

羟胺强化流通式电芬顿降解邻苯二甲酸二甲酯的效能和促进机制

王纪龙, 吴蓓, 孙杰*

(中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074)

摘要 电芬顿法是芬顿反应的重要发展方向,它能够有效克服芬顿反应中需要投加过氧化氢所带来的运输与储存风险,并减少反应过程中产生的铁泥.设计了流通式电芬顿系统,并添加硫酸羟胺,以此引入羟胺作为 Fe^{3+} 的配体,即羟胺对 Fe^{3+} 具有选择性,同时利用羟胺的还原性促进 Fe^{3+}/Fe^{2+} 循环,从而提升DMP降解效率.还探究了羟胺在流通式电芬顿系统中降解邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的促进机理.结果表明:在流通式电芬顿系统中引入羟胺能够有效促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化(转化率达90%),从而减少体系内铁的投加量(仅需 $20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),并拓宽系统的工作pH范围(3~7).该体系能够在 NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和腐殖酸的干扰下稳定运行,能够降解多种塑化剂,并且在循环使用20次仍保持稳定的降解效果.为解决流通式均相电芬顿问题提供了一种新途径.

关键词 流通式反应装置;电芬顿反应;羟胺; Fe^{3+}/Fe^{2+} 离子;邻苯二甲酸二甲酯

中图分类号 X703 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)03-0315-09

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250809

Efficacy and facilitation mechanism of hydroxylamine-enhanced flow-through electro-Fenton degradation of dimethyl phthalate

WANG Jilong, WU Bei, SUN Jie*

(College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract The Electro-Fenton (EF) process represents a significant advancement in Fenton reaction technology, effectively addressing the inherent risks of H_2O_2 transportation and storage in traditional Fenton systems while minimizing iron sludge generation. A flow-through EF system incorporating hydroxylamine sulfate as a selective ligand for Fe^{3+} was developed. Hydroxylamine exhibited selectivity toward Fe^{3+} while leveraging its reducing properties to promote the Fe^{3+}/Fe^{2+} cycle, thereby enhancing DMP degradation efficiency. The promoting mechanism of hydroxylamine in DMP degradation within the flow-through electro-Fenton system was also explored. The investigations revealed that the introduction of hydroxylamine into a circulating electro-Fenton system achieved 90% Fe^{3+} -to- Fe^{2+} conversion efficiency, reduced iron dosage to $20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and extended operational pH range to 3-7. In addition, the system maintained stable degradation efficiency across 20 operational cycles under interference from NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} and humic acid, and demonstrated versatile plasticizer degradation capabilities. Thus, a novel strategy for optimizing homogeneous flow-through EF systems was provided.

Keywords flow-through reaction apparatus; Electro-Fenton reaction; hydroxylamine; Fe^{3+}/Fe^{2+} ions; dimethyl phthalate

电芬顿(EF)作为电化学高级氧化工艺的重要组成部分,能够通过 $2e^-$ 氧还原反应($2e^-ORR$)原位合成 H_2O_2 (反应式(1)),从而避免了芬顿反应中需要额外添加 H_2O_2 带来的运输、储存和使用风险^[1-2],

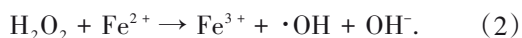
提升了芬顿反应的效率.该方法可以处理更为复杂的有机污染物,包括染料及一些难降解、具有挑战性的污染物^[3-4].EF技术主要通过阴极产生的 H_2O_2 在催化剂的作用下生成羟基自由基($\cdot OH$),进而攻击

收稿日期 2025-02-10

* 通信作者 孙杰(1975-),男,教授,博士,研究方向:电化学水污染控制,E-mail:jetsun@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21477165),中南民族大学创新团队资助项目(KTZ20042)

并降解污染物(反应式(2))^[5].尽管电芬顿的应用前景广阔,但均相EF技术仍存在一定缺陷,主要问题之一是O₂在电极表面的传质限制^[6],传统电极表面形成的10~100 μm的停滞边界层阻碍了氧气或污染物分子与电极表面的有效接触^[7-8].虽然EF技术可以减少芬顿反应产生的铁泥量,但铁的投加量仍然较大,高于欧盟制定的标准(2 mg·L⁻¹)^[9].



流通式电芬顿技术能够增强电解质到催化电极界面的传质,与传统的浸没式电芬顿技术相比,在反应过程中通过削减扩散层厚度,更新电极表面反应物,显著提高了传质效率,加速了H₂O₂的活化 and 污染物的降解^[10-11].

羟胺(HA)被添加到铁基高级氧化过程中,以促进Fe³⁺还原成Fe²⁺,从而减少铁的投加量^[12-13].此外,HA的分解产物主要是N₂,对环境友好^[14].

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)是一种广泛使用的塑化剂,易迁移和积累,因此水环境极容易受到DMP的污染^[15].研究表明,DMP能够引发小鼠生精功能障碍,降低免疫能力,损伤小肠,并影响肝脏酶活力^[16-18].

本文将配体加入到EF体系,采用流通式装置提高传质速率,以加速体系内H₂O₂的生成;利用羟胺的强还原性促进Fe³⁺向Fe²⁺的转化,进一步减少Fe³⁺的投加量.以DMP为目标污染物,探究HA/FT-EF体系降解DMP的机理,并考察水中常见阴离子和天然有机物腐殖酸对HA/FT-EF体系降解DMP的影响.

1 实验部分

1.1 样品、试剂和仪器

石墨毡(GF,北京晶龙特碳科技);Pt网阳极(上海越磁电子科技);草酸钛钾(德国Sigma);5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMP)、抗坏血酸、草酸、柠檬酸、腐殖酸(上海阿拉丁生化科技);苯甲酸(BA)、对羟基苯甲酸(p-HBA)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、苯酚(PE)、双酚A(BPA)、1,10-邻菲罗啉、氢氧化钠、氯化钠、硝酸钠、磷酸钠、乙酸钠、盐酸羟胺、硫酸羟胺、水合硫酸铁、无水硫酸钠(国药集团化学试剂),除BA和p-HBA为色谱纯,其他试剂均为分析纯.

