

张冬梅,刘蕾,褚衍洋.电-Fenton 氧化降解 2,4-二氯酚 [J].环境科学研究,2012,25(9):1041-1046.

ZHANG Dongmei, LIU Lei, CHU Yanyang. Degradation of 2,4-dichlorophenol by electro-Fenton oxidation process [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25 (9) :1041-1046.

电 - Fenton 氧化降解 2,4-二氯酚

张冬梅,刘蕾,褚衍洋*

青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042

摘要: 以气体扩散电极为阴极,以 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ 为阳极,构建了电-Fenton 氧化系统降解水中 2,4-DCP (2,4-二氯酚),在考察气体扩散阴极产生 H_2O_2 适宜电位基础上,研究了初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 和电化学反应时间对 2,4-DCP 降解的影响以及反应过程中 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)$ 的变化. 结果表明:该方法联合了电-Fenton 氧化和钛基氧化物阳极氧化 2 种作用共同降解 2,4-DCP,在阴极电位为 -0.7 V 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.15 mmol/L 、反应 60 min 时,2,4-DCP 去除率为 89.1% ;反应 120 min 时,2,4-DCP 的吸收特征峰完全消失,去除率达到 100% ;反应 240 min 时, $\rho(\text{TOC})$ 降至 9.15 mg/L ,去除率达 79.4% . 反应体系中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 与 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 呈负相关. 2,4-DCP 被降解后,其苯环上的氯主要以 Cl^- 的形式存在于溶液中.

关键词: 电-Fenton 法; 阳极氧化; 降解; 2,4-二氯酚; TOC

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2012)09-1041-06

Degradation of 2,4-dichlorophenol by Electro-Fenton Oxidation Process

ZHANG Dong-mei, LIU Lei, CHU Yan-yang

School of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

Abstract: An electro-Fenton oxidation system using a gas diffusion electrode as the cathode and $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ as the anode was constructed and used for the degradation of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). Based on an investigation of the optimal potential for the gas diffusion electrode to generate H_2O_2 , the effects of Fe^{2+} and reaction time on the degradation of 2,4-DCP were studied. Moreover, the variations of H_2O_2 , Fe^{2+} and Cl^- concentrations during 2,4-DCP degradation were also investigated. The results showed that the degradation of 2,4-DCP was attributed to the co-action of electro-Fenton oxidation and anodic oxidation. Under the cathodic potential of -0.7 V , Fe^{2+} concentration of 0.15 mmol/L and reaction time of 60 minutes, 89.1% of 2,4-DCP was removed. The characteristic absorption peak of 2,4-DCP disappeared completely, and the 2,4-DCP removal rate reached 100% after 120 minutes of treatment. TOC concentration was reduced to 9.15 mg/L , and its removal rate reached 79.4% after 240 minutes of treatment. There was a negative correlation between H_2O_2 and Fe^{2+} . After degradation, the chlorine in the molecule of 2,4-DCP existed in the form of Cl^- in the solution.

Key words: electro-Fenton; anodic oxidation; degradation; 2,4-dichlorophenol; TOC

2,4-DCP (2,4-二氯酚) 是一种重要的化工原料,广泛应用于杀虫剂、杀菌剂、造纸和化工等行业,如合成除草剂、伊比磷及某些甲基化合物等. 2,4-DCP 具有恶臭和高毒性,是重要的有机污染物之一,在环境中具有难降解和持久性等特征. 美国国家环境保护局和我国环境保护部已将其列入优先控制污染物名

单^[1-3]. 目前国内外降解 2,4-DCP 的方法主要有物理法、生物法和高级氧化技术. 物理方法仅是将污染物进行了转移,并没有从根本上降解 2,4-DCP^[4]; 由于 2,4-DCP 本身的芳环结构和氯代原子的存在使其极难被生物降解,并且运行成本高^[5]; 高级氧化技术是利用各种途径产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 来降解有机污染物,如 Fenton 法^[6-7]、电-Fenton 法^[8-10]、光催化氧化法^[11-12]、超声波协同零价铁法^[13-14] 和电化学阳极氧化法^[15-17] 等. 其中电-Fenton 法阴极还原产生 H_2O_2 的机制较完善,氧化降解有机物的因素较多,除 Fenton 反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 的间接氧化外,还有阳

收稿日期: 2012-03-08 修订日期: 2012-05-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50808103)

作者简介: 张冬梅 (1987-), 女, 黑龙江同江人, zdmle@163.com.

