

铁促双电极电化学氧化处理丙烯腈生产废水的研究

褚衍洋¹, 张钦辉², 钱翌¹, 白卯娟¹

(1. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 青岛 266042; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要:采用钛基二氧化锡(Ti/SnO₂)和金属铁构成组合阳极,并以石墨为阴极,研究了铁促双电极电化学氧化处理丙烯腈生产废水的效果及反应过程的相关规律.结果表明,与传统电化学氧化相比,采用组合阳极的双电极氧化过程获得了更高的有机物去除率并提高了电流效率.在相同电压下,当不外加H₂O₂时,COD去除率比采用传统电化学氧化提高11.0%~13.8%,电流效率提高8.0%~15.0%,而当外加H₂O₂浓度为2 200 mg·L⁻¹,且电压为4.0V时,COD去除率达74.6%,TOC去除率达67.9%.随着外加H₂O₂浓度的增加,COD和TOC去除率增加.反应初始阶段H₂O₂浓度较高而Fe²⁺浓度很低,随反应时间延长H₂O₂浓度迅速下降而Fe²⁺浓度则逐渐升高.反应过程中H₂O₂与Fe²⁺浓度变化速率与电压密切相关.H₂O₂初始浓度一定的情况下,阳极通电时间对电流效率影响显著.双电极电化学氧化对丙烯腈生产废水色度也具有较好的去除作用.铁促双电极电化学氧化为有机废水的处理提供了一个新的选择.

关键词:铁促; 双电极; 电化学氧化; 丙烯腈; 废水

中图分类号:X783 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)07-1949-06

Electrochemical Oxidation of Dual Electrodes with Iron Promoting Used for the Treatment of Wastewater from Acrylonitrile Production

CHU Yan-yang¹, ZHANG Qin-hui², QIAN Yi¹, BAI Mao-juan¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. College of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Effects and laws of electrochemical oxidation of dual electrodes with iron promoting for the treatment of wastewater from acrylonitrile production were investigated using Ti/SnO₂ + Fe as combined anodes and graphite as cathode. Compared with traditional electrochemical oxidation, the higher removal of organic pollutants and current efficiency were obtained via oxidation of dual electrodes. Through the process COD removal efficiency and current efficiency were enhanced by 11.0%-13.8% and 8.0%-15.0% respectively, referred to the results from traditional electrochemical oxidation under conditions of the same voltage and no hydrogen peroxide added. With 2 200 mg·L⁻¹ hydrogen peroxide and voltage of 4.0 V, COD and TOC removal efficiencies increased to 74.6% and 67.9% respectively, and with the increase of hydrogen peroxide, both were enhanced obviously. During the initial reaction period, the higher hydrogen peroxide concentration and the lower Fe²⁺ concentration were detected, and with reaction time increased, hydrogen peroxide concentration decreased rapidly and Fe²⁺ concentration increased gradually. The voltage value had great effect on the concentrations of hydrogen peroxide and Fe²⁺, and the current efficiency was affected obviously by the time of current passed through iron anode under certain initial dosage of hydrogen peroxide. The better color removal was also obtained from electrochemical oxidation of dual electrodes. The electrochemical oxidation of dual electrodes with iron promoting presents a new alternative for the treatment of organic wastewater.

Key words: iron promoting; dual electrodes; electrochemical oxidation; acrylonitrile; wastewater

目前工业废水中难降解有机物的去除仍然是水污染控制领域中具有挑战性的课题.利用各类高级氧化技术降解水中有机污染物已经成为重要的研究方向^[1,2].在各类高级氧化技术中,电化学氧化对废水中有机物、氨氮和色度均有良好的处理效果,既可作为深度处理的方法,亦可作为一种预处理方法,但较高的能耗限制了该法在工程中的广泛应用^[3~5].在电化学氧化过程中,有机物的降解主要通过阳极的间接氧化或直接氧化^[6],而阴极主要发生各类还原反应.其中氧气的阴极电化学还原可能发生两类反应^[7,8]: 4电子转移还原为水或2电子转移还原为H₂O₂.若能够在发挥阳极氧化降解有机物的基础

上,将Fe²⁺引入有机废水中,并使氧气在阴极还原为H₂O₂或通过外加H₂O₂,则在同一体系下可以同时实现阳极氧化和电Fenton氧化^[9,10],即“铁促双电极氧化”,以提高有机物去除效率并降低能耗.为实现铁促双电极氧化,本实验中阳极由析氧电位较高,且具有较好催化活性的电极材料Ti/SnO₂^[11,12]与铁并联组成.