蠕动泵(BT100F-CE,保定雷弗流体科技有限公

司);紫外可见分光光度计(UV-1900,日本岛津);高效液相色谱(Ultimate 3000,美国赛默飞世尔科技);电化学工作站(CHI-660E,上海辰华仪器);电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker EMXnano,美国布鲁克);总有机碳分析仪(TOC, MULTINZ3100,德国耶拿).

1.2 实验设计

流通式电芬顿装置为圆柱反应器(直径 $d=3$ cm,高度 $h=10$ cm).反应器内部装有玻璃砂芯曝气管,外部供气装置可通过曝气管进行曝气.同时,反应器内还装有GF阴极(2 cm×2 cm)和Pt网阳极(2 cm×2 cm),并施加-0.9 V的电位以促进2e⁻ORR反应产生H₂O₂^[9].通过蠕动泵将反应溶液从烧杯泵入反应器,并在一定的时间间隔内从出口处取样进行分析,每组实验设置两组平行.流通式电芬顿体系记作FT-EF,添加硫酸羟胺的流通式电芬顿体系记作HA/FT-EF.

1.3 实验方法

1.3.1 H₂O₂累计浓度检测

采用草酸钛钾法^[19]检测体系中H₂O₂的累计浓度,具体操作为:取0.5 mL待测液于比色皿中,依次加入0.5 mL钛试剂和1.5 mL超纯水,然后在400 nm波长下用紫外分光光度计进行检测.

1.3.2 铁含量测定

用1,10-邻菲罗啉显色法测定Fe²⁺和总铁含量^[20],Fe³⁺含量可以通过计算Fe²⁺与总铁含量的差值得到.总铁的测定步骤如下:取0.4 mL的待测液于比色管中,依次加入0.4 mL的10%(质量分数)盐酸羟胺溶液、2 mL的1 mol·L⁻¹乙酸钠溶液、1.2 mL的邻菲罗啉溶液,最后加超纯水将溶液稀释到10 mL,摇匀后静置10 min后,然后在510 nm处测定体系中总铁的含量.在测定Fe²⁺时,将上述步骤中的盐酸羟胺溶液换成超纯水.

1.3.3 有机污染物测定

采用苯甲酸(BA)捕获的半定量方法测定生成的·OH的量,计算方法如公式(3)所示.有机污染物的检测采用高效液相色谱法,具体见表1.

$$c(\cdot\text{OH}) = c(p\text{-HBA}) \times 5.87. \quad (3)$$

1.3.4 活性氧化物种的测定

使用DMPO和TEMP分别作为·OH和¹O₂的捕获剂,生成的DMPO-·OH和TEMP-¹O₂可通过电子顺磁共振(EPR)进行检测,DMPO-·OH的特征峰呈1:2:2:1的比例,而TEMP-¹O₂的特征峰呈1:1:1的比例.

表1 有机污染物的HPLC检测方法
Tab. 1 HPLC detection method of organic matter

污染物	流动相	流速/(mL·min ⁻¹)	波长/nm
DMP	V(乙腈):V(水)=7:3	1	276
DEP	V(乙腈):V(水)=7:3	1	224
BPA	V(甲醇):V(水)=7:3	1	280
PE	V(甲醇):V(水)=7:3	1	270
BA	V(乙腈):V(0.1%三氟乙酸)=7:13	1	271
p-HBA	V(乙腈):V(0.1%三氟乙酸)=7:13	1	255

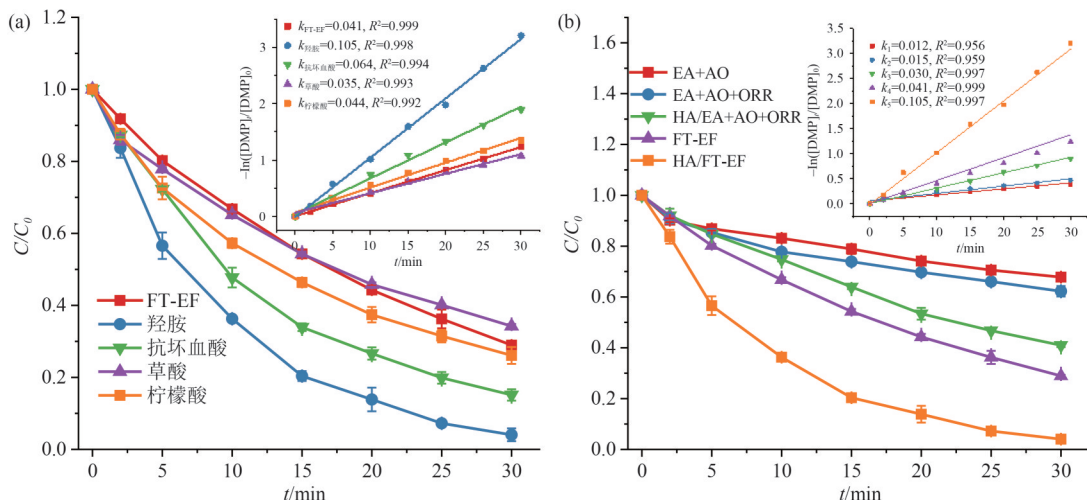
2 结果与讨论

2.1 羟胺强化 FT-EF 体系

铁元素能够与多种有机或无机配体形成配位化合物,提高铁物种在水中的溶解度,并通过配体-金属间的电子转移来促进 Fe³⁺/Fe²⁺的循环.图 1(a)比较了 HA(无机配体)、抗坏血酸、草酸和柠檬酸(均为有机配体)四种配体对 FT-EF 体系降解 DMP 的影响.这四种配体均具有一定的还原性,能够将 Fe³⁺还原为 Fe²⁺,从而促进 Fenton 反应.当加入相同浓度(0.5 mmol·L⁻¹)的 HA、抗坏血酸和柠檬酸时,系统对 DMP 的去除率有明显提高(DMP 去除率顺序:HA>抗坏血酸>柠檬酸),而草酸并未显示出明显的促进作用.这可能是因为草酸与 DMP 形成了竞争关系,消耗了体系中的活性氧化物种,导致 DMP 的降解受到了轻微的抑制.在 HA、抗坏血酸和柠檬酸三种配体中,HA 对 FT-EF 体系降解 DMP 的强化效果最为显著,这是因为 HA 对·OH 的消耗最低^[21].因

此,选择 HA 作为 FT-EF 体系的铁的配体.

