引用格式:周月英, 徐　珲, 刘祖发. 水体中有机磷酸酯 Fenton、电-Fenton 的降解特性[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(2): 186—192
Zhou Yueying, Xu Hui, Liu Zufa. Characteristic of the degradation of OPEs in water by Fenton and EF-Fenton process[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(2): 186—192

环境科学、安全科学

水体中有机磷酸酯 Fenton、电-Fenton 的降解特性

周月英[1]　徐　珲[2]　刘祖发[2*]
(中山大学新华学院[1],广州 510520;中山大学水资源与环境研究中心[2],广州 510275)

摘　要　采用 Fenton、电-Fenton 高级氧化技术降解水体 OPEs(TCEP 和 TEP),通过系统实验和表观动力学方程的建立,比较、探讨 Fenton、电-Fenton 降解水体 OPEs 的特征。主要结论为:①在一定条件下,Fenton 氧化降解水中 OPEs 的反应速率和 OPEs、H_2O_2 以及 Fe^{2+} 的初始浓度均呈正相关关系;②水体中 TEP 的电-Fenton 降解速率受电极初始电位、初始 Fe^{2+} 浓度以及初始 TEP 浓度影响,其中电极电位对反应速率的影响更大;③与 Fenton 高级氧化技术相比,电-Fenton 对有机物降解更彻底,且能耗低,但反应时间较长;④Fenton 降解水体 TCEP、TEP 和电-Fenton 降解水体 TEP 的表观动力学方程分别为 $\gamma = 10^{0.2029}P^{1.0599}F^{1.4181}H^{0.6736}$、$\gamma = 10^{0.8177}P^{1.0810}F^{1.1551}H^{0.5108}$、$\gamma = 10^{-1.0650}P^{1.1138}V^{1.7487}$。

关键词　芬顿　电-芬顿　有机磷酸酯　动力学
中图法分类号　X703.1;　　**文献标志码**　B

近年来,各行业对有机磷酸酯(organophosphate esters,OPEs)的需求量日益增加[1,2]。研究表明,OPEs 大都具有毒性,会危害人类健康[3]。由于 OPEs 主要以物理添加而非化学键合方式运用于材料中[4],因此产品的制造、使用及废弃物的处置等过程都可能向环境释放 OPEs。城市 OPEs 的分布及其环境行为已成为研究热点之一。

目前对环境介质中 OPEs 的分布研究主要集中在水体环境和大气环境中[2—5]。人为排放 [2—6]、大气的干湿沉降[6]以及地表径流冲刷[7]是地表水中 OPEs 的主要来源。Wang[8]等在汇入渤海的 40 条中国河流中均检测出 OPEs,这可能与生产阻燃剂工厂的分布有关。Bollmann[9]等发现,河流中 OPEs 的含量分布呈季节性变化。21 世纪初,Fries 等[10]对德国地下水中 OPEs 的环境行为进行了深入调查,发现由于雨水对含水土层的冲刷,部分地区地下水中 OPEs 的含量高于地表水。

传统的污水处理工艺去除 OPEs 的能力有限[11],且目前水体中 OPEs 的降解研究较少。为适应 OPEs 使用量逐渐增加的趋势,有必要寻找高效、彻底的降解技术,并研究其降解特征。本文选择 Fenton、电-Fenton 高级氧化技术进行相关的研究。Fenton 高级氧化法是以 H_2O_2 为氧化剂、Fe^{2+} 为催化剂的一种均相催化氧化法,反应过程中产生的·OH 能够高效氧化废水中有机物[12]。电-Fenton 法是将氧气或空气喷射到电解池阴极上,持续产生的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 形成 Fenton 体系,与 Fenton 方法相比,无需投加 H_2O_2,且 Fe^{2+} 可在阴极再生,节省成本,有机物降解彻底,不易产生中间有毒有害物质[13]。