丙烯腈作为一种重要的化工原料,广泛应用于

收稿日期:2008-08-03; 修订日期:2008-11-11

基金项目:国家自然科学基金项目(50808103)

作者简介:褚衍洋(1975~),男,博士,主要研究方向为电化学技术在环境工程中的应用, E-mail: cyyf200611@qust.edu.cn

制造腈纶纤维、丁腈橡胶、ABS 工业塑料和合成树脂等领域.但是其在生产过程中有大量废水排放.该废水可生化性低,属难生物降解有机废水,其有机污染组分主要包括丙烯腈、乙腈、丙烯醛、乙酸、乙酰胺等小分子物质.本研究以丙烯腈生产废水为对象,在传统电化学氧化基础上,首次采用组合阳极($\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Fe}$),实现了阳极氧化和电 Fenton 氧化的一体化,并获得了较好的效果.

1 材料与方法

1.1 Ti/SnO_2 电极的制备

取钛基体用砂纸打磨以获得粗糙表面使涂层具有牢固的结合力,然后置于沸腾的 5% 碳酸钠溶液

中除油 240 min,在浓度 10%,温度为 80 ~ 100℃ 的草酸溶液中除锈 240 min,用蒸馏水冲洗、凉干置于乙醇中备用;将 SnCl_2 饱和的丙醇溶液均匀涂刷在处理过的钛片上,放入马弗炉内 600℃ 下加热 10 min,如此反复涂刷和加热 10 次,最后放入马弗炉内于 600℃ 下加热 60 min,使涂层充分氧化后即制成 Ti/SnO_2 电极(60 mm × 4 mm).

1.2 废水水质

实验过程中所使用的丙烯腈废水水质如表 1 所示.由 $\text{BOD}_5/\text{COD} = 0.24$ 可知该废水可生化性低,不适合直接采用生物法处理,故本研究采用了高级氧化技术,其研究结果对其它有机废水的降解也具有一定参考作用.

表 1 丙烯腈废水水质
Table 1 Characteristics of wastewater from acrylonitrile production

COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD_5/COD	TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	色度/倍	$\text{Cl}^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
1 424	0.24	997	300	28	8.40	2 100(16.0℃)

1.3 实验装置

实验装置如图 1 所示.以烧杯作为反应容器.铁阳极和石墨阴极为圆柱状,长为 60 mm,直径分别为 3 mm 和 5 mm.阴、阳极间电压由直流稳压电源提供,电压和电流均可在仪表直接显示.电极间距 12 mm,电极浸入溶液中的高度约 32 mm.通过电磁搅拌器搅拌溶液,以使溶液均匀并消除部分极化作用.

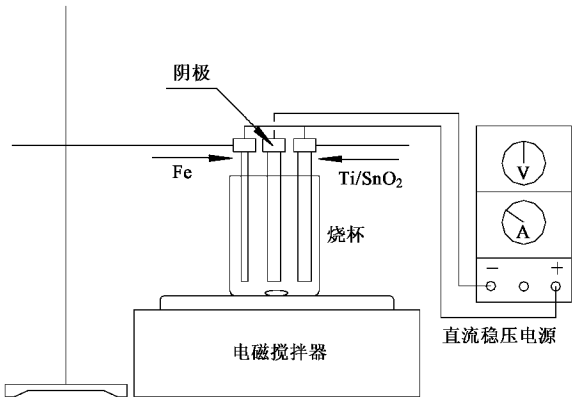


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.4 实验方法

取 100 mL 废水于烧杯中,用 1:10(体积比)硫酸调节其 pH 值至特定值,启动电磁搅拌器,控制其速率 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,搅拌 5 min.根据具体情况,部分实验外加一定量 H_2O_2 .然后将相应的电极与直流电源正、负极连接,打开直流电源并调节电压至设计值,

反应开始计时.反应过程中记录电流和 pH 值变化,部分实验中特定时间取样分析铁离子和 H_2O_2 指标.反应结束后用氢氧化钠溶液调节废水 pH 值至 8.0,用快滤纸过滤后测定 COD、TOC 和色度等指标(由于废水中有机物均为可溶性小分子物质,铁离子沉淀和滤纸过滤作用对 COD 和 TOC 的测定值影响很小).每次实验前,电极用 2% 草酸溶液浸泡 30 min,用去离子水冲洗后备用.所有实验均在 $16^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行(由于电解造成的温升 $< 2^\circ\text{C}$).

