

基于穿透电极的 Electro-peroxone 技术降解布洛芬

崔欣欣¹, 林志荣², 王会姣¹, 余刚¹, 王玉珏^{1*} (1.清华大学环境学院, 北京 100084; 2.赣南师范大学地理与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 利用网状玻碳电极(RVC)作为阴极, 构建了一种基于穿透电极的 electro-peroxone(E-peroxone)反应器, 并系统研究了其对布洛芬的降解性能, 考察了电流、流速等因素的影响, 进行了能耗计算. 结果表明, E-peroxone 可以在 30min 内完全去除初始浓度为 2.5mg/L 的布洛芬, 而电化学氧化和臭氧氧化去除率分别为 59%和 64%. 曝入气体流速为 250mL/min, 气相臭氧浓度为 8mg/L 的条件下, 电流为 100mA, 反应溶液流速为 300mL/min 时, E-peroxone 技术去除布洛芬的效率最高, 且能耗(EEO)仅为传统臭氧氧化技术的 1/7(0.76kWh/m³-log vs. 5.30kWh/m³-log). 提高流速可以强化穿透电极 E-peroxone 体系中的传质, 从而强化布洛芬的去除, 并降低 EEO.

关键词: Electro-peroxone; 穿透电极; 网状玻碳电极; 布洛芬

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)04-1619-08

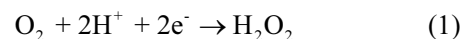
Effective degradation of ibuprofen by flow-through electro-peroxone process. CUI Xin-xin¹, LIN Zhi-rong², WANG Hui-jiao¹, YU Gang¹, WANG Yu-jue^{1*} (1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.Collage of Geographical and Environmental Engineering, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China). *China Environmental Science*, 2019,39(4): 1619~1626

Abstract: By combining conventional ozonation with in situ electro-generation of hydrogen peroxide (H₂O₂) to enhance ozone (O₃) transformation to hydroxyl radicals (·OH), the electro-peroxone (E-peroxone) treatment can significantly enhance the oxidation of ozone-refractory pollutants. A flow-through E-peroxone system was established using a reticulated vitreous carbon (RVC) as the cathode. The effects of main operational parameters (e.g., current and flow rate) on ibuprofen abatement were evaluated systematically. The results showed that the E-peroxone process could completely abate ibuprofen (initial concentration 2.5mg/L) in a synthetic solution in 30min, whereas conventional ozonation and electrolysis could only abated 64% and 59% of ibuprofen, respectively. The electrical energy consumption per log-order removal (EEO, kWh/m³-log) of ibuprofen by ozonation was 5.30kWh/m³-log, but was only 0.76kWh/m³-log by the E-peroxone process under the conditions of 100mA, 250mL/min gas flow rate, 8mg/L ozone and 300mL/min solution flow rate. Increasing the solution flow rate to increase the kinetics of electrode mass transfer, the rate of ibuprofen abatement could be further enhanced in the flow-through E-peroxone process. These results suggest that flow-through E-peroxone process may provide an effective and energy-efficient alternative for the abatement of refractory pollutants in water treatment.

Key words: electro-peroxone; flow through; reticulated vitreous carbon; ibuprofen

药物和个人护理品(PPCPs)对饮用水供应、人体健康和生态系统构成潜在的威胁^[1,2]. 污水处理厂传统的处理方法难以有效降解 PPCPs, 导致很多 PPCPs 及其代谢物质在二沉池出水中仍能被检出^[2-6]. 高级氧化技术具有良好的矿化效果^[7-22], 被广泛应用于水中难降解污染物的去除. 但也存在一些缺陷, 如电化学技术受电流和传质限制^[16], 臭氧氧化具有明显选择氧化性且中间产物多、能耗高^[18-20], O₃/H₂O₂(peroxone)技术由于需外部投加 H₂O₂ 导致安全性较低^[17]. 将臭氧与电化学技术耦合的 electro-peroxone(E-peroxone)技术, 可将 O₂ 电化学原位转化为 H₂O₂(式(1)), 进而强化 O₃ 生成具有强氧化性的·OH(式(2)), 无选择性地快速氧化各类污染物, 能够

显著提高臭氧难氧化污染物的去除效率, 有望成为污水处理厂中高效去除 PPCPs 及其中间产物的深度处理工艺^[23-33].



电化学氧化的反应机理决定了其受到污染物与活性物质在电极表面传质扩散的限制^[16]. 目前 E-peroxone 技术中多采用平板电极, 比表面积较小, 污染物的传质效率较低. 研究表明, 使用多孔状的碳材料(如碳毡、碳布与碳纳米管等)充当电极, 对有机

收稿日期: 2018-09-17

基金项目: 国家重大科技专项(2017ZX07202-001)

* 责任作者, 副教授, wangyujue@tsinghua.edu.cn

污染物具有一定的吸附富集作用,且采用穿透电极模式可大大提高污染物及活性物质的传质扩散,从而提高污染物氧化速率^[16,34-39].网状玻璃碳(RVC)的孔隙容积和比表面积巨大,流体流动阻力小,导电性良好,有利于电化学反应过程中污染物的传质和转化^[40].使用 RVC 电极作为 E-peroxone 系统中的穿透阴极,利用穿透电极流速越大,传质越好的特点,可强化 O_2 、 H_2O_2 以及污染物在溶液与电极之间的传质,有望提高污染物去除效率和降低水处理能耗.因此,本研究构建了一种基于 RVC 穿透电极的 E-peroxone 系统,并对其去除水中布洛芬的性能进行了系统研究.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