* 责任作者, 褚衍洋 (1975-), 男, 山东枣庄人, 副教授, 博士, 从事环境高级氧化技术研究, cyyf200611@qust.edu.cn

极氧化及电絮凝作用。

近年来,研究者利用电化学氧化降解氯酚的研究取得了一定的进展.周珊等^[8]采用电-Fenton法处理4-氯酚废水,利用电解产生的 H_2O_2 与阳极溶解的 Fe^{2+} 产生 $\cdot OH$,获得了较好效果;SUN等^[18]制备了发泡镍复合电极,进行了脱氯研究,当2,4-DCP去除率为99.4%时电流效率为33.6%;褚衍洋等^[4]以钛基氧化物电极降解2,4-DCP,获得了100%的去除率,但矿化效果不理想.上述研究中无论是电-Fenton法,还是阳极氧化法,均能获得较高的2,4-DCP去除率,但电流效率较低使其成本较高,限制了在实际工程中的应用。

该研究联合电-Fenton氧化及阳极氧化2种作用来降解2,4-DCP,旨在探究阴极产生 H_2O_2 引发的电-Fenton氧化以及阳极氧化2种作用对2,4-DCP的降解效果,以期为该技术的实际应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验电极为自制电极,阳极为钛基涂层电极($Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$),长100 mm,宽37 mm,厚1 mm;阴极为气体扩散电极,直径23 mm,长80 mm。

该研究中工作电极的电位由CHI600D电化学工作站(上海辰华仪器公司)控制;试验中使用的试剂2,4-DCP(上海科丰化学试剂有限公司)、无水硫酸钠(上海试四赫维化工有限公司)、硫酸亚铁(天津市福辰化学试剂厂)、硫酸(烟台三和化学试剂有限公司)、石墨粉(天津市博迪化工有限公司)均为国产分析纯试剂。

1.2 试验装置

试验装置如图1所示.以烧杯为反应器,气体扩散电极为阴极,钛基涂层电极($Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$)为阳极,饱和甘汞电极为参比电极.通过电化学工作站控制阴极电位,采用充空气方式向反应体系中的阴极供氧.通过电磁搅拌器搅拌溶液,以促进溶液均匀混合降低浓差极化现象。

1.3 试验方法

1.3.1 电极的制备

气体扩散电极的制备:将高纯度石墨粉与PTFE(聚四氟乙烯)乳液以质量比3:1混合,超声搅拌15 min后加入适量无水乙醇再次超声搅拌15 min,使PTFE和石墨分散均匀,形成均质膏体;将膏体填充至特殊形状的模具后,在6~8 MPa下压制成圆柱状,于

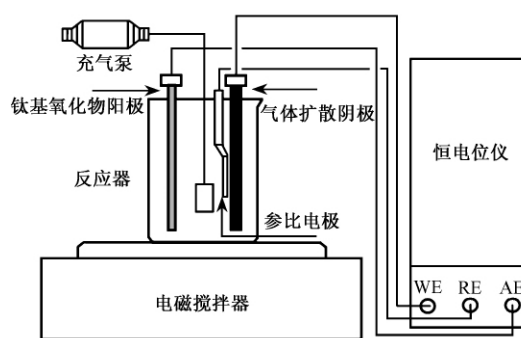


图1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

330 °C马弗炉中加热90 min,去除材料中的乙醇和PTFE中的表面活性物质;将加热后的材料放在丙酮中浸泡24 h,进一步去除表面活性物质,然后用去离子水反复浸泡冲洗;最后,再置于80~100 °C马弗炉中加热30 min,即可获得气体扩散电极。