1.5 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定(GB 11914-89);TOC 采用 TOC 分析仪测定(TOC-4100Analyzer);色度采用稀释倍数法测定(GB 11903-89);铁离子浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定(HJ/T-2007)测定; H_2O_2 采用四氯化钛分光光度法测定^[13]; BOD 采用稀释与接种法测定(GB 7488-87);氯离子采用硝酸银滴定法测定(GB 15453-95);pH 值采用 pHS-25C 型酸度计测定;电导率采用 DDS-11A 型电导率测定仪测定.实验中所用试剂均为分析纯.

去除 COD 的法拉第电流效率(CE)计算公式为^[14]:

$$\text{CE} = \frac{(\text{COD}_t - \text{COD}_{t+\Delta t})}{8I\Delta t}FV \times 100\%$$

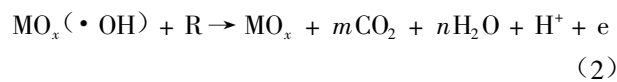
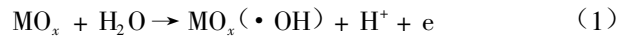
式中, COD_t 和 $\text{COD}_{t+\Delta t}$ 分别为 t 时刻和 $t + \Delta t$ 时刻 COD 浓度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); I 表示电流强度(A); F 是法拉第常数(26.8 Ah); V 表示废水体积(L).

2 结果与讨论

2.1 未加 H₂O₂ 条件下的电化学氧化

2.1.1 2 种电化学氧化方法降解丙烯腈废水的对比

在未加 H₂O₂ 条件下,控制 pH = 2.50,反应时间 240 min,对比了传统电化学氧化(无铁阳极参与的两电极体系)与铁促双电极氧化(三电极体系)处理丙烯腈废水的效率,结果如图 2 所示.实验中双电极氧化 COD 去除率比传统电化学氧化高 11.0% ~ 13.8%.传统电化学氧化中 COD 去除主要依靠阳极表面形成的·OH 等氧化物种的强氧化作用.由于本实验均在酸性条件下进行,·OH 可在Ti/SnO₂ 电极表面(以 MO_x 表示)通过反应(1)产生^[15,16].·OH 具有很强的氧化能力,可将有机物(以 R 表示)降解,直至完全矿化,见反应(2).



而铁促双电极氧化中由于阳极由金属铁与 Ti/SnO₂ 并联组成,因此在Ti/SnO₂ 阳极氧化有机物的基础上,还有反应(3)~(5)发生.铁阳极被氧化以一定速率向溶液中“释放”Fe²⁺,同时部分溶解氧发生 2 个电子转移的还原反应生成 H₂O₂.然后 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 发生 Fenton 反应生成·OH.通过阳极产生和电 Fenton 反应产生·OH 可以将有机物高效氧化,因此铁促双电极氧化 COD 去除率比传统电化学氧化有较大提高.实验结果表明,在无铁阳极参与的反应过程中,H₂O₂ 表观浓度可达 12.0 mg·L⁻¹,从另一角度验证了铁促双电极氧化中阳极氧化和电 Fenton 氧化同时存在.另外由表 1 可知,废水中氯离子含量很小,因此活性氯对有机物的间接氧化降解作用可忽略.在电压为 3.5 ~ 5.0 V 范围内,2 种氧化过程中 COD 去除率随电压的增加而增加.当电压超过 5.0 V,传统电化学氧化基本不再变化,而双电极氧化去除率则略有下降,可能由于此电压下阴极电位过高,阴极发生了更多的析氢或氧还原为水的反应,而产生的 H₂O₂ 量较低造成.

