

# 生物电 Fenton 氧化法去除水体中雌二醇的研究

曾亚琼 王斌伟 李杰 许楠<sup>†</sup>

北京大学深圳研究生院环境与能源学院重金属污染控制与资源化重点实验室, 深圳 518055;

<sup>†</sup> 通信作者, E-mail: xunan@pkusz.edu.cn

**摘要** 应用生物电 Fenton 系统去除水体中痕量有机微污染物雌激素, 以 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF (无催化碳毡电极) 为阴极, 研究该系统对雌二醇(E2)的去除效果, 并对该系统外电阻、电极含铁量、曝气量和阴极液 pH 值 4 个影响因素进行优化。研究表明, 化学氧化是该体系去除 E2 的主要途径; 外电阻是影响生物电 Fenton 系统去除 E2 的主要因素, 当外阻和内阻相等( $R_{\text{ex}} = R_{\text{in}} = 150 \Omega$ )时, 体系中 E2 去除效果最好, 去除率可以达到 90% 以上。

**关键词** 生物电 Fenton; 雌二醇; 氧化; 外电阻

**中图分类号** X131

## Removal of 17 $\beta$ -estradiol in a Bio-electro-Fenton System

ZENG Yaqiong, WANG Binwei, LI Jie, XU Nan<sup>†</sup>

Key Laboratory for Heavy Metal Pollution Control and Reutilization, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055; <sup>†</sup> Corresponding author, E-mail: xunan@pkusz.edu.cn

**Abstract** Bio-electro-Fenton (BEF) system is an emerging advanced oxidation process, which can not only generate electricity and degrade organic substrates via bio-oxidation on the anode, but also remove bio-refractory pollutants via Fenton's reaction on the cathode. The bio-electro-Fenton system was applied to the removal of trace estrogens, and both the removal efficiency and the optimization of performance were investigated in the bio-electro-chemical system equipped with the Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/non-catalyzed carbon felt (NCF) degradation mechanism, including external resistance, the cathode iron content, aeration rate and catholyte pH. It was found that chemical oxidation was the main pathway for E2 removal, and external resistance was the most significant factor influencing E2 removal rate, and the E2 removal was maximized when the external resistance was close to the internal one. The systems with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF cathode showed a high E2 removal performance under the optimized conditions, mostly over 90%.

**Key words** Bio-electron-Fenton; 17 $\beta$ -estradiol; oxidation; external resistance

环境雌激素(environmental estrogens)是内分泌干扰效应最强的一类物质, 进入机体后干扰机体内内分泌物质的合成、释放、运转、代谢、结合等过程, 激活或抑制内分泌系统的功能, 或者通过改变神经<sup>[1]</sup>、免疫<sup>[2]</sup>和内分泌系统的正常调控功能, 从而破坏机体的稳定性和调控功能<sup>[3]</sup>。环境中的雌激素主要来源于人和动物新陈代谢产生的排泄物(如尿液和粪便), 排泄物随废水经过污水处理厂处理

后, 未被降解的雌激素进入自然水体中。雌二醇(17 $\beta$ -estradiol, E2)作为动物和人体分泌的雌激素之一, 因其较强的雌激素活性而备受关注<sup>[4-6]</sup>。

Logan 等<sup>[7]</sup>以市政和工业废水为底物, 用厌氧污泥接种, 构建新型的生物电化学系统——微生物燃料电池, 实现同步处理废水和生物发电。生物电化学系统不仅可以用于低成本降解高浓度生物可降解有机物(如生活污水<sup>[8]</sup>、动物养殖废水<sup>[9]</sup>等), 还可

以利用阴极还原反应还原某些金属(如  $\text{Cu}^{[10]}$  和  $\text{Ag}^{[11]}$ 等)。生物电 Fenton 是利用生物电化学系统  $\text{O}_2$  在阴极接收阳极产生的电子生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 与外加的  $\text{Fe}^{2+}$  构成 Fenton 试剂, 是生物电化学与电 Fenton 系统的结合体。这一体系将生物电化学系统产生的电能应用于电 Fenton 系统中, 改善了电 Fenton 需要输入大量外电压的缺点。

Feng 等<sup>[12]</sup>用 PPy/AQDS 导电膜修饰 MFC 电极, 加入  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 在中性条件下降解偶氮染料。Zhuang 等<sup>[13]</sup>提出用  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon felt}$  (CF) 复合材料作为阴极, 其中  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  可作为 Fenton 铁试剂, 氧气在碳毡(carbon felt)表面得到电子, 产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 在该系统中, 12 小时后 RhB 的降解率达 95%, TOC 去除率达 90%。