在图 1(b)中,当不添加 Fe³⁺和 HA,并向体系内通入 N₂时,体系内发生电吸附和阳极氧化(EA+AO),在 30 min 内去除了 32.2%的 DMP;不添加 Fe³⁺和 HA,并向体系内通入 O₂时,在电吸附、阳极氧化和 2e⁻ORR 产生的 H₂O₂共同作用下(EA+AO+ORR),30 min 内去除 37.8%的 DMP.在 FT-EF 体系中,30 min 内可以去除 71.1%的 DMP,这是因为添加的 Fe³⁺被阴极还原成 Fe²⁺,激活了体系内的 H₂O₂,生成了·OH,从而降解 DMP.仅添加 HA 而不添加 Fe³⁺(HA/EA+AO+ORR)时,通过流通式电催化降解了 60.0%的 DMP,这是因为羟胺也能与体系产生的 H₂O₂反应生成·OH^[22],然而,同时添加 HA 和 Fe³⁺(HA/FT-EF)后,HA/FT-EF 体系在反应 30 min 后能去除 96.0%的 DMP.其中 HA/FT-EF 体系的反应速率常数为 0.105 min⁻¹,分别是 FT-EF 体系(0.041 min⁻¹)、HA/EA+AO+ORR 体系(0.030 min⁻¹)、EA+AO+ORR 体系(0.015 min⁻¹)和 EA+AO 体系(0.012 min⁻¹)的 2.56 倍、3.5 倍、7 倍和 8.75 倍.



(a)不同配体对 FT-EF 体系降解 DMP 的影响;(b)在不同体系中 DMP 降解率和相应的反应动力学拟合

图 1 不同配体或电催化体系对 DMP 降解的贡献

Fig. 1 Contribution of different ligands or electrocatalytic systems to DMP degradation

(实验条件为 pH=3, E_{sce}=-0.9 V, V_{vol}=100 mL, c(Na₂SO₄)=0.1 mol·L⁻¹, Q(H₂O)=0.2 L·min⁻¹, Q(O₂)=0.1 L·min⁻¹, ρ(DMP)=10 mg·L⁻¹, 羟胺、抗坏血酸、草酸和柠檬酸浓度为 0.5 mmol·L⁻¹)

2.2 反应参数对 HA/FT-EF 体系的影响

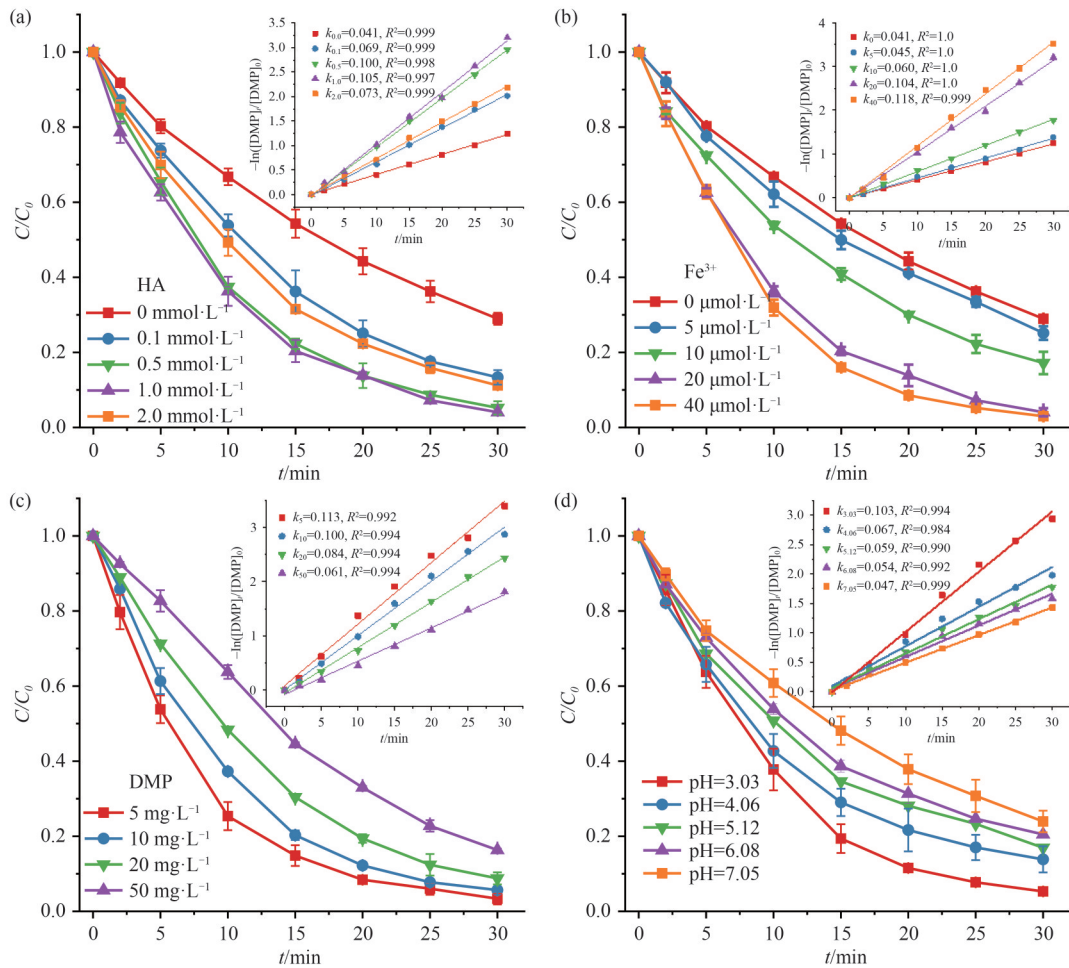
HA 浓度对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响如图 2(a) 所示. 增加 HA 的浓度可以促进 HA/FT-EF 体系对 DMP 的降解(当 HA 浓度小于 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 但当 HA 浓度过高(大于 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时, 会抑制 HA/FT-EF 体系对 DMP 的降解, 因为高浓度的 HA 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应^[23]. 因此 HA 的最佳浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