采用典型的抗炎药物布洛芬作为目标污染物.为了准确检测污染物浓度变化以分析污染物的降解动力学和运行参数影响,在实验中采用了较高浓度的布洛芬初始浓度(2.5mg/L).实验所用布洛芬为

分析纯级别,购于阿拉丁公司.实验中使用的其他试剂(如硫酸钠、磷酸氢二钠、硫酸等)均为分析纯,购于西陇公司.高效液相色谱(HPLC)所用流动相甲醇为色谱纯.试验所需所有溶液均由 Thermo Scientific 的高纯水系统产生的高纯水(阻抗 18.2M Ω)配制.

1.2 实验装置

如图 1 所示,系统主要包括:内置阴阳电极的聚四氟柱形反应器、直流电源(LONG WEI PS-305DM)、臭氧发生器(Yanco INDUSTRIES LTD. OzoneLabTM Instrument OL80F/ DST)、臭氧检测仪、蠕动泵(LongerPump YZ1515x)等.反应器中采用 RVC 为阴极,钛镀钌铱为阳极,两电极平行放置,阴极在下、阳极在上,利用垫圈固定.采用半批次实验方式,利用蠕动泵使反应溶液以恒定流速流入反应器,并以恒定流速向反应器中曝气,进口处采用三通接头使气体和反应溶液同时进入反应器,反应器出水回流回废水池.通过控制直流电源、臭氧发生器的启停可以分别对污染物进行单独臭氧氧化、单独电化学氧化以及 E-peroxone 技术处理.

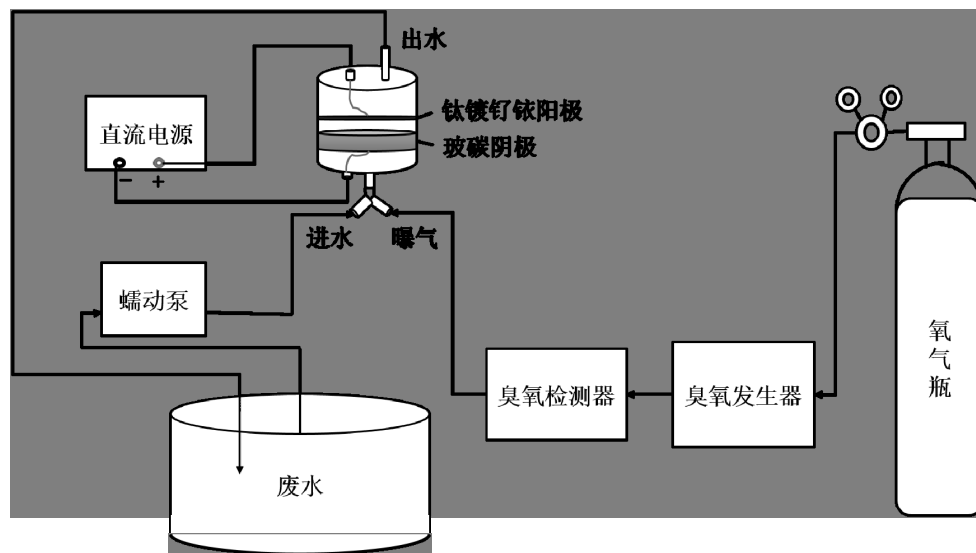


图 1 穿透电极反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental facility

1.3 分析方法

溶液中过氧化氢浓度采用钛盐光度法测定,臭氧浓度采用 indigo 试剂法测定,布洛芬浓度通过高效液相色谱仪(Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector; Waters 717 plus Autosampler; Waters 515HPLC Pump)测定^[9].测定条件为:色谱柱 Agilent TC-C18(2)

(5 μ m,4.6mm $\times$ 150mm);柱温 30 $^{\circ}$ C;检测波长 220nm;流动相 75%甲醇+25%高纯水(用 2mmol/L 醋酸铵和 0.01%甲酸调节 pH 值,使 pH = 4);流动相流速 1mL/min;进样体积 50 μ L;运行时间 10min.

1.4 运行参数

实验中运行参数如表 1 所示.