目前, 利用生物电 Fenton 氧化法去除水体中常规难降解有机废水的研究较多<sup>[12-14]</sup>, 而采用生物电 Fenton 氧化去除痕量有机污染物的研究较少。本文利用以  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  为阴极的生物电 Fenton (BEF)系统去除痕量 E2, 研究吸附作用和化学氧化作用对 E2 去除的贡献, 并对该 BEF 系统去除 E2 的影响因素进行优化, 为开发含痕量雌激素的污水处理厂出水的深度处理技术提供实验依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验试剂

实验中使用的 E2 标准品和内标物(E2-d2)(纯度 99%以上)、所有有机试剂(甲醇、正己烷, HPLC 级)以及衍生化试剂(含 1%三甲基氯硅烷(trimethylchlorosilane, TMCS)的 N,O-双(三甲基硅烷基)乙酰胺(N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamide, BSTFA)全部购自美国 Sigma-Aldrich 公司。其他化学试剂为分析纯, 购自天津大茂化学制品有限公司。

以甲醇为溶剂, 分别配制 0.4 mg/mL 的 E2 储备液和 2 ng/ $\mu\text{L}$  的内标液, 并保存在  $-20^\circ\text{C}$  冰箱中

备用。实验中所有水溶液均使用超纯水(18 M $\Omega$ , Millipore, USA)配制。

### 1.2 电极的制作

电极制作方法参考文献[13]。

无催化碳毡电极(NCF)的制作: 将两片用钛丝连接的碳毡(4.5 cm  $\times$  3.5 cm  $\times$  0.3 cm)电极置于 4 mol/L 的 HCl 溶液中, 浸泡 24 小时后, 取出清洗。将上述过程重复 4 次, 以去除碳毡表面的杂质。

$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  复合电极制作: 为考察电极铁含量对 BEF 系统去除效率的影响, 制作了具有不同铁含量的  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  复合电极, 见表 1。以  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-D}$  电极为例, 称取 0.2703 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2.25 g  $\text{NaBH}_4$ , 分别溶于 500 mL 和 200 mL 的去离子水中, 取 100 mL  $\text{Fe}^{3+}$  溶液, 逐滴加入 40 mL  $\text{NaBH}_4$  溶液, 使 Fe 还原并吸附在碳毡电极上, 制得  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-D}$ 。

### 1.3 生物电 Fenton 系统的构建与运行

本实验中用聚甲基丙烯酸甲酯有机玻璃制成双室生物电化学系统反应器, 阳极室和阴极室的体积均为 75 mL (5.5 cm  $\times$  5.5 cm  $\times$  3.0 cm), 两室之间用质子交换膜(3.0 cm  $\times$  3.0 cm)分离。阳极电极为石墨碳毡(4.5 cm  $\times$  4.5 cm  $\times$  0.3 cm)。两片由钛丝串连的  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  复合电极作为阴极。阳极室以厌氧污泥(深圳红树林滩涂底泥)为接种物, 葡萄糖为碳源, 阳极培养液组成为:  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (1.0 g/L),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.31 g/L),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (6.63 g/L),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3.67 g/L)和  $\text{KCl}$  (0.13 g/L)。阴极液为含有 120  $\mu\text{g/L}$  E2 的 0.1 mol/L  $\text{NaCl}$  溶液, 并用 1.0 mol/L  $\text{HCl}$  调节溶液的 pH 保持在 3.0 左右<sup>[15]</sup>。持续用流速为 100 mL/min 的气泵曝气, 以使阴极内氧气充足。实验中, 每隔一段时间从阴极室取出 1 mL 样品, 并用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)测定 E2 浓度。每组实验均在  $30^\circ\text{C}$  下进行, 并设定 3 个平行样。实验结束后, 为测定阴极上 E2 的吸附

表 1 不同铁含量阴极试剂配比  
Table 1 Cathodes with different iron content

阴极	$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{NaBH}_4)/\text{g}$	电极含铁量/mg
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-A}$	0.0154	0.0308	0.73 $\pm$ 0.012
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-B}$	0.0332	0.0664	1.54 $\pm$ 0.056
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-C}$	0.0676	0.1352	2.44 $\pm$ 0.025
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-D}$	0.2703	2.2500	5.15 $\pm$ 0.042

量,将阴极取出,冷冻干燥 24 小时,再将干燥后的电极用 50 mL 二氯甲烷超声萃取 30 分钟,最后取 1 mL 样品前处理,GC-MS 检测。

## 1.4 产电性能分析

当输出电压达到周期稳定最大值时,通过稳态放电实验测定极化曲线。利用直流变阻箱将外电阻从 99999  $\Omega$  逐渐降低,直至 5  $\Omega$ ,再增加至 99999  $\Omega$ ,每个电阻重复测两次,记录每个稳定的电压值。由计算出的电流得到相应的面积功率密度。功率密度最大时,即电池内阻与外接电阻相等时,可得到电池内阻。