如图 2(b) 所示, 研究了 Fe^{3+} 浓度对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响. 当 Fe^{3+} 浓度从 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HA/FT-EF 体系对 DMP 的降解率从 74.9% 提升至 96.0%, 反应速率常数从 0.041 min^{-1} 增加到 0.104 min^{-1} . 当 Fe^{3+} 浓度超过 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HA/FT-EF 体系降解 DMP 反应速率常数变化不大 ($k_{20}=0.104, k_{40}=0.118$), 这是因为 Fe^{3+} 浓度较低时, 部分 HA 配体会与 $\cdot\text{OH}$ 反应. 综合考虑, 选择 Fe^{3+} 的投加量为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其质量浓度为 $1.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这不

仅低于欧盟制定的标准 ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 还减少了铁泥的产生.

图 2(c) 展示了不同浓度 DMP 在 HA/FT-EF 体系中的降解情况. 当初始 DMP 浓度分别为 5、10、20、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 30 min 内 HA/FT-EF 体系分别去除了 96.6%、94.3%、91.2%、83.7% 的 DMP, 对应的反应速率常数分别为 $0.113, 0.100, 0.084, 0.061 \text{ min}^{-1}$. 随着 DMP 浓度的增加, 体系对 DMP 的去除率逐渐降低, 速率常数也逐渐减小, 这是因为 HA/FT-EF 体系中活性氧化物种的产量不受污染物浓度的影响. 当 DMP 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HA/FT-EF 体系基本能在 30 min 内将 DMP 完全降解, 因此选择 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污染物浓度进行后续实验.

本文还比较了不同 pH 条件 (3.0~7.0) 对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响, 如图 2(d) 所示. 在 pH=3 的条件下, HA/FT-EF 体系展现出最佳的降解效果,



(a)HA 投加量; (b) Fe^{3+} 投加量; (c)DMP 浓度; (d)pH

图 2 不同反应参数对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响

Fig. 2 Effects of different reaction parameters on degradation of DMP in HA/FT-EF system

(实验条件为 $E_{\text{SCE}}=-0.9 \text{ V}$, $V_{\text{vol}}=100 \text{ mL}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q(\text{H}_2\text{O})=0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q(\text{O}_2)=0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{3+})=20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{DMP})=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{配体})=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

30 min 内可以去除 96.0% 的 DMP. 当提高初始 pH 时, HA/FT-EF 体系中 DMP 的降解率逐渐降低, pH=7 时仅能去除 76.0% 的 DMP. 据报道^[22], 在 pH 为 2.0~4.0 的范围内, 溶液中的 HA 主要以 NH_3OH^+ 的形式存在; 当 pH 大于 4.0 时, NH_3OH^+ 的含量逐渐减少, NH_2OH 的含量开始增加; 当 pH 为 6.0 时, 主要以 NH_2OH 形式存在. NH_2OH 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 ($k=9.5\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 比 NH_3OH^+ ($k<5.0\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 快, 能够迅速淬灭 $\cdot\text{OH}$, 导致高 pH 条件下 DMP 降解效率降低. 一般来说, 均相 EF 在 $\text{pH}>4$ 时, Fe^{3+} 浓度较低, 但是 HA/FT-EF 体系在 pH 为 7 的条件下, 30 min 内仍能降解 76.0% 的 DMP, 这证明了 HA 的引入拓宽了 FT-EF 体系的 pH 适用范围.

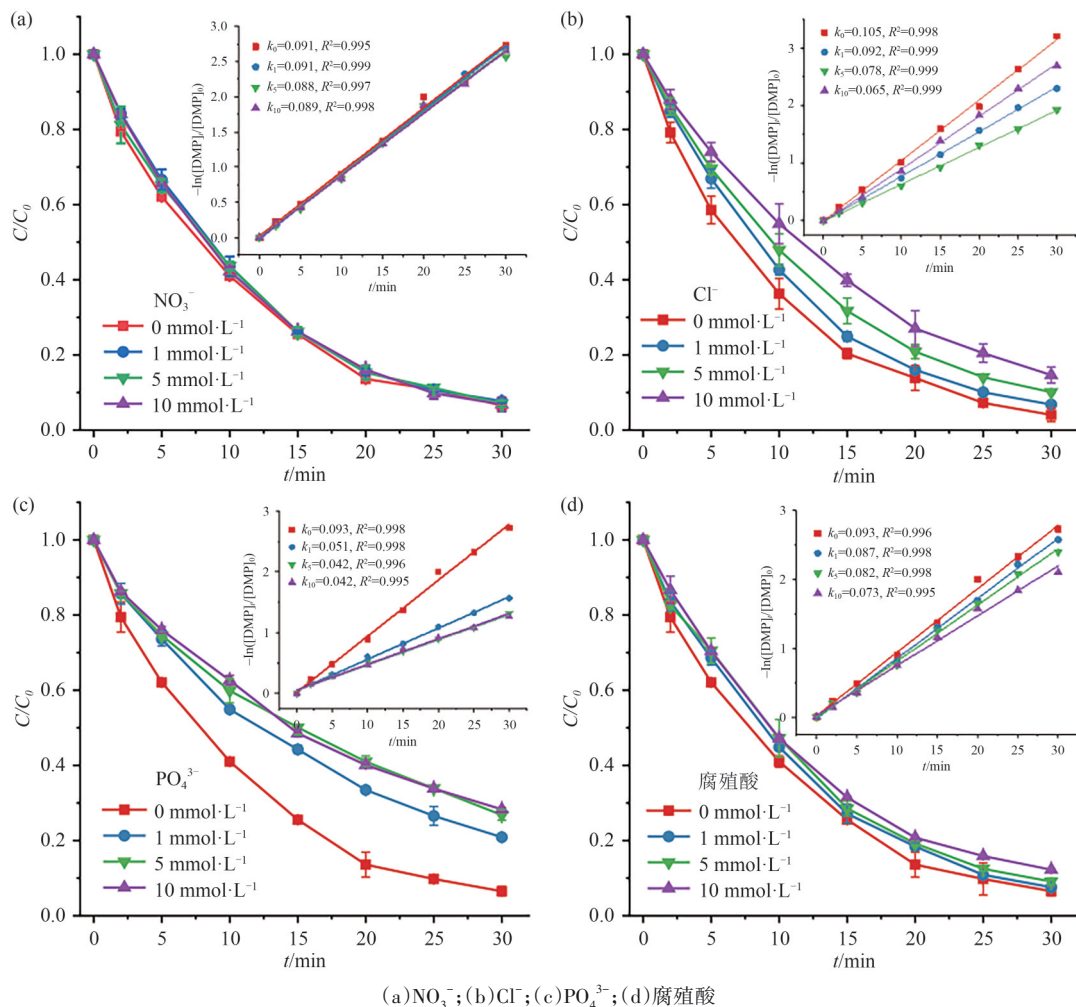
2.3 干扰物对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响

