赖荣圣,赵钰洁,王国锋,等.纯氧曝气强化电Fenton处理吡虫啉的效果与机理[J].江西农业大学学报,2026,48(4):1250-1259.
Lai R S,Zhao Y J,Wang G F,et al.Enhancement efficiency and mechanism of electro-Fenton process with pure oxygen aeration for imidacloprid treatment[J].Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis,2026,48(4):1250-1259.

纯氧曝气强化电Fenton处理吡虫啉的效果与机理

赖荣圣[1],赵钰洁[1],王国锋[2],高力力[1],段钰佳[1],刘雅彤[1],方汉孙[1,3*],何晋保[1,3*]

(1.江西农业大学 国土资源与环境学院/江西省鄱阳湖流域农业资源与生态重点实验室,江西 南昌 330045;2.江西省生态环境科学研究与规划院,环境污染防治江西省重点实验室,江西 南昌 330039;3.自然资源部大湖流域国土空间生态保护修复工程技术创新中心,江西 南昌 330045)

摘要:【目的】对比纯氧和空气曝气下电Fenton体系矿化吡虫啉的效能,探究纯氧曝气强化电Fenton的机理。【方法】采用环状石墨毡阴极和BDD板阳极构建电Fenton体系,在初始pH为3、Fe^{2+}投加量为0.5 mmol/L、电流密度为1 mA/cm^2(以石墨毡有效面积计)的条件下,分别向反应器中持续通入流量为1.2 L/min的纯氧和空气,分别测定纯氧和空气曝气时电Fenton去除溶液TOC的效果及体系中H_2O_2、各价态铁离子浓度和可生化性(BOD_5/COD比值)变化,并计算体系的矿化电流效率和能耗。【结果】相比于空气曝气,采用纯氧曝气可使电Fenton体系的TOC去除率从57.11%提升至70.45%,矿化电流效率从135.61%提升至173.32%,能耗从39.86 kWh/kg TOC降至31.00 kWh/kg TOC。纯氧曝气显著增强了阴极原位产H_2O_2的能力,H_2O_2的浓度最高可达4.31 mmol/L,为空气曝气条件下的2.12倍;产H_2O_2电流效率最高可达54.78%,为空气曝气条件下的1.37倍。电Fenton体系中的Fe^{2+}/Fe^{3+}比值随着反应逐渐降低,120 min时空气与纯氧曝气条件下分别降至4.35和2.86,纯氧曝气条件下Fe^{2+}/Fe^{3+}比值整体略低。纯氧曝气体系的TOC去除率随铁用量的增加呈现先升后降的趋势,0.1 mmol/L是纯氧曝气体系中羟基自由基生成与淬灭达到最佳平衡的投加量。在对应的最佳铁用量条件下,2种电Fenton体系处理吡虫啉溶液2 h后,空气和纯氧曝气体系出水的BOD_5/COD值分别为0.065、0.234,说明纯氧曝气可更有效地改善溶液的可生化性。【结论】尽管曝纯氧条件下电Fenton体系的Fe^{2+}/Fe^{3+}比值较低,对Fenton反应不利,但曝纯氧条件下H_2O_2浓度的显著提升产生的正向效应占主导地位,因此该体系对TOC去除效果和可生化性改善效果均优于曝空气电Fenton体系。

关键词:电Fenton;高级氧化;纯氧曝气;农药废水;吡虫啉;可生化性
中图分类号:X703.1　　**文献标志码:**A　　**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**
文章编号:1000-2286(2026)04-1250-10
CSTR:32399.14.aauj.2026100

收稿日期:2026-01-18　　**修回日期:**2026-03-01　　**接受日期:**2026-03-06
基金项目:国家自然科学基金项目(52460006、42367062)和江西省自然科学基金项目(20242BAB25148)
Project supported by the National Natural Science Foundation of China(52460006,42367062) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province(20242BAB25148)

作者简介:赖荣圣,硕士生,orcid.org/0009-0002-7879-1941,1291432945@qq.com;*通信作者:方汉孙,教授,博士,主要从事环境化学、自由基化学、计算化学等研究,orcid.org/0000-0001-6208-4236,fanghansun@163.com;何晋保,讲师,博士,主要从事工业废水处理技术研究,orcid.org/0000-0002-8785-7212,jinhe@jxau.edu.cn。

©《江西农业大学学报》编辑部,开放获取CC BY-NC-ND协议

Enhancement efficiency and mechanism of electro-Fenton process with pure oxygen aeration for imidacloprid treatment

Lai Rongsheng[1], Zhao Yujie[1], Wang Guofeng[2], Gao Lili[1], Duan Yujia[1], Liu Yatong[1], Fang Hansun[1,3*], He Jinbao[1,3*]

(1.School of Land Resource and Environment, Key Laboratory of Poyang Lake Watershed Agricultural Resource and Ecology of Jiangxi Province, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2.Jiangxi Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Jiangxi Academy of Eco-Environmental Sciences and Planning, Nanchang 330039, China; 3.Technology Innovation Center for Land Spatial Ecological Protection and Restoration in Great Lakes Basin, MNR, Nanchang 330045, China)