## 1.5 化学分析

### 1.5.1 溶液中过氧化氢与总 Fe 浓度的检测

采用碘量法测定溶液中过氧化氢的浓度<sup>[16]</sup>,邻菲罗啉分光光度法测定溶液中的总铁浓度。

### 1.5.2 样品中 E2 的检测

分离检测水样中 E2 前,需对水样进行液液萃取、氮吹、衍生化的前处理操作。首先在每个样品(1 mL)中加入 40  $\mu$ L 2 ng/ $\mu$ L 的 E2-d2 内标液并摇匀,用 3 mL 的正己烷萃取两次,在 40 $^{\circ}$ C 下用缓和的氮气流将萃取液中溶剂吹干,向吹干后的残留物中加入 50  $\mu$ L 的衍生剂(BSTFA +1% TMCS)和 50  $\mu$ L 的吡啶溶液,用封口膜密封,放置于 70 $^{\circ}$ C 的水浴中衍生化反应 1 小时,待混合溶液冷却至室温,转移至 GC 进样瓶中,等待 GC-MS 检测。

采用 GC-MS (Agilent GC 7890A/MS 5975C)对 E2 进行分离和检测。气相色谱柱选用 DB-5MS 毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m),载气为氦气,流速设定为 1 mL/min。采用梯度升温程序:初始温度为 100 $^{\circ}$ C,在此温度下停留 1 min;然后以 25 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C,不停留;再以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 260 $^{\circ}$ C,不停留;最后以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 300 $^{\circ}$ C,停留 1 min,总运行时间为 17 min。进样口、离子源和传输线温度分别设定为 280 $^{\circ}$ C, 280 $^{\circ}$ C 和 250 $^{\circ}$ C。在不分流模式(splitless)下运行,进样体积为 1.0  $\mu$ L。MS 以 EI 源为电离源,电子轰击能量为 70 eV。在选择离子检测模式(SIM)下进行定量。该方法检测 E2 的回收率和检出限分别为(89.4  $\pm$  2.5)%和 0.6 ng/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物电 Fenton 系统的产电性能

图 1 是以 NCF 和 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 为阴极电极

材料的 BEF 系统的功率密度曲线和极化曲线。以 NCF 为阴极的 BEF 系统的开路电压和最高功率密度可以达到 0.66 V 和 2.99 W/m<sup>3</sup>,以 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 为阴极的 BEF 系统的开路电压和最高功率密度可以达到 0.83 V 和 4.35 W/m<sup>3</sup>。由功率密度曲线最高点所对应的外电路电阻阻值与反应器表观内阻阻值相等<sup>[12]</sup>可知,与 NCF 阴极 BEF 系统和 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 阴极 BEF 系统最高功率密度相应的反应器表观内阻阻值(即外电路电阻阻值)分别为 250  $\Omega$  和 150  $\Omega$ 。这表明,在系统内加入铁后,BEF 系统内阻阻值降低,功率密度增加。这是由于铁离子能与阴极液中 H<sup>+</sup> 反应并接收电子,促进了阳极电子移动,进而提高了功率密度。平滑的极化曲线和功率密度曲线表明该 BEF 系统的阳极微生物已经可以稳定产电,并且能够适应较大的电流密度变化,具有较好的产电能力。

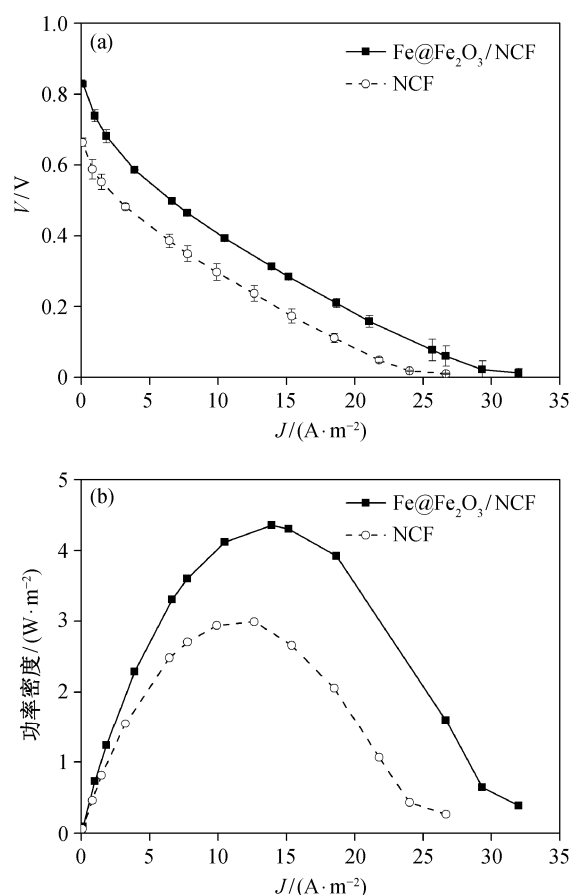


图 1 采用 NCF 或 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 阴极的 BEF 系统极化曲线(a)和功率密度曲线(b)