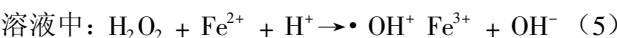
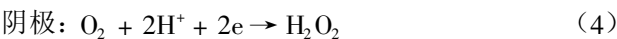


图 2 也显示,2 种氧化均随着电压的增加,电流效率下降.铁促双电极氧化与传统电化学氧化相比,电流效率提高 8.0% ~ 15.0%.

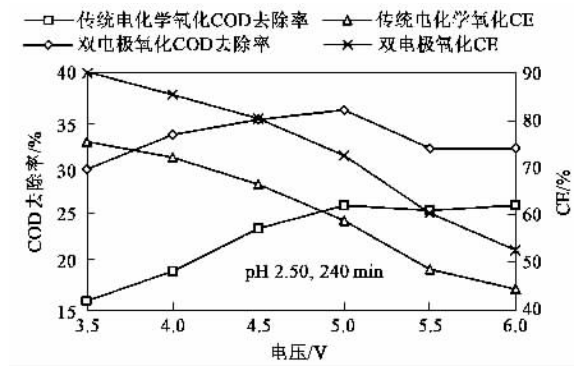


图 2 不同电压下 COD 去除率和电流效率
Fig.2 Removal efficiency and CE under different voltage

2.1.2 反应时间的影响

在未加 H₂O₂ 条件下,控制 pH = 2.50,电压 4.0 V,考察了不同反应时间对处理效果的影响.鉴于阴极产生 H₂O₂ 浓度相对较低,该系列实验中铁阳极通电 60 min 后与电源断开(即铁阳极通电时间为 60 min).由图 3 可见,COD 去除率随反应时间的增加而增加,且增加速率随时间的延长而减小.同时,铁促双电极氧化对废水色度也有良好的去除作用,当反应时间 > 120 min 可获得超过 90% 的色度去除率.图 4 给出了该系列实验结束时 Fe²⁺ 与总铁浓度变化情况.可以看出随反应时间延长 Fe²⁺ 浓度逐渐降低,而三价铁浓度逐渐增高,总铁浓度基本不发生变化.反应中,铁阳极被氧化以 Fe²⁺ 进入液相后主要通过 3 种途径被氧化为三价铁:通过 Fenton 反应被氧化为三价铁、被溶解氧氧化为三价铁、被羟基自由基等氧化,3 种途径同时发生.另外实验还普遍存在以下规律:①由于极化作用的存在导致反应开始的 30 min 内电流明显下降,然后随时间变化较小;②随着反应进行,反应体系中靠近不同电极的区域 pH 值均有不同程度增加,且三价铁的水解导致反应过程中废水浊度增加.

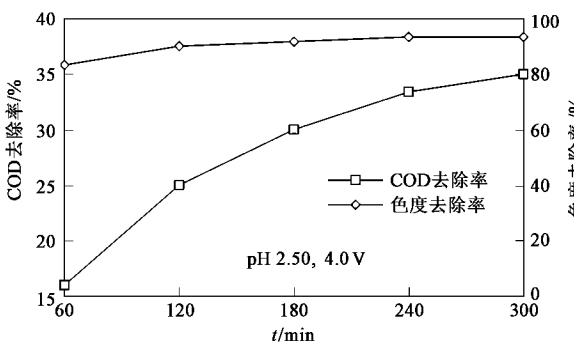


图 3 时间对 COD 和色度去除的影响
Fig.3 Effect of time on COD and color removal

实验结果证明了铁促双电极氧化可以实现阳极氧化与电 Fenton 氧化的结合.但从工程应用出发,所获得的 COD 去除率仍较低,必须继续大幅度增加反应时间才能使初始 COD 浓度 $1\,424\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的废水达到理想处理效果,但如此电流效率将显著下降,因此在后续实验中,通过外加 H_2O_2 的方式强化电 Fenton 氧化过程以提高有机物降解效率.