Abstract: [**Objective**] The purpose of this experiment is to compare the efficiency of imidacloprid mineralization by electro-Fenton system under pure oxygen and air aeration respectively, and explore the enhancement mechanism of pure oxygen aeration in the electro-Fenton system. [**Method**] The electro-Fenton system was constructed using a ring-shaped graphite felt cathode and a BDD plate anode. Under the conditions of initial pH of 3, Fe^{2+} dosage of 0.5 mmol/L, and current density of 1 mA/cm^2 (based on the effective area of the graphite felt), pure oxygen and air were continuously bubbled into the reactor at a flow rate of 1.2 L/min. The TOC removal performance of the electro-Fenton process under pure oxygen and air aeration was determined, along with the concentration variations of H_2O_2 and iron ions of various valences, and the biodegradability (BOD_5/COD ratio) of treated solution. The mineralization current efficiency and energy consumption of the system were also calculated. [**Result**] Compared with air aeration, using pure oxygen aeration could increase the TOC removal efficiency of the electro-Fenton system from 57.11% to 70.45%, enhance the mineralization current efficiency from 135.61% to 173.32%, and reduce the energy consumption from 39.86 kWh/kg TOC to 31.00 kWh/kg TOC. Pure oxygen aeration significantly enhanced the cathodic in-situ H_2O_2 production capacity, with the maximum H_2O_2 concentration reaching 4.31 mmol/L, which was 2.12 times that under air aeration during the same period. The maximum current efficiency for H_2O_2 production reached 54.78%, which was 1.37 times that under air aeration during the same period. The Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio in the electro-Fenton system gradually decreased with reaction time, dropping to 4.35 and 2.86 after 120 min under air and pure oxygen aeration, respectively, with the ratio being consistently lower under pure oxygen condition. The TOC removal efficiency of the pure oxygen aeration system exhibited a trend of first increasing and then decreasing with the increase of iron dosage, and 0.1 mmol/L was identified as the optimal dosage achieving the best balance between hydroxyl radical generation and quenching in this system. Under their respective optimal iron dosages, after treating the imidacloprid solution for 2 h, the BOD_5/COD ratios of the effluents from the air and pure oxygen aeration systems were 0.065 and 0.234, respectively, indicating that pure oxygen aeration was more effective to improve the biodegradability of the solution. [**Conclusion**] Although the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio is lower under pure oxygen aeration, which is unfavorable for Fenton reaction, the positive effect brought by the significant increase in H_2O_2 concentration plays a dominant role. Therefore, the pure oxygen aeration electro-Fenton system exhibits superior TOC removal performance and biodegradability improvement compared to the air aeration electro-Fenton system.

Keywords: electro-Fenton; advanced oxidation; pure oxygen aeration; pesticide wastewater; imidacloprid; biodegradability

【研究意义】吡虫啉是由德国拜耳公司研发的第一代新烟碱类杀虫剂,分子式为 $C_9H_{10}ClN_5O_2$,为农业生产活动中常用的农药[1]。其作用机制是通过选择性抑制昆虫神经系统的烟碱型乙酰胆碱受体,导致昆虫中枢神经信号传递受阻,最终麻痹死亡[2]。然而,此类农药的生产废水为典型难处理有机废水,具有污

染物浓度高、毒性大的特性[3-4]。这类废水通常会严重抑制微生物活性，导致生物处理系统驯化周期长、功能菌种稀缺，使得处理效果较差[5]。因此，工程上一般采用高级氧化技术来处理此类废水[6]。Fenton氧化法是一种常用的高级氧化技术[7]。其实质是在酸性环境中，Fe^{2+}催化H_2O_2分解产生具有强氧化性的羟基自由基（HO·），HO·具有无选择性攻击特性，可将复杂的大分子有机物最终矿化为CO_2、H_2O和无机盐[8]。然而，Fenton氧化法的pH值适用范围较窄，还会产生大量铁泥，在一定程度上限制了其工程应用[9]。电Fenton氧化是电化学与传统Fenton法结合的高级氧化技术[10]。在阴极经两电子氧还原可现场产生H_2O_2，避免了H_2O_2运输与储存的安全隐患；同时在阴极Fe^{3+}可被还原为Fe^{2+}，进而可有效地减少Fe^{2+}投加与铁泥的产生量[11]。在电Fenton体系中，阴极产生H_2O_2的浓度对体系的处理效果具有决定性的影响[12]。【前人研究进展】在电Fenton体系中，提高阴极产生H_2O_2浓度的常见途径包括采用三维多孔阴极材料[13]和气体扩散电极[14]等。三维电极凭借其丰富的多级孔道与巨大的比表面积，能大幅增加活性位点数量并强化溶解氧向电极内部的传质过程，从而有效提升H_2O_2的生成能力。Oturan等[15]将大比表面积碳毡阴极用于电-Fenton体系，实现了4-硝基苯酚的高效降解。为进一步增强阴极产生H_2O_2的性能，近年来研究多集中于对三维电极进行表面修饰与结构优化。Zhang等[16]开发了高铁酸钾修饰碳毡阴极，并用于氯霉素的去除。结果表明，反应1 h后，氯霉素的去除效率接近100%，这主要是因为体系中原位生成的H_2O_2得到了高效利用以及嵌入式铁物种与多孔石墨碳结构之间的协同作用。Chen等[17]通过高温前驱体热解的方法在石墨毡表面原位制备了一种含双功能氮硼催化剂的无金属催化剂阴极，可实现H_2O_2的高产率和罗丹明B的高效降解。气体扩散电极通过构建稳定的气-固-液三相界面，直接利用空气中的氧气来产生H_2O_2，有效克服了传统液相传质过程的限制。例如，Gu等[18]通过将O、F共掺杂的碳纳米管与聚四氟乙烯疏水膜修饰石墨毡，构建了一种高性能气体扩散阴极。试验表明，在pH=7、电流密度为20 mA/cm^{2}的条件下反应1 h，H_2O_2质量浓度可达7.74 mmol/L。Wang等[19]以氮掺杂多孔碳和炭黑为原料，制备了一系列卷状碳质气体扩散阴极，探究了氮掺杂多孔碳对H_2O_2生成性能的影响。结果表明，氮掺杂多孔碳的引入显著提升了电极的催化活性与H_2O_2积累量。当阴极由氮掺杂多孔碳与炭黑按质量比40%组成时，在近中性pH条件下，H_2O_2质量浓度最高可达16.08 mmol/L。

【本研究切入点】电Fenton体系一般采用空气曝气，氧气分子在溶液中的传质速率较低，一定程度上限制了阴极产生H_2O_2的能力。采用纯氧曝气可能会提升体系的氧气传质速率，提高阴极产生H_2O_2的效果，但相关研究仍鲜有报道。【拟解决的关键问题】本研究采用纯氧曝气代替空气曝气，拟通过提高阴极的氧气供应，来提升电Fenton反应中H_2O_2的电化学生成效率，拟解决电Fenton体系阴极产生H_2O_2浓度低的问题，进而提高电Fenton处理吡虫啉的效果。