Fig. 1 Polarization curve (a) and power density curve (b) of bio-electro-chemical system using NCF or Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF as cathodes

## 2.2 生物电 Fenton 系统中 E2 的去除效果

### 2.2.1 吸附作用对 E2 去除效率的贡献

BEF 系统反应器及质子交换膜材料均对有机物有一定吸附作用,电极材料碳毡的多孔结构使其具有较大吸附容量,并且, E2 是一类疏水性化合物,容易被吸附。因此,为研究体系中各种吸附作用(反应器、质子交换膜、NCF 阴极及 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 阴极)对 E2 去除的贡献,在开路条件下设计了 4 种反应器(如表 2 所示),考察阴极液中 E2 浓度随时间的变化。

2 小时后,4 种反应器内 E2 基本上达到吸附平衡。在 6 小时内,反应器 A 中 7.7%的 E2 被去除,此部分 E2 的去除是由于聚甲基苯烯酸甲酯有机玻璃反应器的吸附作用;反应器 B 中 14.1%的 E2 被去除,同时阳极室内未检测到 E2,表明质子交换膜对 E2 也有一定的吸附作用,但未发生 E2 从阴极室向阳极室的迁移;反应器 C 中由于 NCF 电极、反应器及膜表面的吸附作用, E2 的去除率达到 52.6%;反应器 D 中约有 67.8%的 E2 被去除,由于电极上附着的纳米尺度的 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒具有一定的吸附能力<sup>[17]</sup>,因此 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 电极对 E2 的吸附去除率高于 NCF 电极。图 2(a)给出开路条件下反应器 D 各部分吸附作用对 E2 去除的贡献率。

### 2.2.2 电化学作用对 E2 去除效率的贡献

实验中, BEF 系统是在闭路的条件下处理含有 E2 的废水,系统中存在着吸附、解吸附及氧化的动态平衡。因此,在外阻为 1000 Ω, 闭路条件下运行上述反应器 D, 6 小时内, E2 去除率为 77.4%。为确定经过电化学作用后, 阴极上 E2 的吸附量, 反应结束后, 洗脱阴极, 测得有 14.4%的 E2 残留在电极上, 远小于开路条件下 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF-D 电极上 E2 的吸附量(53.7%), 因此, 在该 BEF 系统中电化学氧化作用是 E2 的主要去除机制。图 2(b)给出闭路条件下反应器各部分吸附作用及氧化作用对 E2 去除的贡献率。

表 2 生物电 Fenton 系统反应条件的设计  
Table 2 Design of four bio-electro-Fenton systems

反应器	阴极室	阳极室	阴极
A	100 mL 阴极液	无	—
B	100 mL 阴极液	100 mL 去离子水	—
C	100 mL 阴极液	100 mL 去离子水	NCF
D	100 mL 阴极液	100 mL 去离子水	Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NCF-D