根据表 2, 本文探讨了常见无机阴离子 (NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-}) 和腐殖酸对 HA/FT-EF 体系中 DMP 降解的影响. 在图 3(a) 中, 当 NO_3^- 浓度从 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到

表 2 实际水体的相关指标

自然水体	长江水	东湖	二沉池水
pH	7.43	7.44	7.54
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	321	267	598
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	11.43	14.67	40.71
$\rho(\text{HCO}_3^-)/\rho(\text{CO}_3^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	228.1	330.2	150
$\rho(\text{TOC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	58.5	85.9	52.8
$\rho(\text{PO}_4^{3-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.13	-	1.66
$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	29.3	38.5	25.8
$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	12.1	2.8	25.0

$10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DMP 的去除率和反应速率常数基本保持不变, 表明 NO_3^- 对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响较小. 这是因为 NO_3^- 既不与 Fe^{2+} 或者 Fe^{3+} 络合, 也不消耗 HA/FT-EF 体系中产生的 $\cdot\text{OH}$. 如图 3(b) 所示, 当 Cl^- 浓度从 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DMP 的去除率从 96.0% 下降到 85.4%, 反应速率常数从 0.105 min^{-1} 下降到 0.065 min^{-1} , 说明 Cl^- 对体系降解 DMP 具有抑制作用, 这是因为 Cl^- 可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应



(a) NO_3^- ; (b) Cl^- ; (c) PO_4^{3-} ; (d) 腐殖酸

图 3 不同干扰物对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响

Fig. 3 Effects of different distractor on degradation of DMP in HA/FT-EF system

(实验条件同图 2)

生成氧化能力较 $\cdot\text{OH}$ 弱的活性氯物种^[24].如图3(c)所示,当加入 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ PO}_4^{3-}$ 时,DMP的降解率从93.5%降至79.1%,反应速率常数从 0.093 min^{-1} 下降至 0.051 min^{-1} .随着 PO_4^{3-} 浓度的增加,DMP降解受到抑制作用越加显著,这是因为 PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 反应产生易沉淀的磷酸铁,从而抑制Fenton反应^[25].从图3(d)可以看出,当向HA/FT-EF体系内加入 $1\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸时,DMP的降解受到抑制,且这种抑制作用随着腐殖酸浓度的增加而增强.这可能是由于腐殖酸中的某些官能团(羧酸盐、酚酸和羰基等)能够与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 络合,从而抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生,也可能是腐殖酸与DMP竞争消耗体系中 $\cdot\text{OH}$,进而影响体系对DMP的降解^[26].

2.4 实际水体对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响

为了探究 HA/FT-EF 体系在实际水体中的抗冲击负荷能力,如图4所示.

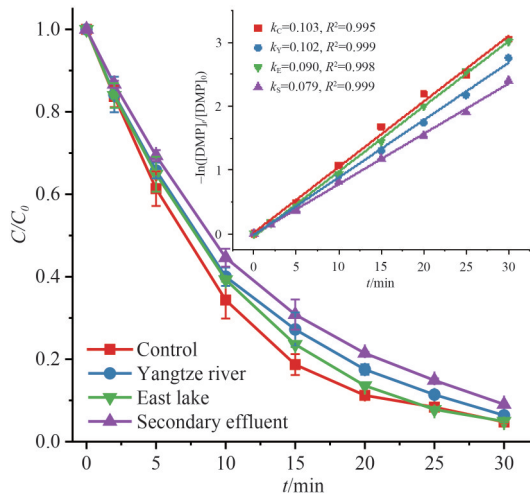


图4 HA/FT-EF体系在实际水体中的应用比较

Fig. 4 Application comparison of HA/FT-EF system in actual water.

本文比较了HA/FT-EF体系在超纯水、长江水、东湖水和二沉池水样中对DMP的降解情况.结果显示,在反应30 min后,HA/FT-EF体系在超纯水、长江水、东湖水和二沉池水中分别降解了95.2%、93.6%、95.1%、90.9%的DMP,相应的反应速率常数分别为 0.103 、 0.102 、 0.090 、 0.079 min^{-1} .三种实际水体对DMP降解的抑制作用从大到小依次为二沉池水、东湖水和长江水,这一抑制程度与表2中测得的实际水体中 PO_4^{3-} 和 Cl^- 含量之和的大小规律一致.尽管三种实际水体对HA/FT-EF体系均表现出一定的抑制作用,但是抑制作用并不显著,这表明HA/FT-EF体系具备一定的抵抗水体背景冲击负荷的能力.