1 材料与方法

1.1 试验试剂与仪器

试验用的七水合硫酸亚铁、过氧化氢（质量分数为30%）、无水硫酸钠、浓硫酸、草酸钛钾、硫酸汞、硫酸银、冰乙酸、乙酸铵、盐酸羟胺和邻菲罗啉等为分析纯，重铬酸钾为优级纯，均购自西陇科学股份有限公司。处理溶液为实验室配制的300 mg/L吡虫啉溶液，初始TOC约为132 mg/L。试验用的氧气纯度为99.999%。

试验的主要仪器有天美FA3204C电子天平、雷磁PHS-3E pH计、海甲卫AT-700增氧泵、MS-3010D可调式直流稳压电源、上海尚仪SN-SPX-80B生化培养箱、美谱达UV-6300分光光度计、SJ-16X多功能快速消解仪和Elementar liqui TOC II分析仪等。

1.2 试验方法

取130 mL的300 mg/L吡虫啉溶液，滴加H_2SO_4或NaOH溶液将pH调至3，加入0.05 mol/L的Na_2SO_4和一定量的$FeSO_4·7H_2O$，搅拌均匀后在内径为5 cm的定制亚克力反应器中进行反应。BDD作为阳极，长10.5 cm，宽2.5 cm，厚0.75 mm，购自新锋科技公司。石墨毡作为阴极，长10.5 cm，宽5 cm，厚10 mm，购自台湾碳能公司。BDD放置在反应器中央，采用石英卡板固定，石墨毡紧贴反应器壁环绕放置。通过直流电源向体系提供的电流密度为1 mA/cm^2（以石墨毡有效面积计）。向反应器内曝高纯氧气，气体流量为1.2 L/min，试验装置见图1。对比试验采用空气泵曝气。在规定的时间节点，取一定量的溶液过0.22 μm

水相滤头,测定各指标。每种试验条件设置3次重复。

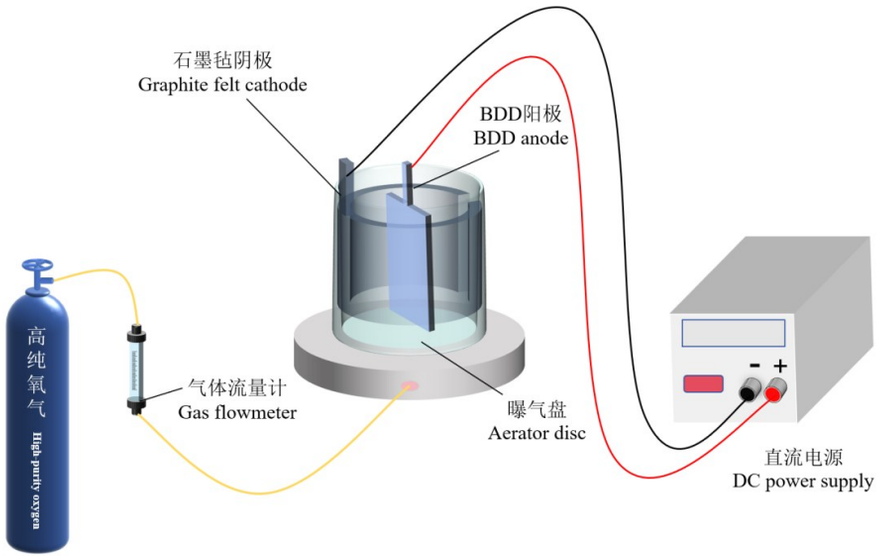


图 1　纯氧曝气电 Fenton 装置

Fig.1　Schematic diagram of electro-Fenton setup with pure oxygen aeration

1.3　分析方法

本试验采用邻菲罗啉分光光度法在510 nm特征吸收波长处测定亚铁离子和总铁离子浓度,三价铁离子浓度为两者之差。采用草酸钛钾法在400 nm特征吸收处测定溶液中H_2O_2浓度。采用快速消解分光光度法检测样品中COD浓度。采用稀释与接种法测定BOD_5,溶液的可生化性能通过BOD_5与COD的比值来表征。使用德国Elementar元素公司的总有机碳分析仪(liquid TOC II)检测样品中TOC浓度。产H_2O_2电流效率(CE)、矿化电流效率(MCE)及能耗(EC)分别按式(1)、式(2)、式(3)计算:

$$CE = \frac{n_1 F C_{H_2O_2} V_S}{\int_0^t I\mathrm{d}t} \times 100\% \tag{1}$$

$$MCE = \frac{(\Delta TOC)_t n_2 F V_S}{4.32 \times 10^7 m I t_2} \times 100 \tag{2}$$

$$EC = \frac{E_{cell} I t_2}{(\Delta TOC)_t V_S} \tag{3}$$

式中,n_1为电化学反应转移的电子数目,本反应中n_1=2,个;F为法拉第常数,96 487 C/mol;$C_{H_2O_2}$为电化学反应过程中产生的H_2O_2浓度,mol/L;V_s为电解质体积,L;I为电流,A;t为反应时间,s;$(\Delta TOC)_t$为电解前和电解结束后TOC值之差,mg/L;n_2为有机污染物矿化过程中交换的电子数量,本反应中n_2=66,个;m为有机物结构中的碳原子数,本反应中m=9,个;t_2为电解时间,h;4.32×10^7是转换系数(3 600 s/h×12 000 mg C/mol),E_{cell}为电解装置使用的电压,V。

2　结果与分析

2.1　纯氧曝气对吡虫啉去除的强化效果

本试验分别对比了在不加或加0.5 mmol/L Fe^{2+}情况下,纯氧和空气曝气电Fenton体系降解吡虫啉效果(图2)。由图2a可知,无论是否加0.5 mmol/L Fe^{2+},纯氧曝气体系的TOC去除率均高于空气曝气体系。这可能是由于纯氧曝气为阴极提供了更充足的溶解氧,促进了H_2O_2的电化学生成[式(4)],提高了体系的氧化能力[20-21]。在添加0.5 mmol/L Fe^{2+}的情况下,空气曝气体系反应120 min的TOC去除率为57.11%,而纯氧曝气体系达到70.45%。在相同曝气条件下,添加0.5 mmol/L Fe^{2+}体系的TOC去除率均高于不加Fe^{2+}的体系,这主要归因于Fe^{2+}的加入引发了经典Fenton反应,能有效催化H_2O_2产生更多HO·[式(5)][22]。由图2b和图2c可知,无论是否加0.5 mmol/L Fe^{2+},采用纯氧曝气的体系均可获得更高的矿化电流效率和更