钛基涂层电极($Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$)的制备见文献[4]。

1.3.2 不同阴极电位下产生 H_2O_2

取0.10 mol/L Na_2SO_4 水溶液200 mL置于250 mL烧杯中作为电解质,用硫酸溶液调节pH为3.0.电磁搅拌器转速为400 r/min,曝气量为2500 mL/min,控制不同的工作电极电位,反应240 min.反应过程中定时取样,测定 $\rho(H_2O_2)$ 。

1.3.3 2,4-DCP降解

准确量取100 mg/L的2,4-DCP模拟废水200 mL(加入0.10 mol/L的 Na_2SO_4 溶液作为电解质)置于250 mL烧杯中,加入定量 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,用硫酸溶液调节pH为3.0.控制气体扩散电极恒定的阴极电位,电磁搅拌器转速为400 r/min,曝气量为2500 mL/min,进行2,4-DCP降解试验.定时取样,测定溶液的 $\rho(2,4-DCP)$ 、 $\rho(TOC)$ 、 $\rho(H_2O_2)$ 和 $\rho(Fe^{2+})$ 。

该研究中所有试验均采用相同电极材料至少进行2次平行试验,文中给出的是一组具有代表性的结果。

1.4 分析方法

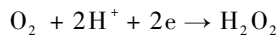
$\rho(2,4-DCP)$ 采用HJ 503—2009《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》测定; $\rho(Fe^{2+})$ 采用HJ/T 345—2007《水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法》测定; $\rho(Cl^-)$ 采用HJ/T 343—2007《水质 氯化物的测定 硝酸汞滴定法》测定; $\rho(H_2O_2)$ 采用GBZ/T 160.32—2004《工作场所空气中氧化物的测定方法》测定; $\rho(TOC)$ 采用TOC-VCPH总有机碳分析仪测定

(日本岛津公司); pH 采用 pH S - 25C 型数显酸度计测定(上海宇隆仪器有限公司); 紫外-可见光谱曲线采用 TU - 1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)扫描。

2 结果与讨论

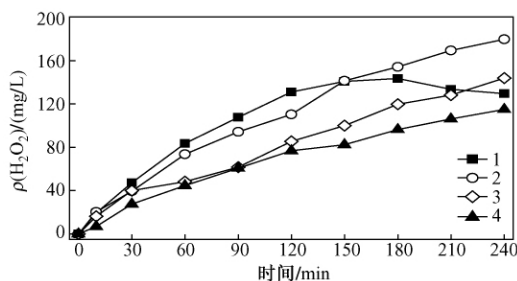
2.1 阴极电位对气体扩散电极产生 H_2O_2 的影响

图 2 反映了 pH 为 3.0 时阴极电位对气体扩散电极产生 H_2O_2 的影响。由图 2 可知, 当阴极电位为 -0.4 、 -0.6 和 -0.7 V 时, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 随着反应时间的延长而逐渐增加, 并且在该范围内, 阴极电位越小, 电解池阴极上的 O_2 还原产生 H_2O_2 越多, 反应 240 min 时 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别为 114.97、143.89 和 179.56 mg/L。阴极反应^[19]为



当阴极电位为 -1.0 V 时, 在反应 180 min 后, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 逐渐减少, 反应 240 min 时, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 仅为 129.41 mg/L, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 下降表明 H_2O_2 发生了分解。而阴极电位过低时, 溶液中部分 H^+ 在阴极被还原为 H_2 , 不利于 H_2O_2 的生成。该试验中产生 H_2O_2 的适宜阴极电位为 -0.7 V。

曾海燕等^[20]采用活性炭纤维和石墨阴极电还原产生 H_2O_2 , 获得的最高 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别为 18.9 和 5.0 mg/L; WANG 等^[21]采用活性炭纤维阴极电还原产生的最高 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 也仅为 20.4 mg/L。由此可见, 该研究选用气体扩散阴极电还原产生 H_2O_2 具有明显的优势。



阴极电位/V: 1—1.0; 2—-0.7; 3—-0.6; 4—-0.4.

