解还原和絮凝-吸附的综合过程,随着初始质量浓度的增加,初始吸附量增大,使活性艳红 X-3B 的脱色反应偏离了一级反应动力学规律.

表 5 初始浓度对活性艳红 X-3B 降解效果的影响

Table 5 Effect of initial concentration on the reactive red X-3B removal

t/min	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
	A	B	C	D	E
0	100	200	400	600	800
5	90.9	179.2	342.8	513.6	707.2
10	83.3	149.8	258.8	408.0	604.8
30	65.1	123.2	227.2	378.5	568.5
60	41.7	91.0	196.0	354.6	535.2
90	32.6	77.0	166.0	326.4	514.4
120	27.3	68.2	146.0	313.2	477.6
150	18.9	49.4	112.4	264.6	401.6
180	2.8	28.8	92.8	230.4	352.0
半衰期/min	50.0	52.3	56.3	128.2	151.0
表观反应零级相关系数	0.837 6	0.787 3	0.649 0	0.532 0	0.695 0
表观反应一级相关系数	0.978 7	0.957 3	0.897 1	0.859 8	0.844 1
吸附对一级相关系数的影响	0.967 3	0.958 7	0.955 1	0.907 7	0.955 5

2.6 温度对反应速率常数的影响

在 15 ~ 60℃ 范围内,测定反应速率常数(表 6),结果显示随着温度的升高,脱色速率加快.

表 6 温度对活性艳红 X-3B 脱色动力学的影响

Table 6 Effect of temperature on the decoloration kinetics of the reactive red X-3B

温度/℃	反应动力学方程	k/min^{-1}	R^2
60	$\ln(c/c_0) = -0.025 6t$	0.025 6	0.985 3
35	$\ln(c/c_0) = -0.013 7t$	0.013 7	0.991 3
25	$\ln(c/c_0) = -0.009 5t$	0.009 5	0.977 7
15	$\ln(c/c_0) = -0.002 9t$	0.002 9	0.998 7

3 讨论

3.1 脱色机制

染料脱色机制比较复杂,是一系列协同作用的结果.由结果分析可知,活性艳红 X-3B 的去除是一个先大量吸附,再通过内电解还原逐步降解的过程;部分染料由于铝离子混凝和 Al 刨花表面吸附作用而被去除,去除后不再参与内电解还原反应,因此,溶液中的染料不能被完全还原降解生成苯胺.笔者认为,本试验中染料脱色主要基于 3 种作用:①表面

吸附作用,铝刨花表面的层叠状结构和较高的比表面积使其具有相当强的吸附能力,可能发生非极性分子间作用力、氢键力和范德华力吸附,还可能发生静电力(库仑力)吸附,同时还发生氧化还原反应,也可能涉及到反应产物的吸附,因此其吸附机制很复杂,有待进一步研究;②还原作用,Al-Cu 双金属体系对活性艳红 X-3B 发色团—N=N—键的内电解还原作用,能直接将吸附在铝表面及其周围的部分染料还原为颜色较淡的胺基有机物,并且铜作为阴极对染料的还原具有电催化作用^[13~15];③絮凝-吸附作用,双金属体系腐蚀过程中氧化生成的 Al³⁺,可生成 Al(OH)₃ 胶体颗粒和 Al_m³⁺(OH⁻)_n 羟基配合物,具有较强的絮凝-吸附作用,能有效地吸附沉淀去除水中的有机物(反应机制如图 3 所示)。

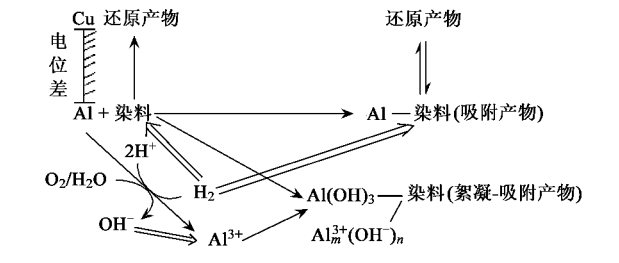


图 3 Al-Cu 双金属体系处理活性艳红染料废水反应机制简图

Fig.3 Decoloration mechanism schematic diagram of the reactive red X-3B by the Al-Cu bimetallic system