低的能耗。在添加0.5 mmol/L Fe^{2+}条件下，空气曝气体系反应120 min的矿化电流效率为135.61%，能耗为39.86 kWh/kg TOC，而纯氧曝气体系对应的矿化电流效率达到173.32%，能耗为31.00 kWh/kg TOC。可见，纯氧曝气可以提高电Fenton体系的处理效能，降低体系的电能消耗量。

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^- \quad (5)$$

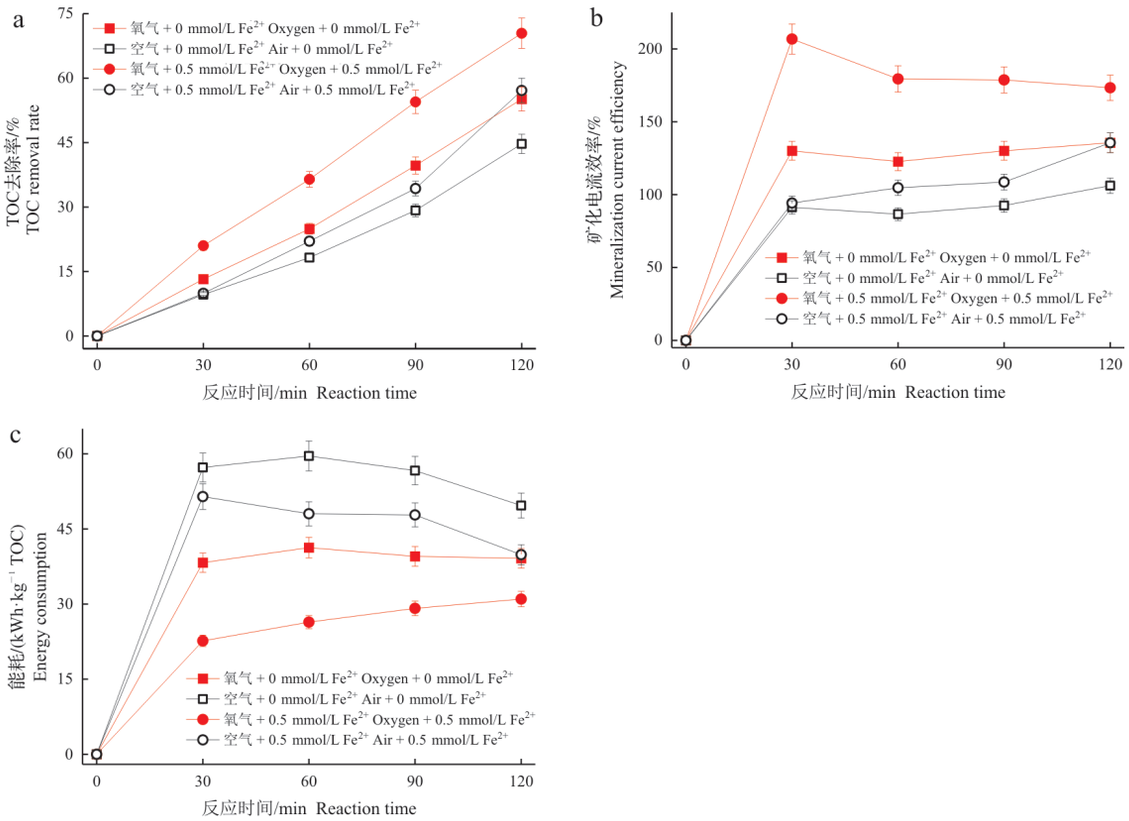


图2 不同曝气电Fenton体系的TOC去除率(a)、矿化电流效率(b)和能耗(c)

Fig.2 TOC removal rate(a), mineralization current efficiency(b), and energy consumption (c)of different aeration-assisted electro-Fenton systems

2.2 纯氧曝气对H_2O_2产量的提升效果

为了考察纯氧曝气对H_2O_2产量的提升效果，将吡虫啉溶液替换为超纯水，以排除吡虫啉对H_2O_2测定的干扰。在不加Fe^{2+}的情况下分别采用空气和纯氧曝气，在反应0，30，60，90，120 min时取溶液测H_2O_2浓度，并计算产H_2O_2电流效率(图3)。由图3a可知，在曝空气的条件下，H_2O_2浓度在30 min之后便趋近稳定，产生和分解H_2O_2的速率基本相等，最后维持在2.04 mmol/L。而在曝纯氧的条件下，H_2O_2浓度在120 min内一直呈现上升趋势，说明H_2O_2的产生速率大于H_2O_2的分解速率，H_2O_2不断在累积，在120 min时达到4.31 mmol/L，为空气曝气条件下的2.12倍。由图3b可知，在2种曝气条件下，产H_2O_2电流效率均随时间逐渐降低，主要是当产生的H_2O_2浓度增加，其通过阴极[式(6)]和阳极[式(7)]分解及自身分解[式(7)]的速率也增加，进而电流效率降低[14,23]。相比空气曝气，在纯氧曝气条件下产生H_2O_2的电流效率更高，说明纯氧曝气可有效提升阴极附近的两电子氧还原反应。高浓度的氧气供应不仅直接提升了O_2传质速率，提高H_2O_2产生效率，同时还可通过占据更多阴极表面活性位点、竞争电子等途径抑制阴极的析氢副反应[式(8)][24]。

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (6)$$

$$H_2O_2 - e^- \rightarrow HO_2\cdot + H^+ (7) 2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (7)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (8)$$