2.5 HA/FT-EF体系的普适性和稳定性

2.5.1 HA/FT-EF体系的普适性

为了进一步评估HA/FT-EF体系处理含塑化剂废水的性能,除了DMP之外,还对几种常见的增塑剂DEP、PE和BPA进行了降解实验.如图5所示,该体系在30 min内可以降解97.3%的DEP、99.3%的PE、97.1%的BPA,对应的速率常数分别为 0.127 、 0.121 、 0.161 min^{-1} ,这些结果证实了HA/FT-EF体系在去除增塑剂废水方面的广泛适用性.

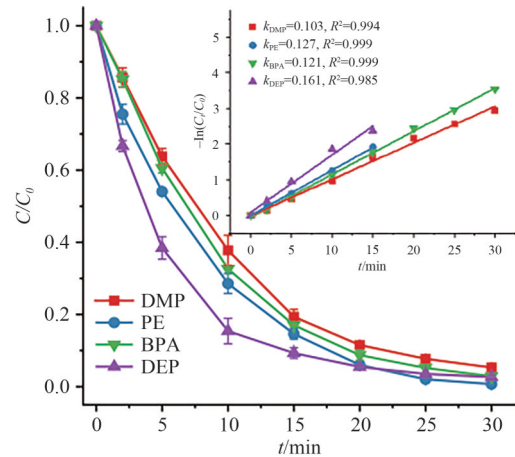


图5 HA/FT-EF体系对不同增塑剂的降解

Fig. 5 Degradation of different plasticizers in HA/FT-EF system.

2.5.2 HA/FT-EF体系的循环稳定性

由图6可见,在未更换电极材料的情况下,对

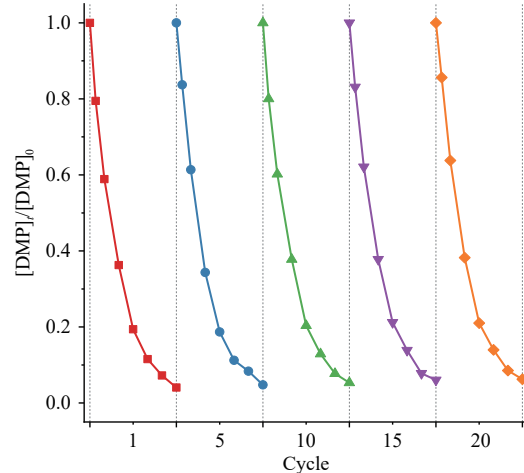


图6 HA/FT-EF体系降解DMP的循环稳定性

Fig. 6 Cyclic stability of HA/FT-EF System for DMP degradation.

HA/FT-EF体系在连续操作条件下DMP去除影响的变化进行了评估.结果显示,在HA/FT-EF体系运行过程中,经过20次循环后,DMP的去除率仅从96.0%降至93.8%,反应速率常数略微下降,仅减少了 0.01 min^{-1} .每次实验仅需补充 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Fe}^{3+}$,且在多次连续使用后,未见阴极材料表面形成疏水性