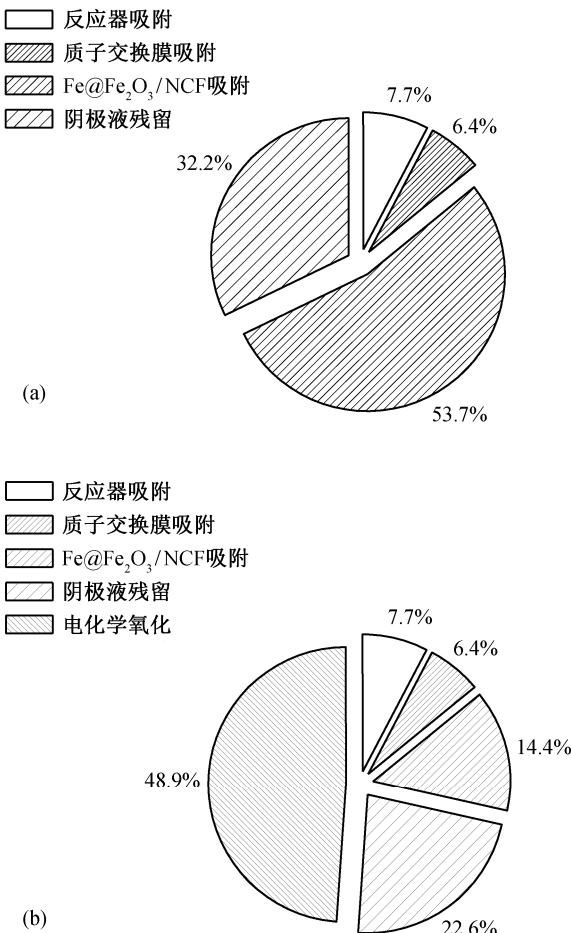


图 2 开路条件下反应器 D 各部分吸附作用的贡献率(a)和闭路条件下各部分吸附及电化学氧化作用贡献率(b)

Fig. 2 Adsorption of E2 on different media of bioreactor D under open circuit condition (a) and Adsorption on different media and oxidation of E2 under closed circuit condition (b)

## 2.3 生物电 Fenton 系统的优化

### 2.3.1 外电阻对 E2 去除效率的影响

外电阻能够改变阳极微生物群落结构及多样性,影响微生物催化活性,进而影响微生物燃料电池的电化学性能<sup>[18-19]</sup>。本研究以 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF-D 为阴极,在闭路条件下,研究 4 组不同外电阻阻值(1000, 500, 150 和 50 Ω)的 BEF 系统对 E2 (C<sub>0</sub>=120 μg/L)去除效率的影响,确定最佳外电阻负荷。

4 种系统中, 雌激素 E2 浓度随时间的变化如图 3 所示。当外电阻阻值为 1000, 500, 150 和 50 Ω 时, 6 小时内 E2 的去除率分别达到 77.4%, 88.6%, 96.4%和 85.5%, 相应 BEF 系统的功率密度分别为 2.41, 3.01, 4.35 和 3.47 W/m<sup>3</sup>。结果表明, 当外电阻值接近内阻阻值, 即体系功率密度最大时, BEF 系

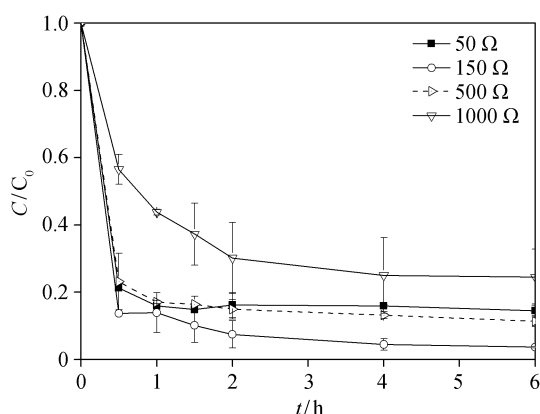


图3 闭路条件下不同外电阻负荷的 BEF 系统 E2 浓度随时间的变化

Fig. 3 Variation of E2 concentration in BEF systems with different external resistance under closed circuit condition

统的效率最高。这一结果与 Fernando 等<sup>[20]</sup>关于微生物燃料电池中外电阻对染料还原脱色的影响研究结果一致。这主要是由于当外阻阻值接近内阻阻值时,提高了微生物燃料电池中的微生物多样性,从而促进微生物产电。随着产电量的增加,氧气在阴极得电子生成 Fenton 试剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量随之增多,进而 E2 去除率也随之增高。因此,实验中将系统外电阻设定为 150  $\Omega$ 。

### 2.3.2 电极含铁量对 E2 去除效率的影响

$\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  阴极是该 BEF 系统中 Fenton 试剂  $\text{Fe}^{2+}$  的来源,因此,  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  阴极中的铁含量可能对 E2 的去除有影响。实验中,通过控制  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  阴极制备原料  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaBH}_4$  的比例来调节阴极的含铁量。按表 1 中的配

比计量制成的电极分别命名为  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-A}$ ,  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-B}$ ,  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-C}$  和  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-D}$ 。

在外电阻阻值为 150  $\Omega$  的闭路条件下,分别运行上述 4 种反应器,测定体系中总铁浓度、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度及 E2 浓度。由图 4 中溶液总铁浓度和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度随时间的变化曲线可知,阴极铁含量越高,溶解在溶液中的铁离子浓度越高,相应的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度越低。这是由于溶液中除了  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生 Fenton 反应外,过量的  $\text{Fe}^{3+}$  能与  $\text{O}_2$  在阴极竞争获得电子,同时  $\text{Fe}^{3+}$  也会直接与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应<sup>[21]</sup>,从而使  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量减少。