2.3 铁离子变化情况

为了研究曝气条件对铁循环的影响，在研究电Fenton体系的同时，设置了不加电流、投加4.31 mmol/L

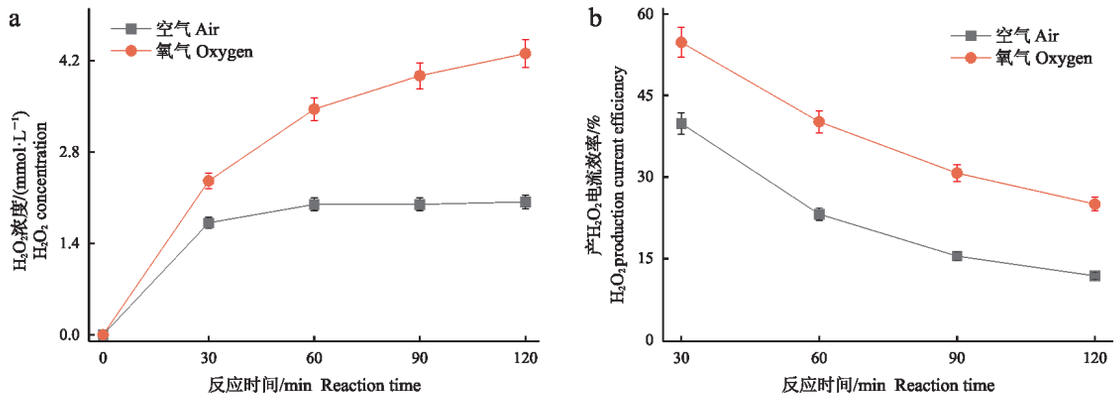


图 3　不同曝气电 Fenton 体系的 H_2O_2 浓度(a)和产 H_2O_2 电流效率(b)

Fig.3　H_2O_2 concentration(a)and H_2O_2 production current efficiency(b)of different aeration-assisted electro-Fenton systems

H_2O_2 和 0.5 mmol/L Fe^{2+} 的 Fenton 体系作为对照试验。图 4a 与图 4b 展示了 Fenton 体系分别在空气与纯氧曝气条件下的铁离子浓度的变化。可知,在 2 种体系中,反应开始的 5 min 内 Fe^{2+} 迅速被氧化,在空气与纯氧曝气条件下分别降至 0.048 mmol/L 和 0.050 mmol/L,并在后续反应过程中基本保持稳定;相应地,Fe^{3+} 浓度则分别快速上升至 0.444 mmol/L 和 0.428 mmol/L。测定出来的总铁离子含量略有波动,可能是因为反应过程中部分铁形成了络合物在取样时被过滤掉[25]。反应启动 5 min 后,2 种曝气条件中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值均持续维持在 0.12 左右,表明铁循环在短时间内达到动态平衡。整体而言,纯氧曝气条件下 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值略低,可能是因为高浓度的氧气将部分 Fe^{2+} 直接氧化为 Fe^{3+}[式(9)]。试验结果显示,纯氧曝气条件下的 TOC 去除率为 4.39%,低于空气曝气条件下的 9.39%。可见,对于 Fenton 反应而言,在纯氧曝气条件下更多的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+},降低了 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应的效果,最终导致曝纯氧体系比曝空气体系的处理能力更差。

图 4c 与图 4d 展示了外加 0.5 mmol/L Fe^{2+} 的电 Fenton 体系分别在空气与纯氧曝气条件下的铁离子浓度变化。在通电条件下,2 种曝气条件下的铁离子形态转化趋势与 Fenton 体系存在明显差异,Fe^{2+} 整体呈现缓慢下降的趋势。在 120 min 时,在空气与纯氧曝气条件下,Fe^{2+} 浓度分别为 0.363 mmol/L 和 0.352 mmol/L,后者数值略低,可能是因为氧气直接氧化了部分 Fe^{2+};相应地,Fe^{3+} 则呈缓慢上升趋势,在 120 min 时分别为 0.083 mmol/L 和 0.123 mmol/L。体系中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值随着反应进行逐渐降低,120 min 时空气与纯氧曝气条件下分别降至 4.35 和 2.86,纯氧曝气条件下略低。反应过程中电 Fenton 体系的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值远高于 Fenton 体系,其原因可能是阴极持续提供的电子促进了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化[式(10)][26]。阴极的铁还原过程维持了更持久、稳定的铁循环,进而提高了 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 HO·的效果。

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (9)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (10)$$

2.4　Fe^{2+} 用量的影响

为探究纯氧曝气体系的最佳铁用量,分别设置 0,0.03,0.05,0.07,0.10,0.25,0.50,0.75,1.00 mmol/L 的 Fe^{2+} 用量梯度试验,结果如图 5 所示。TOC 去除率采用 Asym2Sig 模型取得了较好的拟合效果,拟合方程为 y=58.701+23.037×[1/(1+$e^{-(x-0.037)/0.006}$)]×[1−1/(1+$e^{-(x-0.255)/0.452}$)],拟合系数 R^2=0.968。能耗呈现先降低后升高的趋势,采用 Shah 模型有较好的拟合效果,拟合方程为 y=30.23+4.899x+8.773×0.000 001 23^x,拟合系数 R^2=0.886。当 Fe^{2+} 用量为 0.1 mmol/L 时,体系达到了最佳处理效果,此时 TOC 去除率最高,达到 73.13%,矿化电流效率达 165.22%,能耗为 33.21 kWh/kg TOC。TOC 去除率随铁用量呈现先上升后下降的趋势,主要是因为当 Fe^{2+} 浓度较低时,增加 Fe^{2+} 可以强化 Fenton 反应,促进更多 HO·生成,提升体系氧化效率。但是当 Fe^{2+} 浓度过高时,Fe^{2+} 会与目标污染物竞争 HO·[式(11)],导致 HO·无效淬灭,反而会降低 TOC 去除率[27]。因此,0.10 mmol/L 可视为本体系中 HO·生成与淬灭达到最佳平衡的投加量。