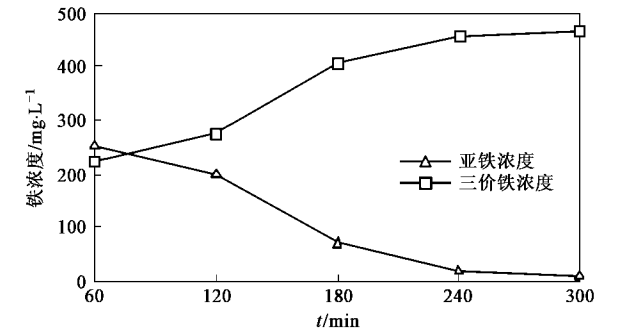


图 4 铁离子浓度随时间的变化
Fig.4 Iron concentration variation with time

2.2 外加 H_2O_2 条件下的双电极氧化

2.2.1 外加 H_2O_2 浓度的影响

为在阳极氧化有机物的基础上强化电 Fenton 反应过程,在 $\text{pH} = 2.50$, 电压 4.0 V , 反应时间 180 min 条件下,考察了不同外加 H_2O_2 剂量下有机物去除效果.由图 5 可见,COD 和 TOC 去除率随 H_2O_2 加入量的增加而增加.不外加 H_2O_2 时,COD 和 TOC 去除率分别为 34.0% 和 29.8% ,而当外加 H_2O_2 浓度达到 $2\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其去除率分别达 74.6% 和 67.9% .外加 H_2O_2 强化了反应(5),更多 $\cdot\text{OH}$ 得以产生,导致有机物去除率大幅度提高.图 6 给出了外加 H_2O_2 为 $2\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应过程中 H_2O_2 、 Fe^{2+} 和总铁浓度随时间的变化.可见,在反应开始的 20 min 内, H_2O_2 浓度由 $2\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速下降至 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而随反应时间延长总铁浓度逐渐增加,反应 180 min 时总铁浓度达 $2\,400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.在 $0\sim 20\text{ min}$ 内由于 H_2O_2 浓度较高导致铁阳极进入液相中的 Fe^{2+} 被迅速氧化,当 20 min 后 H_2O_2 浓度 $< 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此后 Fe^{2+} 浓度开始随时间显著增加.反应 40 min 时 H_2O_2 浓度下降至 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而 Fe^{2+} 浓度已达 $127\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,从 Fenton 反应角度出发, Fe^{2+} 已过量,此时继续给铁阳极通电“释放” Fe^{2+} 并不能再增加有机物氧化效果,却会降低电流效率.

2.2.2 铁阳极通电时间的影响

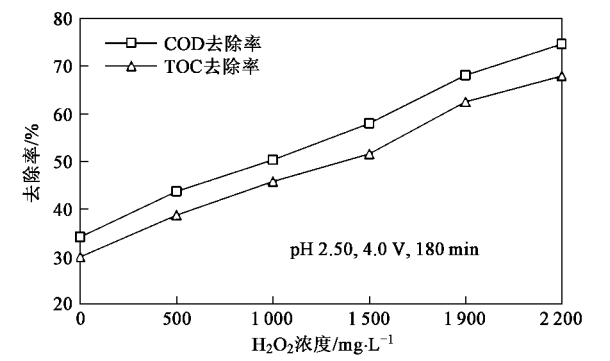


图 5 H_2O_2 对 COD 和 TOC 去除率的影响
Fig.5 Effect of hydrogen peroxide on COD and TOC removal

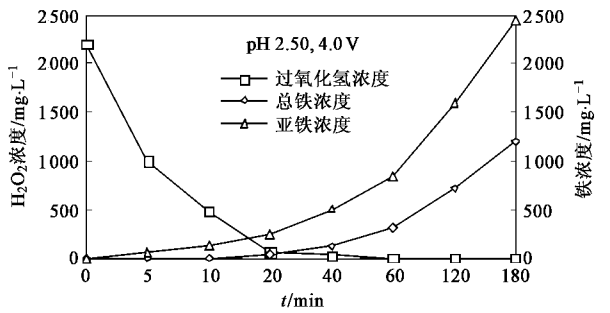


图 6 H_2O_2 和铁浓度随时间的变化
Fig.6 Variation of hydrogen peroxide and iron concentration with time