表 1 实验运行参数
Table 1 Operational parameters of experiment

运行参数	内容
布洛芬浓度(mg/L)	2.5
电解质	0.05mol/LNa ₂ SO ₄ 溶液
待处理废水体积(mL)	400
阴极材料	网状玻璃碳(RVC)
阴极横截面半径(cm)	1.5
阴极厚度(cm)	1
阳极材料	钛镀铂铱
电极间距(mm)	4
电流密度(mA/cm ²)	2.83~14.15
臭氧浓度(mg/L)	8
通入气体流量(mL/min)	250
反应溶液流速(mL/min)	30~300

2 结果与讨论

2.1 RVC 产过氧化氢性能研究

2.1.1 电流对 RVC 电产 H₂O₂ 的影响 在 E-peroxone 过程中,H₂O₂ 的产生是影响处理效果的重要因素^[41].在水处理过程中,废水在穿透电极反应器和水槽中循环流动,所曝入的 O₂ 进入水槽后与溶液充分接触混合.因此,溶解氧在整个处理过程中基本维持在与曝气中氧气浓度平衡的浓度(~42mg/L).由图 2 可知,在各电流条件下,反应体系中 RVC 电产 H₂O₂ 的浓度与反应时间基本呈线性关系.当反应溶液流速为 300mL/min 时,电流由 2.83mA/cm² 提高至 5.66mA/cm² 时,20min 后溶液中的 H₂O₂ 浓度分别为 6.2 和 11.8mg/L,表明此电流范围内电化学生成 H₂O₂ 的过程是受电流限制的.但是,当电流从 5.66mA/cm² 提高到 14.15mA/cm² 时,H₂O₂ 的浓度增长并不显著,表明电流超过 5.66mA/cm² 以后,电产 H₂O₂ 的过程受到了 O₂ 向电极的传质限制.

RVC 电产生 H₂O₂ 的电流效率(CE(%))可由式(3)计算:

$$CE(\%) = \frac{nFC_{H_2O_2}V}{\int_0^t Idt} \times 100\%$$

(3)

式中: n 为电化学反应转移的电子数目(本反应中 $n=2$); F 为法拉第常数(96486C/mol); $C_{H_2O_2}$ 为电化学反应过程中产生的 H₂O₂ 浓度,mol/L; V 为反应溶液的体积,L; I 为由直流电源提供的通入电流的大小,A; t 为反应时间,s.

计算发现,在反应过程中电流效率先下降然后

逐渐稳定.这是由于反应初期 RVC 内有一定的氧气,电流效率相对较高,随着反应进行和氧气的消耗,其他副反应增多,导致产 H₂O₂ 的电流效率逐渐下降并趋于稳定.此外,图 2 显示,当电流由 2.83mA/cm² 增长至 7.07mA/cm² 时,产 H₂O₂ 的电流效率略有降低,但进一步提高电流至 14.15mA/cm² 会导致电流效率显著下降.这是由于电流增大到一定程度之后,RVC 电化学还原 O₂ 产生 H₂O₂ 的反应变为受 O₂ 的传质限制,增大电流不能促进阴极产 H₂O₂ 的反应,反而会增强 H₂O₂ 在阳极和阴极的分解反应^[41],导致观察到的产 H₂O₂ 电流效率下降.

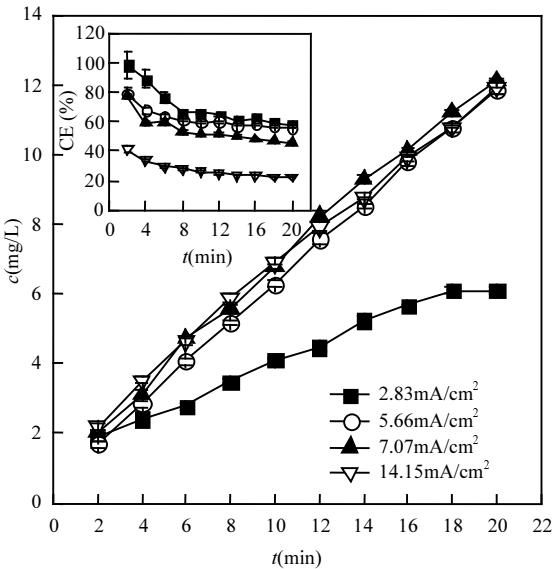


图 2 电流对网状玻璃碳电极产 H₂O₂ 的影响
Fig.2 Effect of current on H₂O₂ production at the RVC cathode
内插图为产 H₂O₂ 电流效率

2.1.2 进水流速对 RVC 电产 H₂O₂ 的影响 由图 3 可知,产 H₂O₂ 浓度随时间基本呈现线性增长趋势.进水流速增大,体系中 H₂O₂ 浓度增加.外加电流为 5.66mA/cm²,反应溶液流速分别为 150 和 300mL/min 时,反应 20min 后产 H₂O₂ 浓度分别为 9.0 和 11.8mg/L.这是由于反应溶液流速越大,对流增强,传质效果越好^[43],有利于 O₂ 传质到电极并转化为 H₂O₂.

RVC 产 H₂O₂ 电流效率随时间逐渐下降并趋于稳定.5.66mA/cm² 条件下,反应溶液流速分别为 150 和 300mL/min 时,经过 20min 后,产 H₂O₂ 电流效率分别为 43%和 56%.此结果表明,在穿透电极反应体系中,增大流速可改善电化学反应过程中氧气等活性

物质的传质效果,从而提高电流效率.