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (11)$$

2.5　可生化性能

根据本研究的前期试验结果,在曝纯氧或者空气的电 Fenton 体系中,0.1 mmol/L 或 0.5 mmol/L Fe^{2+} 分

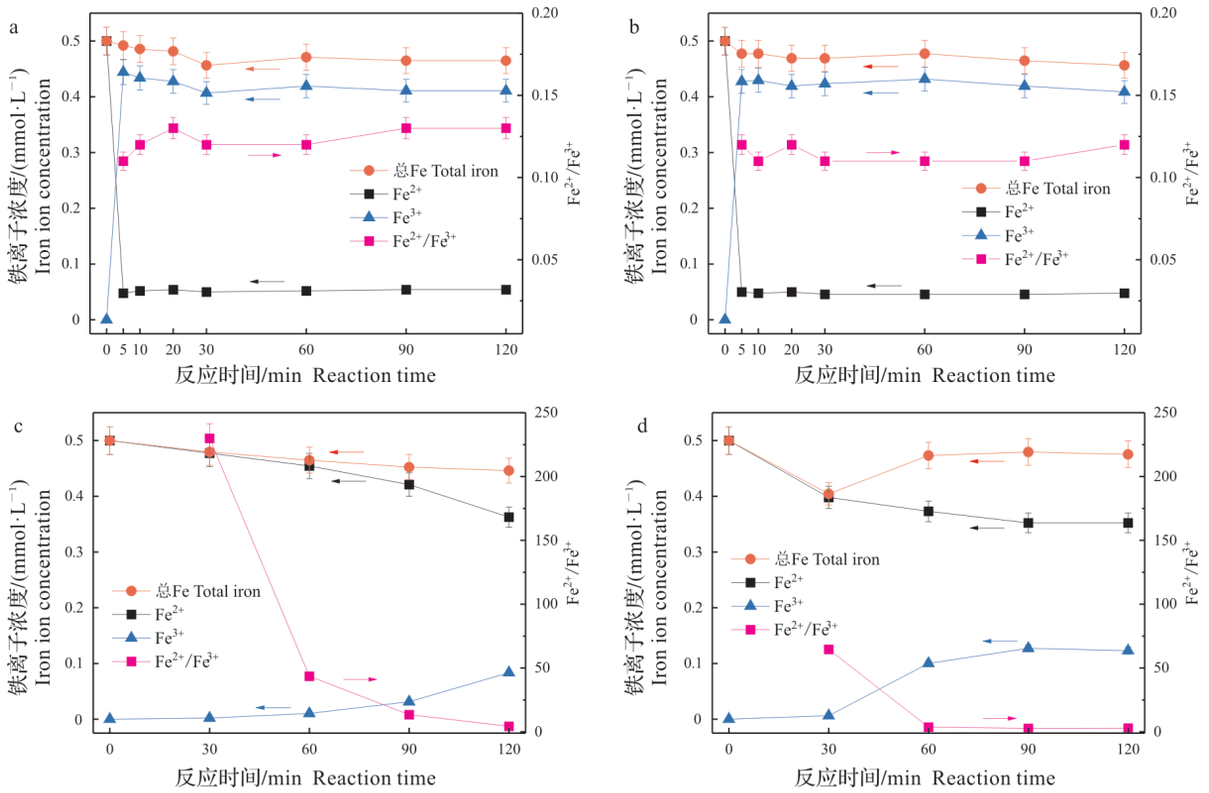


图4 Fenton体系曝空气(a)、曝纯氧(b)及电Fenton体系曝空气(c)、曝纯氧(d)的铁离子变化情况

Fig.4 Variation in iron species under the Fenton system aerated with air(a)and oxygen(b), and electro-Fenton system aerated with air(c)and oxygen(d)