此次实验考察在变化条件下 OPEs 的 Fenton、电-Fenton 氧化降解特性,探讨并建立两种技术降解水体 OPEs 的表观动力学模型方程,并进行比较和验证,为有效削减环境中 OPEs 提供参考。

1　实验部分

1.1　主要试剂和仪器

研究对象磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三乙酯(TEP)为 Sigma-Aldrich 厂家生产,均为色谱纯级;丙酮、二氯甲烷、正己烷(分析纯)经全玻璃蒸馏系统蒸馏后使用;无水硫酸钠经马弗炉 420 ℃下灼烧 8 h,冷却后使用;脱脂棉花经二氯甲烷、正己烷索氏抽提 72 h,干燥后使用;利用偏矾酸铵在酸性条件下能与 H_2O_2 反应生成橘红色络合物的特性,使用分光光度法测定 H_2O_2 含量。

2017 年 6 月 21 日收到　　国家自然科学基金(41301627)和高等学校专业综合改革试点项目(20152003)资助
第一作者简介:周月英(1991—),女,硕士。研究方向:水文与水资源。Email: zhouyy8@mail2.sysu.edu.cn。
*通信作者简介:刘祖发(1961—),男,博士,副教授。研究方向:水文与水资源。Email: eeslzf@mail.sysu.edu.cn。

1.2　实验方法

1.2.1　Fenton 降解实验方法

一定温度下,取 1 mg/L 的 TCEP、TEP 溶液 50 mL分别置于反应器中,H_2SO_4 或 NaOH 调节体系 pH 值,加入一定量的 $FeSO_4$ 溶液充分搅拌混合,然后迅速加入定量的 H_2O_2,避光条件下反应至规定时间后,丙酮中止反应。反应溶液用 10 mL 二氯甲烷液液萃取三次,萃取液经无水硫酸钠(约 5 g)干燥合并,转移至 5 mL 的离心管中,浓缩至 0.5 mL,在选定的色谱条件下,1.0 μL 分流进样,GC-MS 分析。

1.2.2　电-Fenton 降解实验方法

一定温度下,取 1 mg/L 的 TEP 溶液 500 mL 用于溶解 7.102 0 g Na_2SO_4,H_2SO_4 调节体系 pH 至 3.0,加入一定量 $FeSO_4·7H_2O$,充分搅拌溶解。量取 150 mL 反应溶液于反应池,一定电位条件下降解 2 h,间隔一定时间取样 5 mL,丙酮中止反应。取出的样品用 5 mL 二氯甲烷液液萃取三次,萃取液经无水硫酸钠(约 5 g)干燥合并,转移至 5 mL 的离心管中,浓缩至 0.5 mL,在选定的色谱条件下,1.0 μL 分流进样,GC-MS 分析。

2　结果与分析

2.1　不同初始条件对 Fenton 氧化降解 TCEP、TEP 的影响

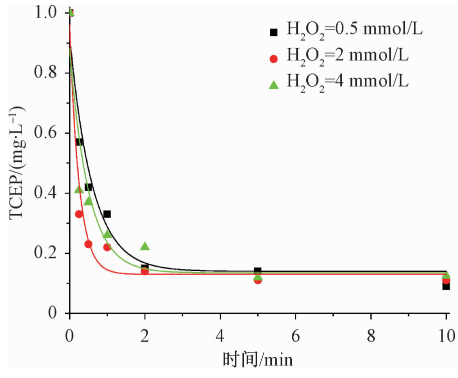
查阅文献[14,15]可知,Fenton 氧化降解有机物的反应主要与体系中 H_2O_2 浓度、Fe^{2+} 浓度、目标物浓度、pH、反应时间等有关。采用控制变量法,在室温下,控制体系 pH = 3.0,得到不同初始 H_2O_2 浓度、初始 Fe^{2+} 浓度和初始目标物浓度对 TCEP、TEP 降解的影响过程。