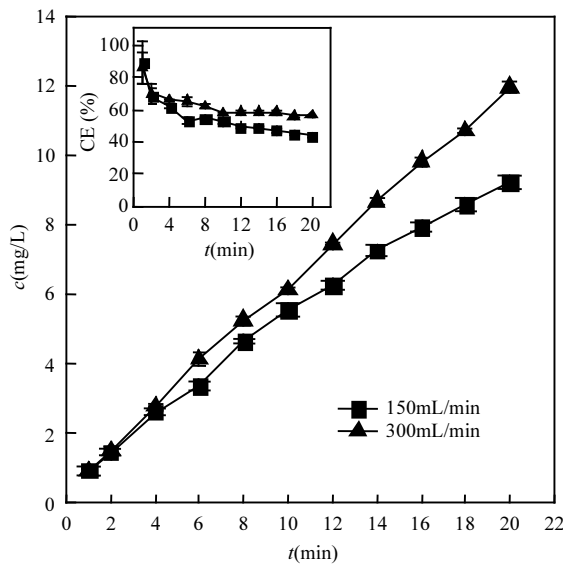


图 3 流速对网状玻碳电极产 H_2O_2 性能的影响
Fig.3 Effect of flow rate on H_2O_2 production at the RVC cathode
内插图为产 H_2O_2 电流效率

H_2O_2 与 O_3 的比例是影响 $\cdot\text{OH}$ 生成和污染物处理效果的重要因素.本研究中 20min 内曝入系统的 O_3 剂量为 0.083mmol/L ,电流密度 $2.83\sim14.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 时产生的 H_2O_2 为 $0.072\sim0.143\text{mmol/L}$, O_3 与 H_2O_2 物质的量比为 $5.84\sim11.57$,如表 2 所示.与传统 peroxone 反应中报道的最佳 O_3 与 H_2O_2 物质的量比

(2:1)相比,E-peroxone 系统的 O_3 与 H_2O_2 物质的量比要高很多.这是由于在 E-peroxone 过程中, O_3 除了与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 之外,还会在阴极发生还原反应产生 O_2 或 $\cdot\text{OH}$ 等.本试验结果表明,电流密度为 $5.66\sim14.15\text{mA}/\text{cm}^2$, O_3 与 H_2O_2 物质的量比为 6 时,污染物去除效率较好.

表 2 E-peroxone 过程中 O_3 与 H_2O_2 的剂量				
Table 2 Dosage of O_3 and H_2O_2 during the E-peroxone process				
电流密度 (mA/cm^2)	流速(mL/min)	O_3 (mmol/L)	H_2O_2 (mmol/L)	$\text{O}_3\text{:H}_2\text{O}_2$
2.83	300	0.083	0.072	11.57
5.66			0.140	5.93
7.07			0.143	5.84
14.15			0.140	5.93
5.66	150	0.083	0.108	7.69
	300		0.140	5.93

2.2 E-peroxone 技术处理布洛芬废水的研究

2.2.1 E-peroxone 技术与电化学氧化、臭氧氧化技术处理布洛芬废水效果的比较 如图 4 所示,实验发现,电化学氧化技术和臭氧氧化技术在经过 30min 的处理时间后对溶液中布洛芬的去除率分别为 59%和 64%.而 E-peroxone 技术在 5min 时即可实现 62%的布洛芬去除率,15min 时布洛芬去除率可达 93%,25min 时布洛芬基本被完全去除.

表 3 电化学氧化、臭氧氧化和 E-peroxone 技术中布洛芬降解的反应速率常数及能耗(EEO)比较
Table 3 Pseudo-first-order rate constants, square regression coefficient and Electrical energy per log-order removal (EEO) for ibuprofen degradation by electrolysis, ozonation and E-peroxone processes

处理技术	运行参数			$k_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	R^2	EEO($\text{kWh}/\text{m}^3\text{-log}$)
	电流密度(mA/cm^2)	流速(mL/min)	O_3 (mg/L)			
电化学氧化技术	5.66	300	—	0.0702(0~10min)	0.994	
				0.0087(10~30min)	0.793	
臭氧氧化技术	—	300	8	0.0326	0.995	5.30
	2.83	300	8	0.084	0.998	2.11
	5.66			0.173	0.993	1.05
	8.49			0.184	0.997	1.04
	11.32			0.215	0.982	0.94
E-peroxone 技术	14.15			0.284	0.997	0.76
	5.66	30	8	0.068	0.992	2.68
		90		0.092	0.999	1.98
		150		0.103	0.994	1.77
		210		0.158	0.990	1.16
		300		0.173	0.993	1.06

注:电化学氧化过程中,布洛芬的降解在15min后基本停止,降解动力学不符合一级动力学,无法计算EEO^[45]; “—”表示未添加.

电化学氧化过程初期布洛芬降解速率较快,但反应 10min 后,去除速率明显下降.这可能是由于在

布洛芬降解过程中生成了更容易电化学氧化的中间产物,在阳极与布洛芬发生竞争反应,抑制了剩余布洛芬的降解^[23,44].臭氧氧化对布洛芬的去除能力有限,这是由于布洛芬分子只有一个微活化芳香环且没有与 O_3 反应的活性基团($k_{O_3} = 9.6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)^[12].与之相比,E-peroxone 过程中产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 可以快速地氧化布洛芬($k_{\text{OH}} = 7.4 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$).