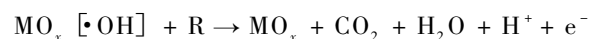
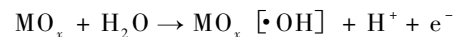
图 2 阴极电位对气体扩散电极产生 H_2O_2 的影响

Fig. 2 Effect of cathodic potential on the generation of H_2O_2 by gas diffusion electrode

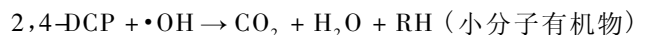
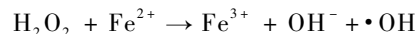
2.2 初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 对 2,4-DCP 降解的影响

图 3 给出了阴极电位为 -0.7 V、反应时间为 120 min 的条件下, $c(\text{Fe}^{2+})$ 对 2,4-DCP 去除效果的

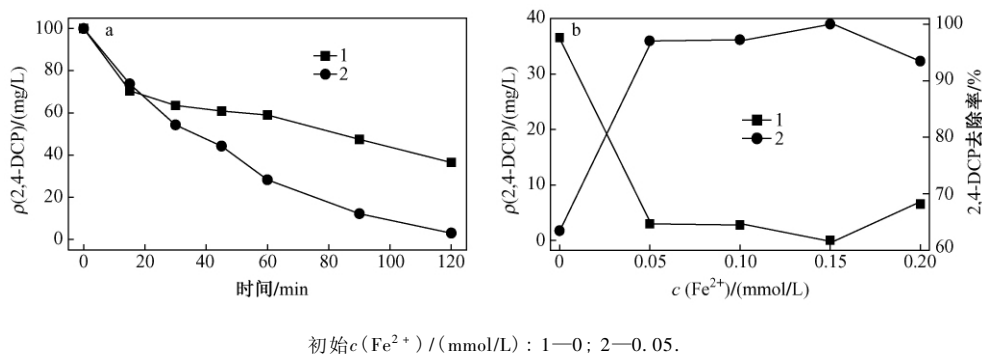
影响。图 3(a) 表明, 初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0 mmol/L 时, 反应 120 min 后体系中的 $\rho(2,4\text{-DCP})$ 降至 36.52 mg/L, 去除率仅为 63.48%; 而初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.05 mmol/L 时, 反应结束后 $\rho(2,4\text{-DCP})$ 降至 2.98 mg/L, 去除率高达 97.02%。显然, 后者 2,4-DCP 的去除效果更好。体系中不存在 Fe^{2+} 时, 2,4-DCP 的降解主要通过阳极氧化完成^[22]。阳极氧化过程较为复杂, 包括高电势下产生 $\cdot\text{OH}$ 与污染物作用, 或有机污染物分子传递到电极表面, 发生电子的直接传递, 使有机物降解等^[23-24]。在阳极极化条件下, 阳极氧化物空穴(以 MO_x 表示)与吸附在电极表面的水分子发生反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ ^[25], 从而使有机物得到降解, 反应式为



当体系中存在 Fe^{2+} 时, 除阳极氧化作用外, 还存在电-Fenton 氧化作用。 O_2 在阴极上被还原为 H_2O_2 , H_2O_2 与体系中的 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应, 生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 进而将 2,4-DCP 氧化为 CO_2 和 H_2O 等无机物及小分子有机物。此外, Fe^{2+} 被迅速氧化为 Fe^{3+} 后, 部分 Fe^{3+} 在直流电场的作用下迁移至阴极表面, 被重新还原为 Fe^{2+} , 以此保证 Fenton 反应的持续进行^[26-27]。电-Fenton 反应主要机理^[28]:



由图 3(b) 可知, 随着初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的增大, 2,4-DCP 的去除率也逐渐增大。当初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.15 mmol/L 时, 2,4-DCP 去除效果最好, 在反应 120 min 时被完全降解。在电-Fenton 反应中, 初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 较低时, Fe^{2+} 被 H_2O_2 迅速氧化成 Fe^{3+} , 体系因 Fe^{2+} 不足致使 $\cdot\text{OH}$ 产生量较少, 污染物降解效果差; 然而, 初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 也不宜过高, Fe^{2+} 过多会使 H_2O_2 分解速度过快, $\cdot\text{OH}$ 在短时间内达到很高水平, 部分 $\cdot\text{OH}$ 不能及时与有机物反应, 便会与其他自由基发生相互间的副反应, 大大降低了 $\cdot\text{OH}$ 的利用率, 同时, Fenton 反应产生的 Fe^{3+} 会与 Fe^{2+} 竞争 H_2O_2 , 降低 H_2O_2 的利用率^[29-30]。因此, 作为 Fenton 试剂, $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 与 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的比例存在一个合适的范围^[31]。由图 3(b) 可见, 该试验中适宜的 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.15 mmol/L。此外, 2,4-DCP 在降解过程中也存在挥发作用, 但根据笔者前期研究结果, 挥发作用对 2,4-DCP 去除仅有少量贡献^[4]。



初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ /(mmol/L): 1—0; 2—0.05.

图3 $c(\text{Fe}^{2+})$ 对2,4-DCP去除效果的影响

Fig. 3 Effect of Fe^{2+} initial content on 2,4-DCP removal

2.3 电化学反应时间对2,4-DCP降解的影响

图4分别给出了阴极电位为 -0.7 V 、初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.15 mmol/L 条件下, $\rho(2,4\text{-DCP})$ 及 $\rho(\text{TOC})$ 的变化情况.由图4(a)可知,随着反应时间的增加,2,4-DCP的去除率也随之增加.反应时间在 60 min 之内,随着反应时间的延长, $\rho(2,4\text{-DCP})$ 几乎呈直线下降,在 60 min 时降为 10.9 mg/L ,去除率达 89.10% .在反应 120 min 以后,2,4-DCP被全部去除,去除率为 100% .反应过程中,2,4-DCP被降解为其他物质,包括 CO_2 、 H_2O 、 H^+ 、 Cl^- 以及某些小分子

的中间产物(如小分子有机酸)^[32].从图4(b)可以看出, $\rho(\text{TOC})$ 下降趋势缓慢,基本保持匀速下降.反应 240 min 后, $\rho(\text{TOC})$ 降至 9.15 mg/L ,其去除率为 79.38% .比较图4(a)(b)可知,TOC的去除速率与2,4-DCP不一致,在反应 120 min 时,TOC仅去除了 52% ,而2,4-DCP已完全去除.这是由于在降解过程中,部分2,4-DCP被完全矿化为 CO_2 和 H_2O ,另一部分仅被降解为小分子有机中间体,这些有机中间体将在后续降解过程中被逐步矿化为 CO_2 和 H_2O ^[33],因此, $\rho(\text{TOC})$ 呈逐渐减少趋势.

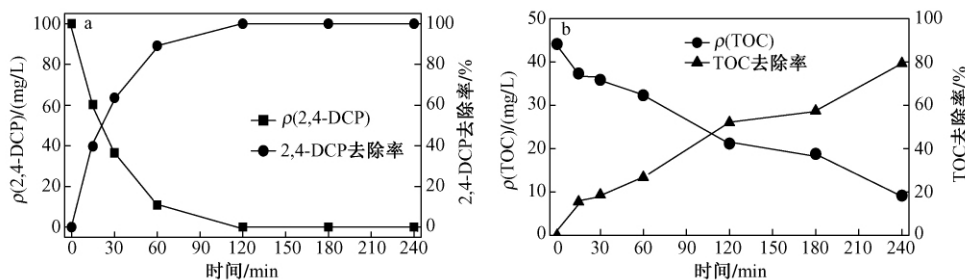


图4 电化学反应时间对2,4-DCP、TOC去除效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on 2,4-DCP and TOC removal