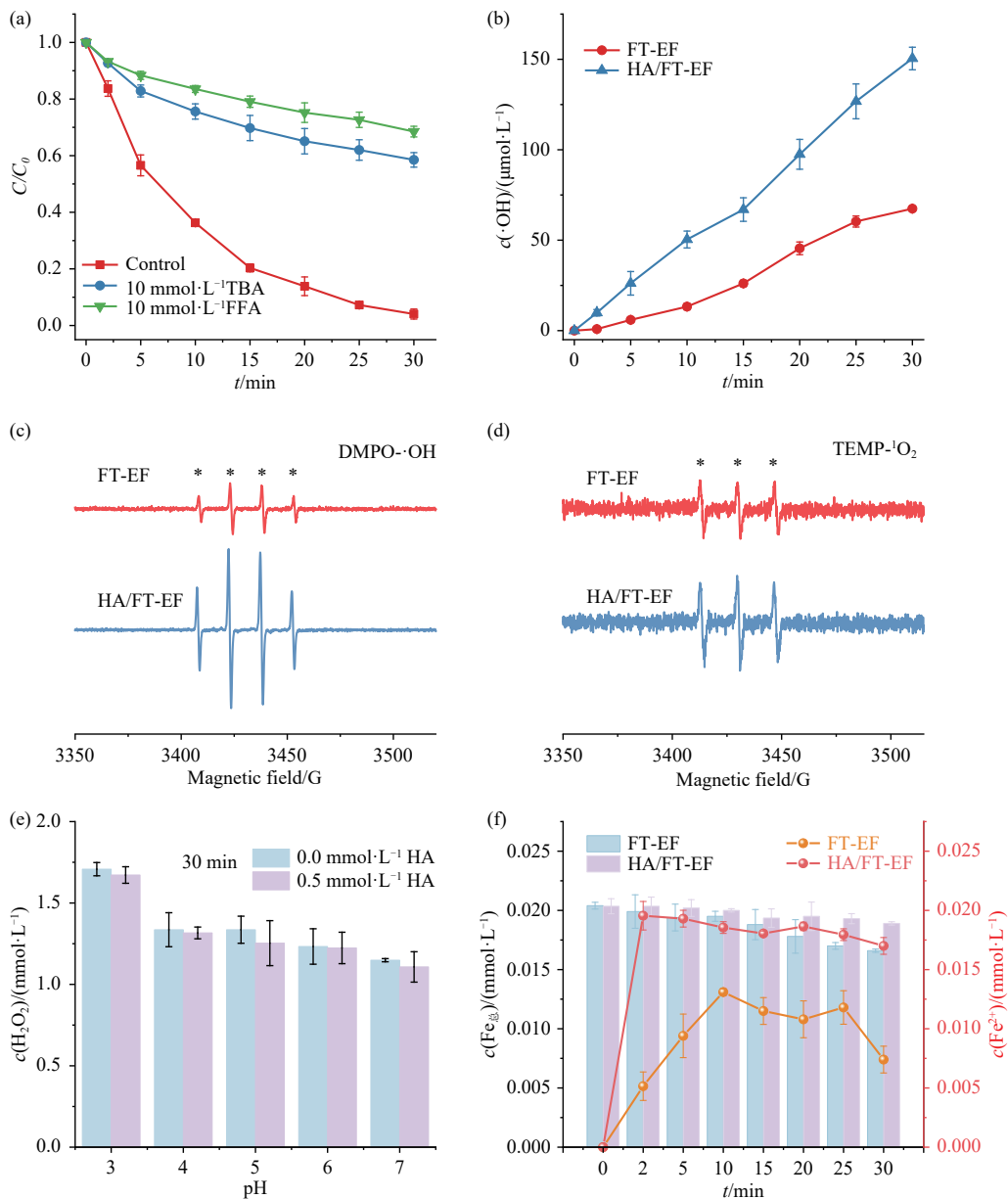
铁膜,这证明了HA/FT-EF体系电极材料具有良好的稳定性和循环使用性能。

2.6 羟胺促进流通式电芬顿机制

2.6.1 活性物种和铁催化循环

为了探究HA/FT-EF体系的主要活性物种,如图7所示,通过自由基淬灭和EPR检测进一步研究了HA/FT-EF体系的反应机理.如图7(a)所示,采用TBA和FFA分别作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的清除剂.结果显示,添加 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBA和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FFA后,DMP的降解率从96.0%分别降低到41.5%和31.5%,推测HA/FT-EF体系内可能存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$,且 $\cdot\text{OH}$ 是

HA/FT-EF体系的主要活性物种.通过苯甲酸半定量方法测定 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,发现HA/FT-EF体系在30 min内生成的 $\cdot\text{OH}$ 为 $150.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,是FT-EF体系的2.24倍(图7(b)).EPR实验进一步验证了 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的存在(图7(c)、(d)).在图7(e)中,尽管提高体系的pH值会导致 H_2O_2 累计浓度降低,但添加HA对体系内 H_2O_2 的生成基本无影响.这是因为当pH小于4.0时,HA主要以 NH_3OH^+ 形式存在,不会与 O_2 反应;而在pH为4.0~7.0范围内,HA的主要存在形式是 NH_2OH ,尽管它可以与 O_2 反应生成 H_2O_2 ,但此时产生的 H_2O_2 也能与HA进一步反应而被消耗掉^[14, 27].



(a)不同淬灭剂对HA/FT-EF体系DMP降解的影响;(b)FT-EF体系和HA/EF体系 $\cdot\text{OH}$ 生成的比较;(c)、(d)FT-EF体系和HA/FT-EF体系中关于DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和TEMP- $^1\text{O}_2$ 的EPR谱图;(e)FT-EF体系和HA/FT-EF体系中不同pH下的 H_2O_2 累积量;(f) Fe^{2+} 和总溶解铁离子的浓度变化

图7 HA/FT-EF体系的主要活性物种鉴定与HA强化FT-EF体系的机制分析

Fig. 7 Identification of the main active species of the HA/FT-EF system and mechanistic analysis of the HA-enhanced FT-EF system

为了探究 HA 的引入对 FT-EF 体系铁还原的影响,在通入 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 的条件下测量 Fe^{2+} 和总铁含量的变化,结果见图 7(f). 反应 30 min 后, FT-EF 体系的总铁浓度低于 HA/FT-EF 体系,表明 HA 可以有效与铁形成配合物,减少阴极局部碱化引起的 Fe^{3+} 沉淀. 在 HA/FT-EF 体系中, HA 能使约 90% 的 Fe^{3+} 在 2 min 内迅速被还原为 Fe^{2+} , 并且使体系内的 Fe^{2+} 含量保持稳定. 当两个体系 H_2O_2 产量相当时, Fe^{2+} 的浓度影响 $\cdot\text{OH}$ 产量(图 7(b)), 因此 HA 可以加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环, 进而促进 Fenton 反应产生 $\cdot\text{OH}$, 提高 DMP 的去除效率.

2.6.2 反应机制

如图 8 所示, 流通式反应器可以提高传质速率, 加速体系 H_2O_2 的生成, 羟胺的强还原性可以促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化, 从而强化 Fenton 反应, 并降低 EF 反应中铁的用量. 这使得 FT-EF 体系能在痕量铁 ($< 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的条件下取得不错的 $\cdot\text{OH}$ 产量, 从而有效去除 DMP. 此外, 当体系内 HA 的浓度远大于 Fe^{3+} 的浓度时, HA 大多数会转化为 N_2O 和 N_2 (反应式(4)-(7)), 通过延长电芬顿反应时间, 可以缓慢消耗体系内剩余的 HA, 从而减少 HA 引入造成的二次污染^[14,22].

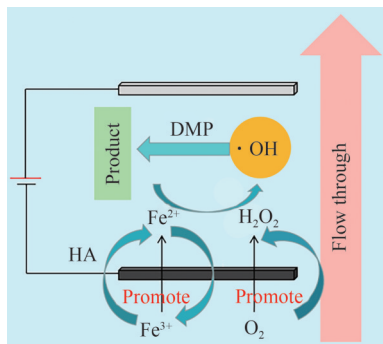
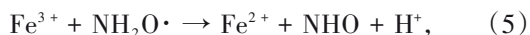
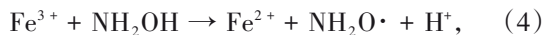


图 8 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的示意图

Fig. 8 Schematic diagram of degradation of DMP in HA/FT-EF system

3 结论

(1) 构建了羟胺强化流通式电芬顿体系, 引入羟胺促进了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环, 降低了传统 EF 中铁的投加量, 从而避免了铁离子的后续去除问题.

(2) 在电位为 -0.9 V , O_2 流量为 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{pH} =$

3, Fe^{3+} 浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMP 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, HA/FT-EF 体系在 30 min 可降解 96.0% 的 DMP, 反应速率常数为 0.105 min^{-1} , 远高于 FT-EF 体系的 71.1% 和 0.041 min^{-1} .