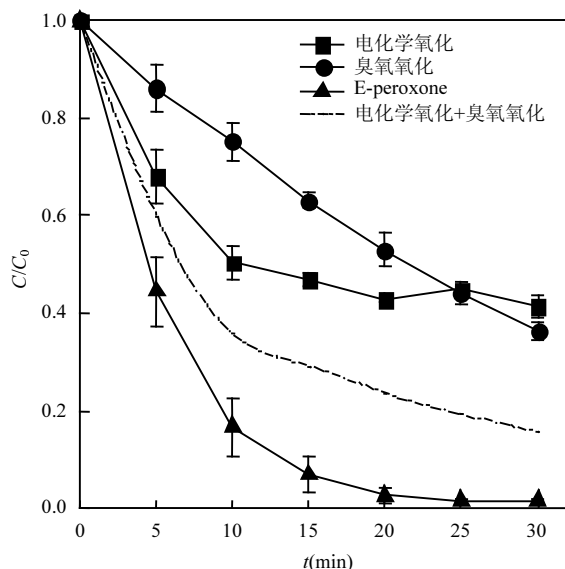


图4 单独电化学氧化、单独臭氧氧化和 E-peroxone 技术对布洛芬的降解情况

Fig.4 Degradation of ibuprofen by electrolysis, ozonation, and E-peroxone processes

布洛芬初始浓度 2.5mg/L;反应溶液体积 400mL;气相臭氧浓度 $C_{O_3} = 8 \text{ mg/L}$;气体流速 250mL/min;反应溶液流速为 300mL/min;电流 $5.66 \text{ mA}/\text{cm}^2$

对电化学氧化、臭氧氧化和 E-peroxone 过程中布洛芬的降解情况分别进行动力学拟合,其反应速率常数见表 3.臭氧氧化与 E-peroxone 过程均符合一级反应动力学,电化学氧化过程分为 0~10 和 10~30min 两段分别进行一级动力学拟合.根据各处理过程的反应速率常数拟合电化学氧化与臭氧氧化加和的布洛芬降解曲线,如图 4 中虚线所示.可以看出,E-peroxone 过程对布洛芬的去除效果明显优于电化学氧化加臭氧氧化,表明 E-peroxone 技术中电化学和臭氧氧化技术具有明显的协同作用,能够强化布洛芬的去除.增强因子(EF)被广泛用于评价处理过程的协同效应(式(4)).计算发现,E-peroxone 过程对于电化学氧化和臭氧氧化具有明显协同作用,且处理 10min 后,由于单独电化学氧化受到抑制,

协同作用明显增强,EF 由 1.68 增长至 4.19.

$$EF = \frac{k_{EP}}{k_{O_3} + k_E} \quad (4)$$

为探究 $\cdot\text{OH}$ 在布洛芬降解中的作用,根据布洛芬浓度变化曲线对 $\cdot\text{OH}$ 暴露量进行反算(式(5)),由图 5 可见,臭氧氧化与 E-peroxone 过程中 $\cdot\text{OH}$ 暴露量随时间基本呈线性增长趋势($R^2 = 0.994 \sim 0.997$),表明在该过程中 $\cdot\text{OH}$ 浓度基本保持稳定,其中,E-peroxone 过程中 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度约为 $0.387 \times 10^{-9} \text{ mmol/L}$,约为臭氧氧化过程 ($0.077 \times 10^{-9} \text{ mmol/L}$) 的 5 倍.因此,E-peroxone 技术可以显著地强化布洛芬的去除.

$$\int [\cdot\text{OH}] dt = \frac{\ln(\frac{C_0}{C_t})}{k_{\text{OH}}} \quad (5)$$

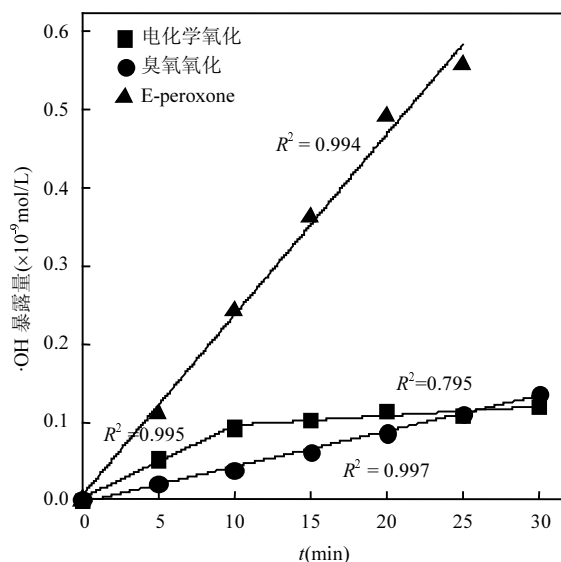


图5 单独电化学氧化、单独臭氧氧化和 E-peroxone 技术降解布洛芬过程的 $\cdot\text{OH}$ 暴露量

Fig.5 Evolution of $\cdot\text{OH}$ exposure during the treatment of ibuprofen by electrolysis, ozonation, and E-peroxone processes

布洛芬初始浓度 2.5mg/L;反应溶液体积 400mL;气相臭氧浓度 $C_{O_3} = 8 \text{ mg/L}$;气体流速 250mL/min;反应溶液流速为 300mL/min;电流 $5.66 \text{ mA}/\text{cm}^2$