图5为 $\rho(\text{Cl}^-)$ 随反应时间的变化曲线.由图5可知,在 $0\sim 120\text{ min}$, $\rho(\text{Cl}^-)$ 呈上升趋势.这是由于2,4-DCP在反应过程中被逐渐降解,其苯环上的Cl也随之被释放,以 Cl^- 的形态存在于溶液中;而在反应 120 min 后, $\rho(\text{Cl}^-)$ 基本不变.与 $\rho(2,4\text{-DCP})$ 及 $\rho(\text{TOC})$ 的变化过程相对应,反应 120 min 后,2,4-DCP已全部降解,随着反应时间的继续延长, $\rho(\text{TOC})$ 仍在降低,但 $\rho(\text{Cl}^-)$ 却基本恒定.由此可以断定,在降解过程中,虽然2,4-DCP被降解产生了很多小分子有机中间体,但其中含Cl有机物非常少,2,4-DCP被降解后,其苯环上的Cl主要以无机态存在于体系

中,说明除了将该电化学技术用于有机污染物的矿化,也可以考虑将其作为一种有机氯化物脱Cl的手段.

图6为不同反应时间下降解2,4-DCP模拟废水得到的紫外-可见光谱扫描曲线.从图6可见,未经降解的2,4-DCP(0 min)溶液的紫外-可见光谱约在 220 和 280 nm 处存在特征吸收峰.其中, 220 nm 处的吸收峰是由2,4-DCP分子结构中共轭的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的, 280 nm 处的吸收峰是芳香化合物分子结构中苯环的特征吸收峰.随着反应时间的延长,2个特征吸收峰强度明显下降,当反应 120 min 时,共

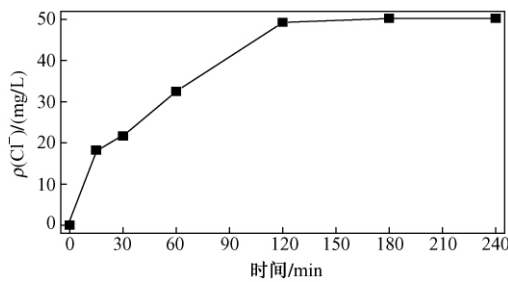


图 5 $\rho(\text{Cl}^-)$ 随反应时间的变化
Fig. 5 Variation of the concentration of Cl^- with reaction time

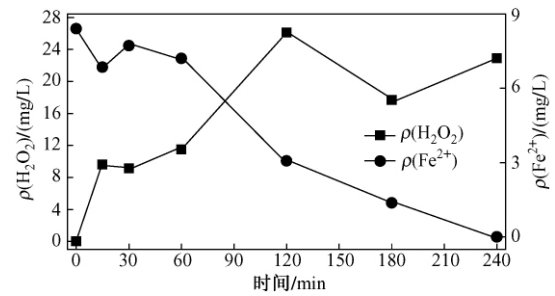
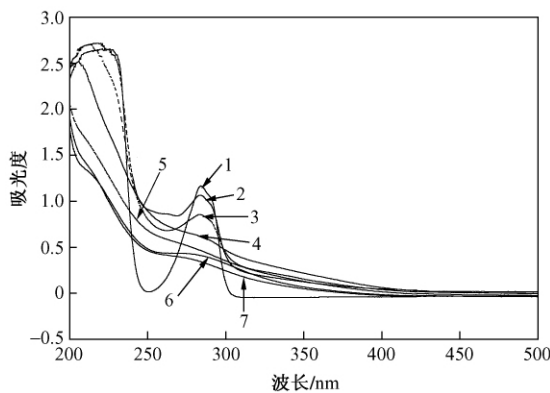


图 7 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 随时间的变化
Fig. 7 Variation of the concentration of H_2O_2 and Fe^{2+} with reaction time

扼双键和苯环特征几乎完全消失,说明 2,4-DCP 分子结构中的共扼双键和苯环被不断破坏,2,4-DCP 被逐步降解. 在反应过程中,部分 2,4-DCP 被降解成有机中间体,部分被完全矿化,转变成 CO_2 和 H_2O 等无机物质^[33]. 反应 180 和 240 min 时出现的弱吸收峰可能是由于产生的有机中间体所致.