不同阴极体系中 E2 去除率的变化曲线(图 5)表明,6 小时内,所有体系中 E2 的去除率均可达到 90% 以上,而前 2 小时内, E2 去除率为  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-A} < \text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-D} < \text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-C} < \text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-B}$ 。Nakrst 等<sup>[22]</sup>的研究表明,溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  与总铁浓度的摩尔比越低,越不易产生羟基自由基。 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-D}$  系统中,溶液中铁浓度过高,以至于  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度很低,不易产生羟基自由基,但其  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米材料含量较多,吸附作用较快,因此,前 2 小时内 E2 的去除速率相对较高。 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-A}$  系统中  $\text{H}_2\text{O}_2$  与总铁浓度的摩尔比相对较高,但铁离子浓度太低,以致不能较快地生成羟基自由基。综合考察 4 种复合阴极,  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-B}$  具有较合适的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与总铁浓度的摩尔比,并具有最高的 E2 去除率,所以  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF-B}$  是相对经济有效的阴极材料,即为 BEF 系统的最佳阴极。

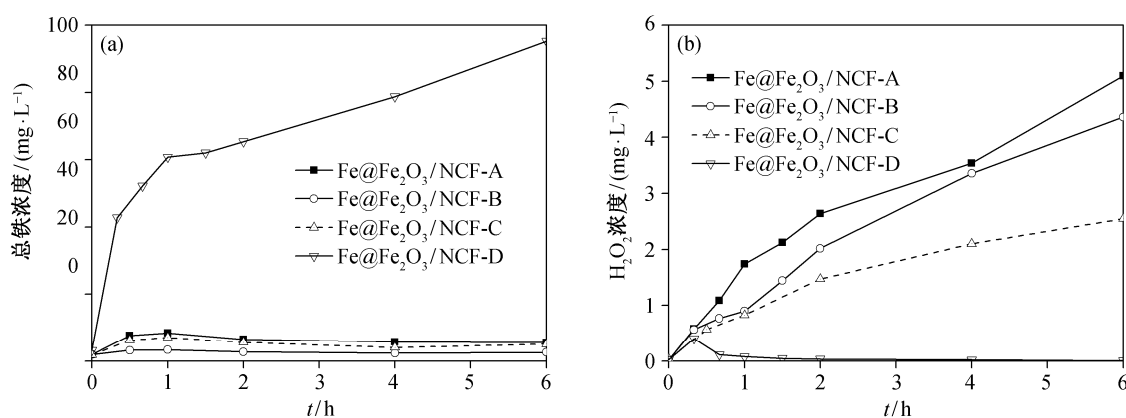


图4 闭路条件下不同  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  阴极体系中,总铁浓度(a)和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度(b)随时间的变化

Fig. 4 Concentrations of total irons ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) (a) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b) versus time with cathodes containing different amount of iron under closed circuit condition

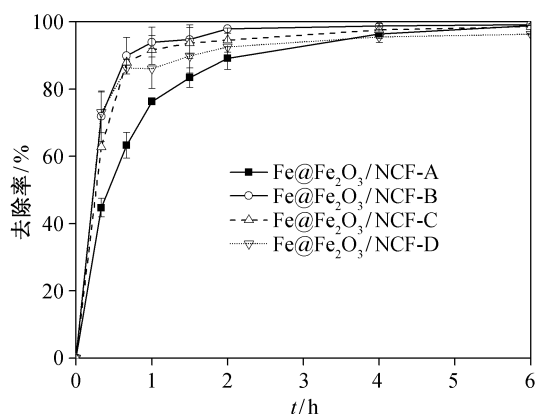


图 5 闭路条件下, 不同电极含铁量的生物电 Fenton 系统中 E2 去除率随时间的变化

Fig. 5 E2 removal rates in BEF with cathodes containing different amount of iron under closed circuit condition

### 2.3.3 曝气量对 E2 去除效率的影响

O<sub>2</sub> 在阴极获得电子原位产生 Fenton 试剂 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 因此阴极液溶解氧量对溶液中 E2 的去除也有一定影响。实验中通过调节曝气速率来控制溶解氧的量, 在外电阻阻值为 150 Ω 的闭路条件下, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF-B 为阴极的 BEF 系统内, 研究 0, 40, 60, 80 和 120 mL/min 共 5 组不同曝气速率对 120 μg/L 的雌激素 E2 的降解效果, 确定最佳曝气速率。

图 6 的结果表明, 在曝气速率为 0 mL/min 时, BEF 系统对 E2 的去除率达到 70%, 该部分的去除率主要归因于系统内 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 阴极的吸附、反应器的吸附等多种作用的协同作用。曝气速率低