2.2.2 电流对 E-peroxone 过程布洛芬处理效果的影响 如图 6 所示,随着电流的增大,E-peroxone 技术对布洛芬的去除速率相应增加.电流为 $2.83 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时经过 30min 的处理时间布洛芬去除率为 83%, $5.66 \sim 14.15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时在 20min 基本可实现布洛芬的完全去除.这是因为增大电流可以提高电极反应的速率,增加反应过程中原位产生的 H_2O_2 ,

并进而强化臭氧转化产生更多的 $\cdot\text{OH}$,高效地降解布洛芬分子。

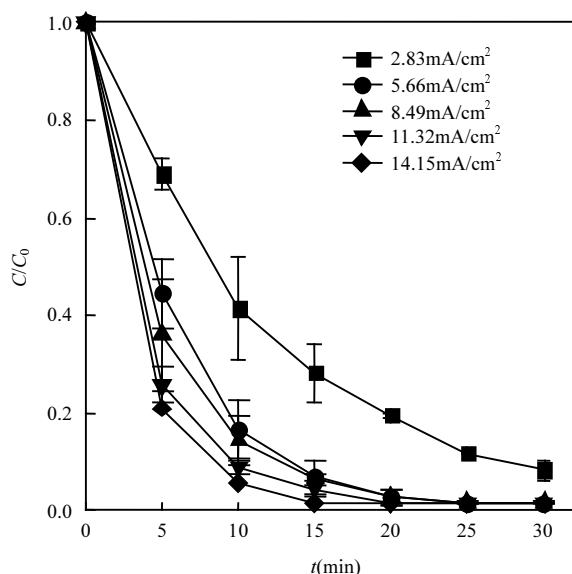


图6 不同电流条件对布洛芬废水处理效果的影响

Fig.6 Effect of current on ibuprofen degradation by the E-peroxone process

布洛芬初始浓度 2.5mg/L;反应溶液体积 400mL;臭氧浓度 $C_{O_3} = 8\text{mg/L}$;
气体流速为 250mL/min;反应溶液流速为 300mL/min

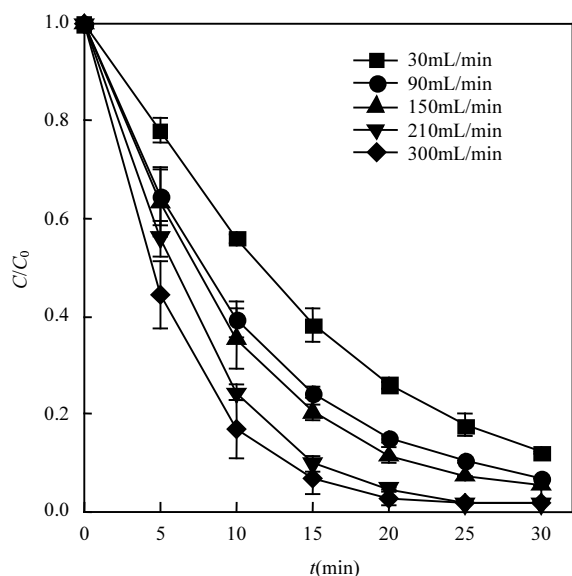


图7 不同反应溶液流速条件对布洛芬废水处理效果的影响

Fig.7 Effect of solution flow rate on ibuprofen degradation by the E-peroxone process

布洛芬初始浓度 2.5mg/L;反应溶液体积 400mL;臭氧浓度 $C_{O_3} = 8\text{mg/L}$;
气体流速为 250mL/min;电流为 5.66mA/cm²

2.2.3 流速对 E-peroxone 过程布洛芬处理效果的影响 如图7所示,反应溶液流速由 30mL/min 逐步提高到 300mL/min 的过程中,布洛芬的降解速率逐

步加快.反应溶液流速为 300mL/min 时,反应 10min 基本达到 88% 的去除效率,20min 时基本实现布洛芬的完全去除.这表明,在穿透电极 E-peroxone 系统中,提高流速可以增强反应体系中的对流传质,可以强化污染物和活性物质在电极和溶液间的传质,促进电化学过程的进行,从而提高污染物的去除效率。

2.2.4 动力学拟合与反应速率常数计算 根据动力学拟合与计算,在 E-peroxone 过程中,布洛芬的降解为伪一级反应,其不同条件下的反应速率常数如表3所示.在 E-peroxone 过程中,随着外加电流增大,布洛芬降解的反应速率常数相应增大.此外,随着反应溶液流速增大,布洛芬降解的反应速率常数也相应增大.由此可以看出,穿透电极 E-peroxone 体系具有流速越大、传质越好的特点,在提高单位时间内处理水量的同时不会降低污染物的去除效率,在水量波动时能够很好地保证出水水质。

2.2.5 能耗计算 去除 1m^3 水中某种污染物 90% 的浓度所消耗的能量(EEO, kWh/m³-log)被广泛用于比较各种技术的能耗和经济性^[45].表3显示了臭氧氧化和 E-peroxone 技术中去除布洛芬的 EEO(式(6)和(7))^[33].

$$\text{EEO}_{O_3} = \frac{10^{-3} r C_{O_3} Q_{O_3} t}{V \log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (6)$$

$$\text{EEO}_{EP} = \frac{(10^{-3} r C_{O_3} Q_{O_3} + IU)t}{V \log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (7)$$

式中: r 是产生 O_3 的能耗(15kWh/kg); C_{O_3} 为曝入的混合气中气相臭氧的浓度,mg/L; Q_{O_3} 为曝入气体的流速,L/min; t 为反应时间,h; V 为溶液体积,L; C_0 与 C_t 分别为时间 $t=0$ 和 t 时刻的污染物浓度,mg/L; I 为外加电流,A; U 为平均电极电势,V.