反应时间/min: 1—0; 2—5; 3—30; 4—60;
5—120; 6—180; 7—240.

图 6 紫外 - 可见光谱扫描曲线随时间的变化
Fig. 6 UV/vis spectral changes with electrolysis time

2.4 反应过程中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的变化

图 7 为阴极电位为 -0.7 V 、初始 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 为 8.4 mg/L 的条件下,降解 2,4-DCP 过程中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 随时间的变化曲线. 由图 7 可见,随着反应时间的延长, $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 逐渐降低,而 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 基本呈上升趋势. 随着反应的进行, Fe^{2+} 因不断被氧化成 Fe^{3+} 而逐渐减少. 由于 H_2O_2 的连续产生使 Fenton 反应持续进行,尽管反应过程中存在 Fe^{3+} 还原再生 Fe^{2+} 的过程,但 Fe^{2+} 的再生速率低于其被氧化速率^[34],因而 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 持续下降而 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 持续上升,二者近似呈负相关.

3 结论

a) 以气体扩散电极为阴极, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ 为阳极构建的电 - Fenton 氧化系统实现了电 - Fenton 氧化和阳极氧化 2 种作用共同降解有机物.

b) 反应过程中 2,4-DCP 的去除速率快于 TOC, 表明 2,4-DCP 降解过程中应产生了某些有机中间体,随着反应进行中间体再进一步被矿化为 H_2O 、 CO_2 等无机物质;此外,该体系中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 与 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 近似呈负相关;2,4-DCP 被降解后,其分子中的 Cl 主要以 Cl^- 的形式存在于溶液中.

c) 在 pH 为 3.0, 阴极电位为 -0.7 V , 初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.15 mmol/L 的条件下, $\rho(2,4\text{-DCP})$ 在反应 60 min 后降至 10.9 mg/L , 去除率为 89.1%; 反应 120 min 时, 2,4-DCP 的特征吸收峰完全消失, 此时其去除率也达到了 100%; 反应 240 min 时, $\rho(\text{TOC})$ 降至 9.15 mg/L , 去除率达 79.38%.

参考文献 (References):

- [1] 程荣, 王建龙, ZHANG eixian. 纳米 Fe^0 降解 2,4-二氯酚的影响因素及其机理 [J]. 中国科学: B 辑, 2007, 37 (1): 82-87.
- [2] 王晓东, 张光辉, 顾平, 等. 水体中氯酚类污染物的生物降解性研究进展 [J]. 中国给水排水, 2008, 24 (16): 17-21.
- [3] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定 [J]. 环境科学研究, 1991, 4 (6): 9-12.
- [4] 褚衍洋, 邓肖丽, 王蒙. 钛基氧化物阳极氧化降解水中 2,4-二氯酚 [J]. 环境科学学报, 2010, 30 (7): 1425-1430.
- [5] WANG J L, QIAN Y. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels [J]. Chemosphere, 1999, 38 (13): 3109-3117.
- [6] MONTSERRAT P M, HECTOR D M, MOISES G. A practical parametrical characterization of the Fenton and the photo-Fenton sulfamethazine treatment using semi-empirical modeling [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86 (6): 826-831.