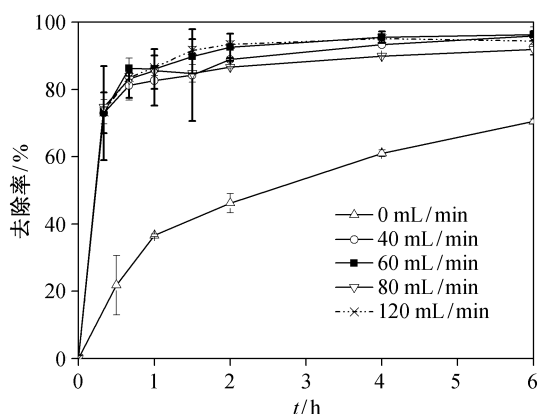


图 6 闭路条件下, 不同曝气速率下雌激素 E2 去除率随时间的变化

Fig. 6 Variation of E2 removal rates in BEF systems with different aeration rate under closed circuit condition

于 60 mL/min 时, 随着曝气速率的提高, BEF 系统对 E2 的去除性能也相应提高; 曝气速率高于 60 mL/min 时, 曝气速率对 BEF 系统去除 E2 的性能影响不大, 6 小时内 E2 去除率均达到 95%。综合能耗成本和 E2 去除效率两方面来考虑, 实验中将系统曝气速率设定为 60 mL/min。

### 2.3.4 pH 对 E2 去除效率的影响

阴极液 pH 直接影响 BEF 系统中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> 以及羟基自由基 (·OH) 的产生<sup>[21]</sup>。Sirés 等<sup>[23]</sup>的研究表明, pH 能够影响 Fenton 反应效率, 并指出 Fenton 反应的最佳 pH 值为 2.8。本实验以 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF-B 为阴极, 在外电阻阻值为 150 Ω, 曝气速率为 60 mL/min 的闭路条件下, 设定 pH 分别为 3, 5 和 7 的阴极液 (pH 值的误差范围控制在 ±0.2), 研究不同 pH 值条件下 E2 的去除效果。

图 7 的结果表明, 随着阴极电解质 pH 值的增大, 体系中的 E2 去除率略有下降, 但 3 种 pH 条件下均有 95% 以上的 E2 被去除。吸附实验结果表明, 开路条件下, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NCF 阴极系统 6 小时内对 E2 的吸附量最多达到 67.8%, 因此, pH 较高时 E2 仍有较高的去除率。这不只因为存在反应体系的吸附作用, 还应存在一定的化学氧化作用。有研究表明, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核壳纳米材料可在中性条件下用作 Fenton 系统的铁试剂, 纳米级的零价铁能够激活 O<sub>2</sub> 分子, 得到两个电子产生活性氧<sup>[21,24-25]</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面吸附的 Fe<sup>2+</sup> 通过单电子转移, 活化 O<sub>2</sub> 分子形成超氧自由基<sup>[26-27]</sup>。因此, 可以推测, 在较高 pH 条件下, 该生物电 Fenton 系统可能会产生活性氧自

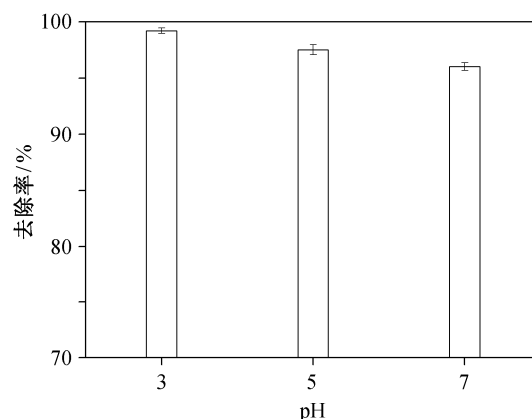


图 7 闭路条件下, BEF 系统中 E2 去除效率随 pH 值的变化

Fig. 7 Variation of E2 removal rates in BEF systems with different catholyte pH under closed circuit condition

由基, 进而氧化降解溶液中的 E2, 使得应用该系统在中性条件下去除痕量 E2 成为可能, 进一步扩展了系统应用的 pH 范围。

### 3 结论

1) 本研究分析了 BEF 体系应用于去除痕量有机微污染物 E2 可能存在的主要物理吸附作用(包括反应器、质子交换膜、电极), 其中以电极的静态吸附为主; 而将该系统用于闭合回路中时, 电化学氧化作用是去除 E2 的主要途径。

2) 对 BEF 系统条件进行优化, 以  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NCF}$  为阴极, 在外电阻阻值为  $150\ \Omega$ , 曝气速率为  $60\ \text{mL/min}$ , 阴极液 pH 为 3 的闭路条件下, 该系统对  $120\ \mu\text{g/L}$  的 E2 的去除效果最好, 去除率达到 99%。