在 E-peroxone 技术中,EEO 随电流和流速的增大均呈减小趋势,电流为 14.15mA/cm²,流速为 300mL/min 条件下 EEO 最小,为 0.76kWh/m³-log.臭氧氧化技术的 EEO 为 5.30kWh/m³-log,约为 E-peroxone 技术能耗的 7 倍。

以上结果表明,E-peroxone 技术能比传统臭氧技术更加高效低耗地降解布洛芬.此外,与其他技术相比,E-peroxone 技术处理也更加高效.杨丽娟等^[46]利用 Fenton 法在 40min 实现布洛芬 86% 的去除,朱

宏等^[47]利用铁碳微电解法可在 120min 达到 80% 的布洛芬去除率,苏海英等^[48]利用 $g-C_3N_4-10/TiO_2$ 复合材料光催化降解布洛芬在 120min 实现 81.3% 的去除率,活性污泥法处理 24h 最高只达 14.76% 的去除率^[49]等。而 E-peroxone 技术在 20min 即可基本实现布洛芬的完全降解,是一种高效的处理技术。

在今后的研究中,将对低浓度布洛芬的降解进行研究,并对其降解途径和中间产物进行进一步分析。

3 结论

3.1 RVC 产 H_2O_2 性能受电流和溶液流速影响。提高电流可以加快 H_2O_2 的产生速率,但超过一定电流范围后,会受到氧气的传质限制,并引起 H_2O_2 自分解增强,电流效率下降。流速增大,氧气等活性物质传质增强,有利于 H_2O_2 的产生。电流 $5.66mA/cm^2$,溶液流速 $300mL/min$ 条件下,反应 20min RVC 产 H_2O_2 电流效率为 56%。

3.2 E-peroxone 技术基本可实现布洛芬的完全降解,且反应体系中布洛芬的降解受电流和溶液流速影响。电流增大,布洛芬降解速率越快,去除速率越高。流速 $300mL/min$ 条件下,电流密度 $14.15mA/cm^2$ 时布洛芬降解的反应速率常数最大,为 $0.284min^{-1}$ 。流速增大,布洛芬的降解更迅速,去除效率更高。电流密度 $5.66mA/cm^2$ 条件下,流速 $300mL/min$ 时布洛芬降解速率常数最大,为 $0.173min^{-1}$ 。

3.3 E-peroxone 技术进行水处理的 EEO 明显低于臭氧氧化技术,且流速越大,能耗越低。在溶液体积为 400mL,气体流速为 $250mL/min$ 、臭氧浓度 $8mg/L$ 的情况下,最佳运行条件为,电流 $14.15mA/cm^2$,溶液流速 $300mL/min$,此时 E-peroxone 技术的能耗为 $0.76kWh/m^3-log$,仅为臭氧技术的 1/7。

参考文献:

- [1] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999,107(Suppl 6):907-938.
- [2] Esplugas S, Bila D M, Krause L G, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,149(3): 631-642.
- [3] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 2004,38(12):2918-2926.
- [4] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review [J]. *Energy Environmental Protection*, 2012,409(20):4141-4166.
- [5] 赵琦,何小娟,唐翀鹏,等. 药物和个人护理用品(PPCPs)处理方法研究进展 [J]. *净水技术*, 2010,29(4):5-10.
- [6] Rossner A, Snyder S A, Knappe D R U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents [J]. *Water Research*, 2009,43(15):3787-3796.
- [7] 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.
- [8] Wang Y, Li X, Zhen L, et al. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,229-230(3):115-121.
- [9] 袁实. 电催化臭氧水处理技术的开发和研究 [D]. 北京:清华大学, 2014.
- [10] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes [J]. *Environment International*, 2009,35(2):402-417.
- [11] Matilainen A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2010,80(4):351-365.
- [12] Huber M M, Canonica S, Gunyoung Park A, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(5):1016-24.
- [13] Sirés I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review [J]. *Environment International*, 2012,40(40):212-229.
- [14] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009,109(12):6541.
- [15] Moreira F C, Soler J, Fonseca A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016,182:161-171.
- [16] Ji Y, Wang J, Jia J P. Improvement of electrochemical wastewater treatment through mass transfer in a seepage carbon nanotube electrode reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10):3796-802.
- [17] Rosal R, Rodríguez A, Perdigónmelón J A, et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2008,42(14): 3719-3728.
- [18] Lee Y, Gerrity D, Lee M, et al. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(11):5872-5881.
- [19] Lee Y, Kovalova L, Mcardell C S, et al. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(11):5872-5881.