本研究中阳极由 Ti/SnO_2 和金属铁并联构成, Ti/SnO_2 阳极主要发挥阳极氧化能力,而铁阳极被氧化生成 Fe^{2+} 进入废水,与阴极产生或外加的 H_2O_2 发生 Fenton 反应.进入废水中的 Fe^{2+} 剂量与有机物去除效果密切相关.研究中通过铁阳极通电时间来控制进入废水的 Fe^{2+} 剂量.在 $\text{pH} = 2.50$, 电压 4.0 V , 总反应时间 180 min , 外加 H_2O_2 为 $2\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,考察了不同阳极通电时间对有机物去除率和电流效率的影响.由图 7 可见,铁阳极通电时间在 $10\sim 30\text{ min}$ 内,有机物去除率逐渐增大,电流效率略有升高,当超过 30 min (此时总铁浓度为 $476\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 后去除率基本保持不变,但电流效率却随铁阳极通电时间显著下降.这一规律说明过量的铁离子进入液相对有机物去除无益,却导致电流效率大幅度下降.另外根据 CE 计算公式得到的 $\text{CE} > 1$,是由于把阳极电化学氧化和电 Fenton 氧化去除的 COD 均计算在内所导致.现有研究表明, Fenton 反应氧化有机物的效果不但与试剂加入量相关,而且和 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的剂量比及试剂加入方式密切相关^[17].因此在控制由铁阳极进入液相的铁离子总量的同时,如何控制其“释放” Fe^{2+} 的速率(在总电流

一定下,与通过两阳极的电流之比相关)应是今后研究的重要内容.

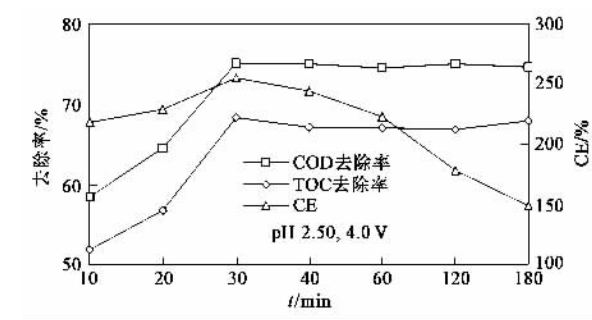


图7 铁阳极通电时间的影响

Fig.7 Effect of the time during which current passed iron anode

2.2.3 不同电压下各指标的变化规律

在初始 pH 值为 2.50,总反应时间 180 min,铁阳极通电时间为 30 min 条件下,比较了不同电压下 H₂O₂ 随时间的变化及 COD 去除率.由图 8 可知,随着电压增加,H₂O₂ 浓度下降速率加快,主要是由于电压增加引起通过铁阳极的电量增加,从而使铁阳极“释放”Fe²⁺ 速率加快导致.由图 9 可知,电压 4.0 V 与 4.5 V 下 COD 去除率相近,其原因可能为 4.5 V 下尽管阳极氧化能力较强,但铁阳极“释放”Fe²⁺

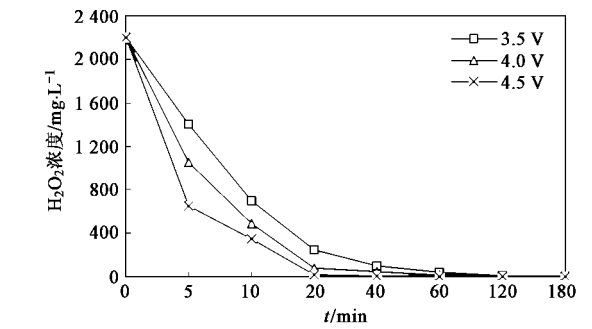


图8 不同电压下 H₂O₂ 随时间的变化

Fig.8 Variation of hydrogen peroxide concentration with time

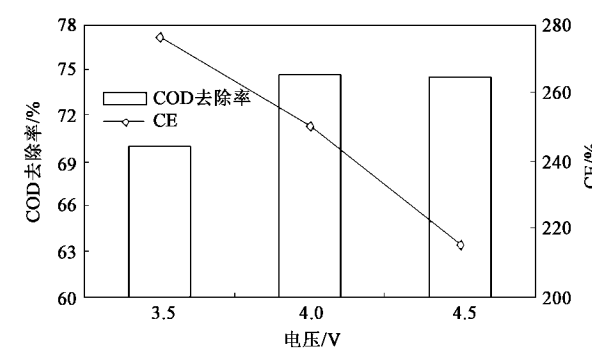
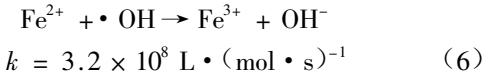