(3) 研究了实际水体中常见的无机阴离子和腐殖酸对 HA/FT-EF 体系降解 DMP 的影响, 发现长江水、东湖水、二沉池水的水体背景值对 DMP 的降解有轻微抑制作用, 且抑制效果均小于 5%.

(4) 通过淬灭实验、EPR 测定和苯甲酸探针法确定 HA/FT-EF 体系的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$, HA/FT-EF 体系的 $\cdot\text{OH}$ 含量为 $150.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 是 FT-EF 体系的 2.24 倍.

参 考 文 献

- [1] BRILLAS E, SIRÉS I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [2] YIN J, ZHANG H, LUO M, et al. Electro-Fenton process for wastewater treatment: From selective H_2O_2 generation to efficient $\cdot\text{OH}$ conversion [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160709.
- [3] BRILLAS E. Progress of homogeneous and heterogeneous electro-Fenton treatments of antibiotics in synthetic and real wastewaters. A critical review on the period 2017 - 2021 [J]. Science of The Total Environment, 2022, 819: 153102.
- [4] OLVERA-VARGAS H, TRELLO C, NIDHEESH P V, et al. Challenges and opportunities for large-scale applications of the electro-Fenton process [J]. Water Research, 2024, 266: 122430.
- [5] AN J, LI N, WU Y, et al. Revealing decay mechanisms of H_2O_2 -based electrochemical advanced oxidation processes after long-term operation for phenol degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(17): 10916-10925.
- [6] 孙杰, 钟超, 彭巧丽. 活性炭纤维复合阴极材料电芬顿降解苯酚 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2015, 115(2): 1-6.
- [7] REN G, LI R, ZHAO M, et al. Membrane electrodes for electrochemical advanced oxidation processes: Preparation, self-cleaning mechanisms and prospects [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138907.
- [8] CHEN J, REN W, ZHONG S, et al. Carbon-based materials in flow-through electro-Fenton: Advanced catalyst design, mechanisms and perspectives [J]. Chemical

- Engineering Journal, 2024, 500: 157125.
- [9] WU B, JIANG Z, LEI W, et al. A novel flow-through dual-system electro-Fenton for boosting PAEs removal efficiency in natural waters [J]. Chemosphere, 2023, 330: 138645.
- [10] LI Z, SHEN C, LIU Y, et al. Carbon nanotube filter functionalized with iron oxychloride for flow-through electro-Fenton [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118204.
- [11] WANG X, CAO P, ZHAO K, et al. Flow-through heterogeneous electro-Fenton system based on the absorbent cotton derived bulk electrode for refractory organic pollutants treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119266.
- [12] ZOU J, MA J, CHEN L, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [13] LI Z Y, WANG L, LIU Y L, et al. Unraveling the interaction of hydroxylamine and Fe(III) in Fe(II)/persulfate system: A kinetic and simulating study [J]. Water Research, 2020, 168: 115093.
- [14] LI D, YU J, JIA J, et al. Coupling electrode aeration and hydroxylamine for the enhanced Electro-Fenton degradation of organic contaminant: Improving H₂O₂ generation, Fe³⁺/Fe²⁺ cycle and N₂ selectivity [J]. Water Research, 2022, 214: 118167.
- [15] TANG X, ZHOU M, ZENG G, et al. The effects of dimethyl phthalate on sludge anaerobic digestion unveiling the potential contribution of plastic chemical additive to spread of antibiotic resistance genes [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134734.
- [16] 项华, 金慧, 王慧敏, 等. 邻苯二甲酸二甲酯对小鼠睾丸标志酶基因表达水平的影响 [J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(19): 2315-2318.
- [17] 李晗星, 房晓欢, 齐雅天, 等. 邻苯二甲酸二甲酯对小鼠生长性能、免疫性能及小肠组织形态的影响 [J]. 动物营养学报, 2023, 35(3): 2030-2040.
- [18] 马荣爽, 张睿智, 黄泓渊, 等. 邻苯二甲酸二甲酯对小鼠肝脏 Ca²⁺-Mg²⁺-ATP 酶和 Na⁺-K⁺-ATP 酶的影响 [J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(7): 583-585.
- [19] LIU K, YU M, WANG H, et al. Multiphase porous electrochemical catalysts derived from iron-based metal-organic framework compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(11): 6474-6482.
- [20] 孙杰, 彭巧丽, 莫文艳. 电芬顿降解 X3B 中 Fe²⁺/Fe³⁺ 催化循环行为 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2012, 104(3): 19-22.
- [21] JUNG J, KIM J, YOON S, et al. The role of Fe dissolution in olivine-hydroxylamine-induced Fenton reaction for enhanced oxidative degradation of organic pollutant [J]. Chemosphere, 2022, 306: 135557.
- [22] CHEN L, LI X, ZHANG J, et al. Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17): 10373-10379.
- [23] 马巧璐, 董海山, 付飞, 等. 盐酸羟胺强化 Fenton 体系降解水中苯胺的研究 [J]. 绿色科技, 2021, 23(14): 39-41, 44.
- [24] SOUZA F L, AQUINO J M, IRIKURA K, et al. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/β-PbO₂ anode [J]. Chemosphere, 2014, 109: 187-194.
- [25] LI S, KANG Y. Effect of PO₄³⁻ on the polymerization of polyferric phosphatic sulfate and its flocculation characteristics for different simulated dye wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119373.
- [26] WANG F, WU Y, GAO Y, et al. Effect of humic acid, oxalate and phosphate on Fenton-like oxidation of microcystin-LR by nanoscale zero-valent iron [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 337-343.
- [27] CHOUDHARY V R, JANA P. *In situ* generation of hydrogen peroxide from reaction of O₂ with hydroxylamine from hydroxylammonium salt in neutral aqueous or non-aqueous medium using reusable Pd/Al₂O₃ catalyst [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(11): 1578-1582.

(责编&校对 刘钊)