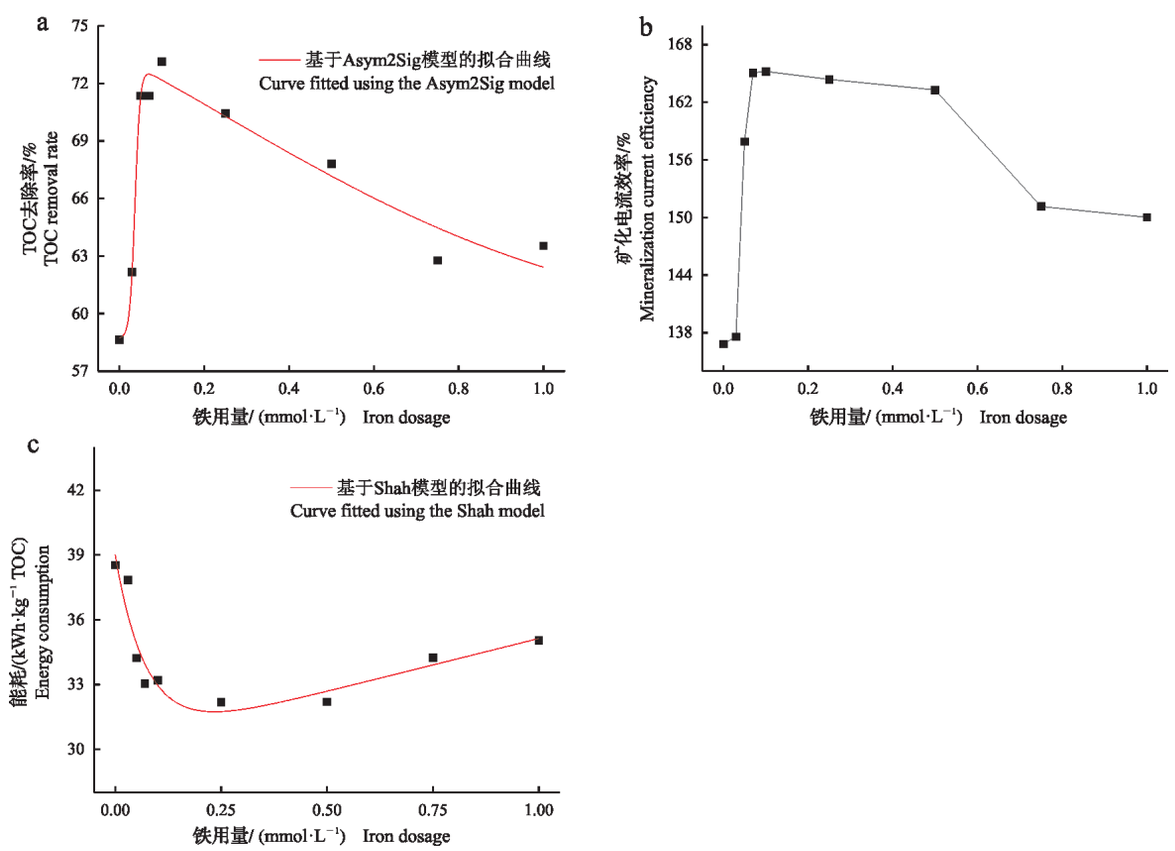


图5 纯氧电Fenton体系中Fe^{2+}用量对TOC去除率(a)、矿化电流效率(b)和能耗(c)的影响

Fig.5 Effect of Fe^{2+} dosage on TOC removal rate(a), mineralization current efficiency(b), and energy consumption(c)in pure oxygen-assisted electro-Fenton system

别为对应曝气条件下的最佳铁用量。在对应的最佳铁用量的条件下,2 种体系处理吡虫啉溶液 2 h 后的水质状况如表 1 所示。其中溶液的可生化性用 BOD_5/COD 指标进行评估,一般认为该比值大于 0.3 时可生化性较好。原液的可生化性极低,BOD_5/COD 仅为 0.004,属于难生物处理溶液。经曝空气电 Fenton 处理后,溶液的 BOD_5/COD 值升至 0.065。而经曝纯氧电 Fenton 处理后,该值提高至 0.234,虽未达到 0.3 的可生化性标准,但已经显著优于曝空气条件。这表明曝纯氧的电 Fenton 具有更强的将吡虫啉矿化为可生物降解中间产物的能力,有利于工程上采用生物方法进一步处理。此外,COD 去除率在曝纯氧电 Fenton 条件下达 88.44%,显著高于曝空气电 Fenton 条件下的 69.27%,再次证明了该体系具有更强的氧化污染物能力。

表 1　溶液的可生化性能

Tab.1　Biodegradability of the solution

样品 Sample	$BOD_5/(mg\cdot L^{-1})$	$COD/(mg\cdot L^{-1})$	COD 去除率/% COD removal rate	BOD_5/COD
原液 Original solution	0.889	219.07	—	0.004
空气电 Fenton 处理后溶液 Solution treated by air electro-Fenton process	4.385	67.31	69.27	0.065
纯氧电 Fenton 处理后溶液 Solution treated by pure oxygen electro-Fenton process	5.925	25.33	88.44	0.234

3　结　论

采用环状石墨毡与 BDD 电极,在 pH=3、Fe^{2+} 投加量 0.5 mmol/L 条件下,与空气曝气相比,纯氧曝气电 Fenton 可将体系 TOC 去除率由 57.11% 提升至 70.45%,矿化电流效率从 135.61% 提升至 173.32%。同时,纯氧曝气有效提升了电 Fenton 体系出水的可生化性。

纯氧曝气提高了阴极 H_2O_2 产量,峰值浓度达空气曝气条件下的 2.12 倍。尽管体系中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值偏低,不利于 Fenton 反应,但 H_2O_2 产量的大幅提升有效弥补了这一不足,从而使纯氧曝气电 Fenton 体系展现出更优的处理效果。

致谢:江西省研究生创新专项资金项目(YC2025-S446)同时对本研究给予了资助,谨致谢意!

参考文献 References:

[1] Ma Y, Zhai S, Mao S Y, et al.Co-metabolic transformation of the neonicotinoid insecticide imidacloprid by the new soil isolate *Pseudoxanthomonas* indica CGMCC 6648[J].Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2014, 49(9): 661-670.

[2] Thany S H.Molecular mechanism of action of neonicotinoid insecticides[J].International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(6): 5484.

[3] 李静.零价铁类 Fenton-固定化微生物工艺处理农药废水的研究与应用[D].兰州:兰州大学,2023:1-2.
Li J.Study and application of zero valent iron Fenton like-immobilized microorganism process in the treatment of pesticide wastewater[D].Lanzhou: Lanzhou University, 2023: 1-2.

[4] Lin S W, Lu Y B, Ye B, et al.Pesticide wastewater treatment using the combination of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell and Fenton process[J].Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, 14(1): 12.

[5] Akinapally S, Dheeravath B, Panga K K, et al.Treatment of pesticide intermediate industrial wastewater using hybrid methodologies[J].Applied Water Science, 2021, 11(3): 56.

[6] 冯雪梅,卫新来,陈俊,等.高级氧化技术在废水处理中的应用进展[J].应用化工,2020,49(4):993-996.
Feng X M, Wei X L, Chen J, et al.Progress in the application of advanced oxidation technology in wastewater treatment[J].Applied Chemical Industry, 2020, 49(4): 993-996.

[7] 曾丹林,刘胜兰,张崎,等.Fenton 及其联合法处理有机废水的研究进展[J].工业水处理,2015,35(4):14-17.

Zeng D L, Liu S L, Zhang Q, et al.Research progress in the treatment of organic wastewater by Fenton and its combined processes[J].Industrial Water Treatment, 2015, 35(4): 14-17.

[8] 刘正江, 张前程, 马惠言, 等. 杭锦 2#土的光谱特征及非均相 Fenton 反应机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(11): 3512-3517.
Liu Z J, Zhang Q C, Ma H Y, et al.Spectral characteristics of Hangjin 2# clay and its mechanism in heterogeneous Fenton reaction[J].Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(11): 3512-3517.

[9] 王锐, 刘宪华, 王勇, 等. Fenton 氧化处理难降解有机废水研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(5): 58-66.
Wang R, Liu X H, Wang Y, et al.Research progress of Fenton oxidation treatment refractory organic wastewater[J].Industrial Water Treatment, 2022, 42(5): 58-66.

[10] 赵庆良, 黄慧彬, 丁晶, 等. 电 Fenton 技术的研究现状及应用进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(2): 6-11.
Zhao Q L, Huang H B, Ding J, et al.Research status of electro-Fenton technology and its application progress[J].Industrial Water Treatment, 2018, 38(2): 6-11.