因此,可以根据需要选用合适的工艺,如果以提高废水可生化性为目的,就要充分保证其还原作用,创造有利于还原反应的条件,比如不进行曝气,控制在无氧条件下进行.如果以去除有机物为目的,则应充分发挥其絮凝-吸附作用,可以进行曝气,加速铝的腐蚀,并生成尽可能多的铝氢氧化物沉淀和铝的羟基配合物.

3.2 脱色动力学

本研究对 Al-Cu 反应体系中 X-3B 在 Al/Cu/H₂O 界面的扩散、在 Al 刨花表面的吸附、在 Al/Cu 表面的内电解还原、与铝氢氧化物沉淀和铝羟基配合物的絮凝吸附反应等均通过监测到的 X-3B 浓度的变化来考察,故此处得到的反应级数只是一个表观的试验反应级数,它反映出的是 X-3B 在 Al-Cu 反应体系中涉及到的所有反应过程的综合效果.

从求取试验反应级数的过程中还可以发现,若试验数据采集是从 X-3B 反应的 30 min 内开始,当 X-3B 初始质量浓度增大时,由于初始吸附量增大,使 X-3B 的脱色反应偏离了表观一级反应动力学规

律;若试验数据采集是从 X-3B 反应的 30 min 后开始,则 X-3B 的脱色反应较好地满足表观一级反应动力学规律,但试验得出的结论与反应初始阶段可能会存在一些差异.

采用考察温度对反应速率影响的一般方法,以 ln*k* 对 1/*T* 作图,为直线关系.表观活化能 *E*_a = 0.80 kJ·mol⁻¹,较小的活化能表明 X-3B 脱色反应为表面化学反应控制^[32].印染废水的温度一般高于室温,因此应尽快进行脱色,以免因水温下降而影响脱色处理效果.

4 结论

(1)在 Al-Cu 双金属体系处理活性艳红 X-3B 染料废水中,染料废水脱色是一个先大量吸附再进行内电解还原逐步降解的过程,铝离子的絮凝-吸附作用能有效促进染料废水色度的去除.

(2)内电解还原作用对染料废水的降解脱色和可生化性的提高起到重要作用,但约为 20% 和 30% 的染料由于铝离子混凝和铝刨花表面吸附作用而被去除,去除后不再参与内电解还原反应,因此,溶液中的染料不能被完全还原降解生成苯胺.

(3)Al-Cu 双金属体系降解活性艳红 X-3B 的过程符合表观一级反应动力学规律.随着初始质量浓度的增加,初始吸附量增大,使活性艳红 X-3B 的脱色反应动力学产生了偏离.随着温度的升高,脱色速率加快.

致谢:金璇硕士承担了大量试验工作,谨致谢意!感谢上海市科委对本研究的资助!

参考文献:

[1] Ince N H, Gönenç D T. Treatability of textile azo dye by UV/H₂O₂ [J]. Environmental Technology, 1997, 18: 179-185.

[2] Stolz A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56: 69-80.

[3] Kannan N, Sundaram M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study [J]. Dyes Pigments, 2001, 51: 25-40.

[4] Papić S, Koprivanac N, Božić A L, et al. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(Ⅲ) coagulation/ carbon adsorption process [J]. Dyes Pigments, 2004, 62: 291-298.

[5] 赵晖,曾庆福. 光催化氧化技术处理印染废水的研究进展 [J]. 自然杂志, 2003, 25(2): 80-83.

[6] Cao J S, Wei L P, Huang Q G, et al. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution [J]. Chemosphere, 1999, 38(3): 565-571.