- [20] Quero-Pastor M J, Garrido-Perez M C, Acevedo A, et al. Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity study [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,466-467(1):957-964.
- [21] Tekle-Röttering A, Jewell K S, Reisz E, et al. Ozonation of piperidine, piperazine and morpholine: Kinetics, stoichiometry, product formation and mechanistic considerations [J]. *Water Research*, 2016,88(2): 960-971.
- [22] 李启彬,张爱平,李 民,等.O₃/H₂O₂ 降解垃圾渗滤液浓缩液的氧化特性及光谱解析 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(6):2160-2172.
Chen W, Zhang A, Li M, et al. Decomposition of organics in concentrated landfill leachate with ozone/hydrogen peroxide system: Oxidation characteristics and spectroscopic analyses [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(6):2160-2172.
- [23] Li X, Wang Y, Yuan S, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2014, 63(7):81-93.
- [24] Bakheet B, Yuan S, Li Z, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater [J]. *Water Research*, 2013,47(16):6234-6243.
- [25] Yuan S, Li Z, Wang Y. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013,29(10):48-51.
- [26] Qiu C, Yuan S, Li X, et al. Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014,280(280C):644-653.
- [27] Li Z, Yuan S, Qiu C, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 2013,102(21):174-182.
- [28] Frangos P, Wang H, Shen W, et al. A novel photoelectro-peroxone process for the degradation and mineralization of substituted benzenes in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,286:239-248.
- [29] Wang H, Yuan S, Zhan J, et al. Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2015,80:20-29.
- [30] Li Y, Shen W, Fu S, et al. Inhibition of bromate formation during drinking water treatment by adapting ozonation to electro-peroxone process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,264:322-328.
- [31] Bakheet B, Qiu C, Yuan S, et al. Inhibition of polymer formation in electrochemical degradation of p-nitrophenol by combining electrolysis with ozonation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252(5):17-21.
- [32] Wang H, Bakheet B, Yuan S, et al. Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1,4-dioxane by electro-peroxone process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,294:90-98.
- [33] Yao W, Wang X, Yang H, et al. Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2016,88:826-835.
- [34] Gonzálezgarcía J, Bonete P, Expósito E, et al. Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999,9(2):419-426.
- [35] Gonzálezgarcía J, Vicente Montiel A, Aldaz A, et al. Hydrodynamic behavior of a filter-press electrochemical reactor with carbon felt as a three-dimensional electrode [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998,37(11):4501-4511.
- [36] Liu Y, Liu H, Zhou Z, et al. Degradation of the common aqueous antibiotic tetracycline using a carbon nanotube electrochemical filter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(13):7974- 80.
- [37] Gao G, Pan M, Vecitis C D. Effect of oxidation approach on carbon nanotube surface functional groups and electrooxidative filtration performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(14):7575-7582.
- [38] Yue Z R, Jiang W, Wang L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers [J]. *Carbon*, 1999,37(11): 1785-1796.
- [39] Gao G, Zhang Q, Hao Z, et al. Carbon nanotube membrane stack for flow-through sequential regenerative electro-Fenton [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(4):2375.
- [40] Friedrich J M, Ponce-De-León C, Reade G W, et al. Reticulated vitreous carbon as an electrode material [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004,561(1/2):203-217.
- [41] Kuo C H, Li Z, Zappi M E, et al. Kinetics and mechanism of the reaction between ozone and hydrogen peroxide in aqueous solutions [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2010,77(3):473-482.
- [42] Zhou W, Gao J, Ding Y, et al. Drastic enhancement of H₂O₂ electro-generation by pulsed current for Ibuprofen degradation: strategy based on decoupling study on H₂O₂ decomposition pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,338:709-718.
- [43] Liu H, Vecitis C D. Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016,116(1):374-383.
- [44] Ambuludi, Loaiza S, Oturan, et al. Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium; during its degradation by electrochemical advanced oxidation [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2013,20(4):2381-2389.
- [45] Bolton J R, Bircher K G, Tumas W, et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2001,73(4):627-637.
- [46] 杨丽娟,胡 翔,吴晓楠.Fenton 法降解水中布洛芬 [J]. *环境化学*, 2012,31(12):1896-1900.
Yang L, Hu X, Wu X. Degradation of ibuprofen by Fenton oxidation [J]. *Environmental Chemistry*, 2012,31(12):1896-1900.
- [47] 朱 宏,胡 翔.铁炭微电解法降解布洛芬的研究 [J]. *环境工程学报*, 2013,7(5):1735-1738.
Zhu H, Hu X. Study on degradation of ibuprofen by iron-carbon micro-electrolysis [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013,7(5):1735-1738.
- [48] 苏海英,王盈霏,王枫亮,等.g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料光催化降解布洛芬的机制 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(1):195-202.
Su H, Wang Y, Wang F, et al. Preparation of g-C₃N₄/TiO₂ composites and the mechanism research of the photocatalysis degradation of ibuprofen [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(1):195-202.
- [49] 汤 迎,魏清伟,洪澄洪,等.活性污泥去除 4 种典型药品的研究 [J]. *工业水处理*, 2016,36(2):63-66.
Tang Y, Guo Q, Hong C, et al. Research on the removal of four kinds of typical medicine by activated sludge [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016,36(2):63-66.

作者简介: 崔欣欣(1993-),女,河北保定人,清华大学硕士研究生,主要研究方向为新兴污染物与高级氧化技术。