[11] Wang C, Liu Y B, Zhou T, et al.Efficient decomposition of sulfamethoxazole in a novel neutral fered-Fenton like/oxalate system based on effective heterogeneous-homogeneous iron cycle[J].Chinese Chemical Letters, 2019, 30(12): 2231-2235.

[12] Liu X C, Yang D X, Zhou Y Y, et al.Electrocatalytic properties of N-doped graphite felt in electro-Fenton process and degradation mechanism of levofloxacin[J].Chemosphere, 2017, 182: 306-315.

[13] Chen W, Yang X L, Huang J F, et al.Iron oxide containing graphene/carbon nanotube based carbon aerogel as an efficient E-Fenton cathode for the degradation of methyl blue[J].Electrochimica Acta, 2016, 200: 75-83.

[14] 邱珊, 曹玉林, 俞涤非, 等. 电-Fenton 技术中 H_2O_2 积累强化的研究现状及展望[J]. 环境科学学报, 2020, 40(10): 3506-3525.
Qiu S, Cao Y L, Yu D F, et al.A state-of-the-art review of H_2O_2 accumulation in the electro-Fenton process and its application[J].Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(10): 3506-3525.

[15] Oturan M A, Peiroten J, Chartrin P, et al.Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method[J].Environmental Science & Technology, 2000, 34(16): 3474-3479.

[16] Zhang J, Wang D, Zhao F, et al.Ferrate modified carbon felt as excellent heterogeneous electro-Fenton cathode for chloramphenicol degradation[J].Water Research, 2022, 227: 119324.

[17] Chen X, Wang L D, Jin J J, et al.Bifunctional boron-nitrogen-containing graphite felt cathode for highly efficient treatment on dye wastewater depending on the metal-free electro-Fenton process[J].Separation and Purification Technology, 2024, 347: 127600.

[18] Gu Y Y, Fu H J, Huang Z W, et al.O/F co-doped CNTs promoted graphite felt gas diffusion cathode for highly efficient and durable H_2O_2 evolution without aeration[J].Journal of Cleaner Production, 2022, 341: 130799.

[19] Wang S, Ma H.Co-catalysis of metal sulfides accelerating Fe^{2+}/Fe^{3+} cycling for the removal of tetracycline in heterogeneous electro-Fenton using a novel rolled NPC/CB cathodes[J].Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119200.

[20] Zhi K D, Yang C, Zheng Y, et al.Enhanced electro-Fenton degradation of ciprofloxacin by membrane aeration[J].Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(23): 8141-8148.

[21] Tong Y J, Tan L J, Jiang S H, et al.Ceramic membrane aeration aims to improve the efficiency of converting oxygen into dissolved oxygen in electro-Fenton systems: experiments, simulations, and applications[J].Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(29): 11527-11535.

[22] 张全碧, 羊依金, 郭旭晶. 芬顿氧化法对利福平制药废水中溶解性有机物的催化降解[J]. 化工学报, 2023, 74(5): 2217-2227.
Zhang Q B, Yang Y J, Guo X J.Catalytic degradation of dissolved organic matter in rifampicin pharmaceutical wastewater by Fenton oxidation process[J].CIESC Journal, 2023, 74(5): 2217-2227.

[23] 崔欣欣, 林志荣, 王会姣, 等. 基于穿透电极的 Electro-peroxone 技术降解布洛芬[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1619-1626.
Cui X X, Lin Z R, Wang H J, et al.Effective degradation of ibuprofen by flow-through electro-peroxone process[J].China Environmental Science, 2019, 39(4): 1619-1626.

[24] Shao S, Wang Z, Wang X, et al.Efficient formaldehyde degradation in electro-Fenton systems: modulating HER/ORR competition on carbon cathodes via hydrophobic modification[J].Langmuir, 2025, 41(36): 24461-24473.

[25] 赖发英,廖昕鹏,王国锋,等.Fenton法降解吡虫啉与纯Fenton反应过程的对比研究[J].水处理技术,2022,48(10):43-47.
Lai F Y,Liao X P,Wang G F,et al.Comparative study of the Fenton process with imidacloprid and pure water[J].Technology of Water Treatment,2022,48(10):43-47.

[26] Chen Y,Wang A M,Zhang Y Y,et al.electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin(CIP):formation of Fe^{3+}-CIP chelate and its effect on catalytic behavior of Fe^{2+}/Fe^{3+} and CIP mineralization[J].Electrochimica Acta,2017,256:185-195.

[27] Colades J I,De Luna M D G,Sumalinog D A G,et al.Application of mathematical modeling and electrochemical iron dosing strategies to improve the treatment performance of the electro-Fenton process[J].Journal of Cleaner Production,2018,181:437-448.

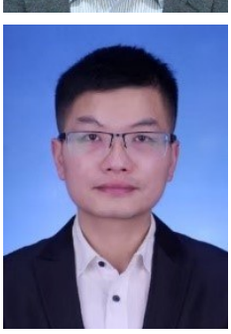
(责任编辑:刘俊峰)



第一作者简介:赖荣圣,硕士生。2019年至2023年在江西农业大学完成本科学业。2025年起在该校攻读硕士学位,主要研究方向为高级氧化水处理技术。读研期间获江西农业大学二等奖学金。



通信作者简介:何晋保,讲师,博士。现任职于江西农业大学,入选江西农业大学第十二批特殊人才(“未来之星”)。主要从事工业废水处理技术研究,如Fenton氧化、电化学氧化、光催化氧化、臭氧氧化等技术。以第一或通讯作者在SCI期刊上发表文章9篇、在中文期刊上发表文章8篇。具有排名第一的发明专利1项。主持国家自然科学基金1项、省级科研项目2项。



通信作者简介:方汉孙,教授,博士。现任职于江西农业大学,入选江西省人才项目“青年井冈学者”(2021年)。主要从事环境化学、自由基化学、计算化学等方向研究。以第一或通讯作者在SCI期刊上发表文章20余篇。具有排名第一的发明专利3项。主持国家自然科学基金2项、省级科研项目2项。