3) 外电阻是影响体系中 E2 去除效率的主要因素。当内外电阻阻值相等、系统功率密度最大时, 改变其他任一影响因素(电极含铁量、曝气速率或 pH 值), E2 的去除效率都超过 90%。

### 参考文献

- [1] Hartz A M S, Mahringer A, Miller D S, Bauer B.  $17\beta$ -Estradiol: a powerful modulator of blood-brain barrier BCRP activity. *Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism*, 2010, 30(10): 1742–1755
- [2] Mostafa S, Seamon V, Azzarolo A M. Influence of sex hormones and genetic predisposition in Sjogren's syndrome: a new clue to the immunopathogenesis of dry eye disease. *Experimental Eye Research*, 2012, 96(1): 88–97
- [3] Kavlock R J, Daston G P, et al. Research needs for risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the US EPA-sponsored workshop. *Environmental Health Perspect*, 1996, 104(4): 715–740
- [4] Limpiyakorn T, Homklin S, Ong S K. Fate of estrogens and estrogenic potentials in sewerage systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(13): 1231–1270
- [5] Liu Z H, Kanjo Y, Mizutani S. Urinary excretion rates of natural estrogens and androgens from humans, and their occurrence and fate in the environment: a review. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(18): 4975–4985
- [6] Lee J H, Zhou J L, Lee Y, et al. Changes in the sorption and rate of  $17\beta$ -estradiol biodegradation by dissolved organic matter collected from different water sources. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(2): 543–551
- [7] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R A, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181–5192
- [8] Jiang J Q, Zhao Q L, Zhang J N, et al. Electricity generation from bio-treatment of sewage sludge with microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5808–5812
- [9] Zheng X, Nirmalakhandan N. Cattle wastes as substrates for bioelectricity production via microbial fuel cells. *Biotechnology Letters*, 2010, 32(12): 1809–1814
- [10] Tao H C, Li W, Liang M, et al. A membrane-free baffled microbial fuel cell for cathodic reduction of  $\text{Cu(II)}$  with electricity generation. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7): 4774–4778
- [11] Tao H C, Gao Z Y, Ding H, et al. Recovery of silver from silver(I)-containing solutions in bioelectrochemical reactors. *Bioresource Technology*, 2012, 111: 92–97
- [12] Feng C H, Li F B, Mai H J, et al. A dual-chamber microbial fuel cell with conductive film-modified anode and cathode and its application for the neutral electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(6): 2048–2054
- [13] Zhuang L, Zhou S, Li Y, et al. In situ Fenton-enhanced cathodic reaction for sustainable increased electricity generation in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(5): 1379–1382
- [14] Zhu X P, Ni J R. Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 274–277
- [15] Zhao Y, Hu J Y. Photo-Fenton degradation of  $17\beta$ -estradiol in presence of  $\alpha\text{-FeOOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78(3/4): 250–258
- [16] Klassen N V, Marchington D, McGowan H C.  $\text{H}_2\text{O}_2$  determination by the  $\text{I}_3^-$  method and by  $\text{KMnO}_4$  titration. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(18): 2921–2925

- [17] Wu H, Ai Z, Zhang L. Anoxic and oxic removal of humic acids with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires: a comparative study. *Water Research*, 2014, 52(1): 92–100
- [18] Lyon D Y, Buret F, Vogel TM, Monier J M. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*, 2010, 78(1): 2–7
- [19] Ren Z, Yan H, Wang W, et al. Characterization of microbial fuel cells at microbially and electrochemically meaningful time scales. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2435–2441
- [20] Fernando E, Keshavarz T, Kyazze G. External resistance as a potential tool for influencing azo dye reductive decolourisation kinetics in microbial fuel cells. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 89: 7–14
- [21] Shi J, Ai Z, Zhang L. Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles. *Water Research*, 2014, 59(1): 145–153
- [22] Nakrst J, Bistan M, Tišler T, et al. Comparison of Fenton's oxidation and ozonation for removal of estrogens. *Water Science & Technology*, 2011, 63(10): 2131–2137
- [23] Sirés I, Oturan N, Oturan M A, et al. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(17): 5493–5503
- [24] Ai Z, Lu L, Li J, et al. Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires as the iron reagent. 2. An efficient and reusable sono-Fenton system working at neutral pH. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(20): 7430–7436
- [25] Li J, Ai Z, Zhang L. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF composite cathode for wastewater treatment. *Journal of Hazard Material*, 2009, 164(1): 18–25
- [26] Ai Z, Gao Z, Zhang L, et al. Core-shell structure dependent reactivity of Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires on aerobic degradation of 4-chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5344–5352
- [27] Pecher K, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(8): 1734–1741