[7] Nam S, Tratnyek P G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron [J]. Water Research, 2000, 34(6): 1837-1845.

- [8] Deng N, Luo F, Wu F, *et al.* Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system [J]. *Water Research*, 2000, **34**(8): 2408-2411.
- [9] Shen Z Z, Shen J Z. The use of ultrasound to enhance the degradation of the basic green by cast iron [J]. *Ultrasonics*, 2006, **44**: e353-e356.
- [10] Liu H N, Li G T, Qu J H, *et al.* Degradation of azo dye acid orange 7 in water by Fe⁰/granular activated carbon system in the presence of ultrasound [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**: 180-186.
- [11] 蓝连贺. 内电解法处理印染废水的效果研究与分析[J]. *工业水处理*, 2004, **24**(7): 24-27.
- [12] 徐文英, 周荣丰, 马鲁铭, 等. 催化铁内电解处理难降解废水的方法[P]. 中国专利: CN 1167627C, 2004-09-22.
- [13] Xu W Y, Gao T Y, Fan J H. Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe-Cu process [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, **123**: 232-241.
- [14] Xu W Y, Fan J H, Gao T Y. Studies on the electrochemical reduction characteristics and reduction mechanism of nitrobenzene compounds in the catalyzed Fe-Cu process [J]. *Journal of Environmental Science*, 2006, **18**(2): 102-106.
- [15] 徐文英, 高廷耀, 周荣丰, 等. 氯代烃在铜电极上的电还原特性和还原机理[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 51-54.
- [16] Ma L M, Ding Z G, Gao T Y, *et al.* Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**: 1207-1212.
- [17] 周荣丰, 刘剑平, 高廷耀. 酸性大红的 Fe-Cu 内电解法还原脱色及其机理[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2005, **33**(8): 1069-1073.
- [18] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**: 2045-2053.
- [19] Gu B, Phelps T J, Liang L, *et al.* Biogeochemical dynamics in zero-valent iron columns: implications for permeable reactive barriers [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(13): 2170-2177.
- [20] Lin H L, Zhang W X. Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**: 371-378.
- [21] 周荣丰, 徐文英, 马鲁铭, 等. 金属铝处理高酸、高碱性工业废水的方法[P]. 中国专利: CN 1470463, 2004-01-28.
- [22] 周荣丰, 徐文英, 马鲁铭, 等. 催化铝内电解处理污水的方法[P]. 中国专利: CN1468810, 2004-01-21.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 298-299, 465.
- [24] 潘峰, 吴家瑶. 催化氧化法处理印染废水实验[J]. *污染防治技术*, 1999, **12**(2): 109-110.
- [25] 尹琳, 陆现彩, 艾飞. Ti-凹凸棒石催化剂对染料废水的臭氧氧化降解的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2003, **31**(1): 66-69.
- [26] 祝社民, 李伟峰, 宋天顺, 等. 金属氧化物-黏土催化剂处理印染废水的研究[J]. *工业水处理*, 2006, **26**(3): 30-33.
- [27] Feng J Y. Discoloration and mineralization of orange II by using Fe³⁺-doped TiO₂ and bentonite clay-based Fe nanocatalysts [J]. *Catalysis Today*, 2004, **98**: 441-446.
- [28] 尹琳. Zn 黏土催化剂对染料废水的 O₃ 氧化降解性能的影响[J]. *高校地质学报*, 2000, **6**(2): 260-264.
- [29] 易清风. 氧气在阴极的电还原及其应用研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2003, **15**(5): 595-600.
- [30] 朱元保, 沈子琛, 张传福, 等. 电化学数据手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985. 215, 218.
- [31] 吴峰, 华河林, 邓南圣. 三种偶氮染料降解历程在紫外-可见光谱上的表现[J]. *环境化学*, 2000, **19**(4): 348-351.
- [32] 李绍芬. 反应工程[M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2000. 15-65.