图9 不同电压下的 COD 去除率和 CE

Fig.9 COD removal and CE under different voltage

速率较快,总量较大导致 Fe²⁺ 使较多·OH无效利用,见反应(6)^[18].3.5 V 时,由于Ti/SnO₂ 阳极氧化能力相对较差使该电压下的 COD 去除率略小于其它 2 个条件,但显然该电压下获得了更高的电流效率.



3 结论

(1) 铁促双电极氧化反应初始阶段 H₂O₂ 浓度较高而 Fe²⁺ 浓度很低,随反应时间延长 H₂O₂ 浓度迅速下降而 Fe²⁺ 浓度则逐渐升高.反应过程中 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 变化速率与电压密切相关.H₂O₂ 初始浓度一定条件下,阳极通电时间对电流效率影响显著.

(2) 与传统电化学氧化相比,采用组合阳极的铁促双电极氧化由于实现了阳极氧化与电 Fenton 氧化的结合,显著提高了有机物去除效率.在相同电压下,当不外加 H₂O₂ 时,COD 去除率比采用传统电化学氧化提高 11.0% ~ 13.8%,电流效率提高 8.0% ~ 15.0%.

(3) 双电极氧化过程中,外加 H₂O₂ 可有效强化电 Fenton 氧化过程,随着其剂量的增加,丙烯腈废水 COD 和 TOC 去除率显著提高.当外加 H₂O₂ 浓度为 2 200 mg·L⁻¹,电压 4.0V 时,COD 去除率达 74.6%,TOC 去除率达 67.9%.铁促双电极氧化对废水色度也有良好的去除作用,可获得超过 90%的色度去除率.铁促双电极氧化为有机废水的处理提供了一个新的选择.

参考文献:

[1] 芮旻,高乃云,徐斌,等. 水中腐殖酸对高级氧化联用技术去除内分泌干扰物(DMP)的影响[J]. 环境科学,2006, 27(12): 2495-2501.

[2] Akmehtmet B I, Otker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ process[J]. Chemosphere, 2003, 50: 85-95.

[3] Belaid C, Kallel M, Khadhraou M, et al. Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolourization[J]. J Appl Electrochem, 2006, 36: 1175-1182.

[4] Szpyrkowicz L, Kaul S N, Neti R N, et al. Influence on the anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater[J]. Water Res, 2005, 39: 1601-1613.

[5] Deng Y, Englehardt J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment[J]. Waste Manag, 2007, 27(3): 380-388.

[6] Martínez-Huitle C A, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. Chem Soc Rev, 2006, 35: 1324-1340.

[7] Agladze G R, Tsurtsunia G S, Jung B I, *et al.* Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells[J]. J Appl Electrochem, 2007, **37**: 375-383.

[8] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, *et al.* Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection[J]. J Appl Electrochem, 2001, **31**(8): 877-882.

[9] 张乃东,彭永臻,李宁. 阳极氧化与 Fenton 法结合的可行性[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(1): 68-71.

[10] Shen Z M, Yang J, Hu X F, *et al.* Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 1819-1826.

[11] 阎建中,曲久辉,孙志民,等. 热处理对 SnO₂/Ti 电化学催化降解 *p*-苯醌的影响[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 30-34.

[12] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, *et al.* On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment[J]. J Appl Electrochem, 1999, **29**: 147-151.

[13] GBZ/T 160.32-2004, 测定 H₂O₂ 的四氯化钛分光光度法[S].

[14] Rajkumar D, Palanivelu K, Balasubramanian N. Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds[J]. J Environ Eng Sci, 2005, **4**: 1-9.

[15] Houk L L, Johnson S K, Feng J, *et al.* Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte[J]. J Appl Electrochem, 1998, **28**(11): 1167-1177.

[16] Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants[J]. Water Res, 2000, **4**(9): 2601-2604.

[17] 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.

[18] Ignasi S, José A G, Rosa M R, *et al.* Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **72**: 382-394.