- [7] SERGIO N, ROBERTO M, MERCEDES A, *et al.* Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient Fenton catalyst [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122 (45) : 8581–8585.
- [8] 周珊, 陈传文. 电-Fenton法处理4-氯酚废水[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5 (10) : 56–59.
- [9] MA Xiangjuan, ZHOU Minghua. A comparative study of azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84 (10) : 1544–1549.
- [10] AGLADZE G R, TSURTSUMIA G S, JUNG B I, *et al.* The “In-cell” and “Ex-cell” Fenton treatment of phenol, 4-chlorophenol and aniline [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37 (3) : 385–393.
- [11] 夏涛, 宋卫坤, 周许林, 等. 含钛高炉渣制光催化剂降解水中2, 4-二氯酚的研究[J]. *环境科学技术*, 2010, 33 (11) : 165–170, 200.
- [12] ESSAM T, AMIN M A, TAYEB O E, *et al.* Sequential photochemical biological degradation of chlorophenols [J]. *Chemosphere*, 2007, 66 (11) : 2201–2209.
- [13] 曹世晖. 超声波/零价铁联合降解2, 4-二氯酚的特性研究[J]. *杭州化工*, 2009, 39 (2) : 18–21.
- [14] 戴友芝, 吴兰艳, 田凯勋, 等. 超声波/零价铁体系降解五氯酚的机理[J]. *环境科学学报*, 2008, 28 (2) : 331–336.
- [15] RODGERS J D, BUNCE N J, JEDRAL W. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33 (9) : 1453–1457.
- [16] KONG Jiangtao, SHI Shaoyuan, ZHU Xiuping, *et al.* Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol [J]. *J Environ Sci*, 2007, 19 (11) : 1380–1386.
- [17] WANG Hui, SUN Dezhi, BIAN Zhaoyong. Degradation mechanism of diethyl phthalate with electrogenerated hydroxyl radical on a Pd/C gas-diffusion electrode [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 180 (1/2/3) : 710–715.
- [18] SUN Zhirong, GE Hui, HU Xiang, *et al.* Preparation of foam-nickel composite electrode and its application to 2, 4-dichlorophenol dechlorination in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72 (2) : 133–139.
- [19] 任艳, 蒋进元, 周岳溪, 等. 电-Fenton法预处理腈纶聚合废水的影响[J]. *环境科学研究*, 2011, 24 (3) : 301–307.
- [20] 曾海燕, 李华亮, 雷恒毅, 等. 活性炭纤维电极还原产H₂O₂的试验研究[J]. *环境科学*, 2011, 32 (3) : 711–716.
- [21] WANG Aimin, QU Jiuhui, RU Jia, *et al.* Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65 (3) : 227–233.
- [22] STEVE K J, LINDA L H, FENG J R, *et al.* Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33 (15) : 2638–2644.
- [23] AGLADZE G R, TSURTSUMIA G S, JUNG B I, *et al.* Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37 (3) : 375–383.
- [24] TRASATTI S. Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, 20 (10) : 835–844.
- [25] MARCO P, GIACOMO C. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109 (12) : 6541–6569.
- [26] 班福忱, 刘炯天, 程琳, 等. 电-Fenton法在水处理中的研究现状及发展趋势[J]. *工业水处理*, 2009, 29 (10) : 1–5.
- [27] 郭鹏, 叶柏祥, 刘向东, 等. 电Fenton法降解废水中有机物的研究现状及进展[J]. *广西轻工业*, 2008 (1) : 102–103.
- [28] KANG N, LEE D S, JEYONG Y. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols [J]. *Chemosphere*, 2002, 47 (9) : 915–924.
- [29] 李太友, 刘琼玉. 光助Fenton法氧化降解苯胺的研究[J]. *江汉大学学报*, 2001, 18 (6) : 13–17.
- [30] 苑宝玲, 陈一萍, 李艳波, 等. Fenton催化氧化降解藻毒素MCLR的效能研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25 (7) : 925–929.
- [31] WANG Aimin, LI Yuyou, RU Jia. Themechanism and application of the electro-Fenton process for azo dye Acid Red 14 degradation using an activated carbon fibre felt cathode [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85 (11) : 1463–1470.
- [32] POLCARO A M, PALMAS S. Electrochemical oxidation of chlorophenols [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36 (5) : 1791–1798.
- [33] WANG Hui, WANG Jianlong. The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154 (1/2/3) : 44–50.
- [34] MASOMBOON N, RATANATAMSKUL C, LU M C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the Fenton process [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43 (22) : 8629–8634.

(责任编辑:郑朔方)