2.1.1　初始 H_2O_2 浓度的影响

如图 1、图 2 所示,在一定范围内,随着 H_2O_2 浓度增大,体系生成更多·OH,有效提高 TCEP、TEP 的氧化降解速率,但继续增大 H_2O_2 浓度,体系中过量的 H_2O_2 与·OH 发生副反应,生成的·O_2H 氧化性能不仅弱于·OH,而且还会进一步消耗·OH,抑制 TCEP、TEP 的降解[15]。

2.1.2　初始 Fe^{2+} 浓度的影响

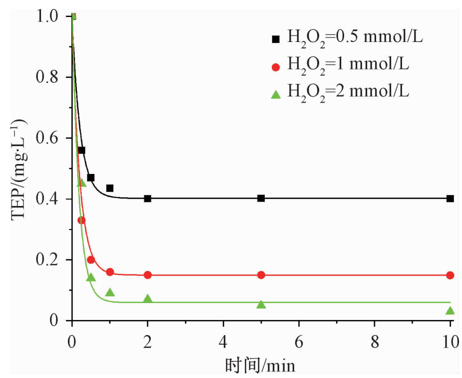
控制体系中 H_2O_2 浓度过量,那么体系产生·OH 的能力与 Fe^{2+} 投加量的多少密切相关。如图 3、图 4 所示,随着 Fe^{2+} 浓度的增加,Fe^{2+} 消耗 H_2O_2 的速率加快,短时间内产生更多的·OH,使 TCEP、TEP 的降解速率明显增大。继续增大 Fe^{2+} 浓度虽可加快 TCEP 的降解速率,但对提高其降解率并没有帮助,因为富余的 Fe^{2+} 与·OH 发生副反应[式(1)],清除部分·OH 的同时,Fe^{2+} 催化生成过高浓度的·OH 未与 TCEP、TEP 发生反应



实验条件: pH = 3.0, $[Fe^{2+}]_0$ = 0.8 mmol/L

图 1　不同初始 H_2O_2 浓度条件下 TCEP 浓度随时间的变化

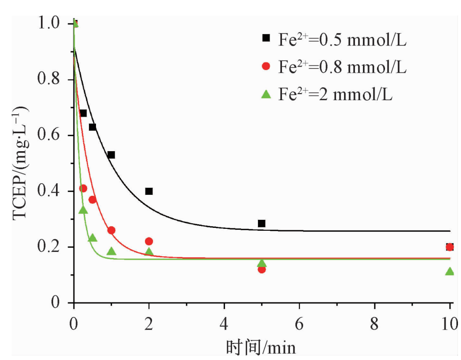
Fig. 1　TCEP concentration variety changed with time under different initial H_2O_2 concentration



实验条件: pH = 3.0, $[Fe^{2+}]_0$ = 0.5 mmol/L

图 2　不同初始 H_2O_2 浓度条件下 TEP 浓度随时间的变化

Fig. 2　TEP concentration variety changed with time under different initial H_2O_2 concentration



实验条件: pH = 3.0, $[H_2O_2]_0$ = 4 mmol/L

图 3　不同初始 Fe^{2+} 浓度条件下 TCEP 浓度随时间的变化

Fig. 3　TCEP concentration variety changed with time under different initial Fe^{2+} concentration

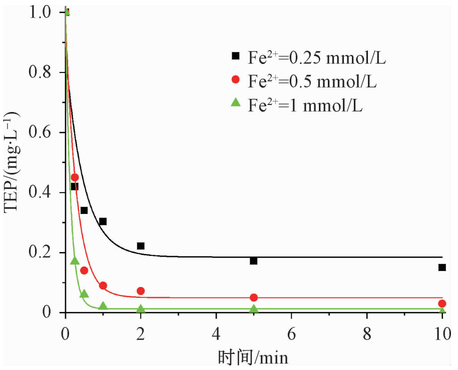
[式(2)],便已自身发生反应被消耗。

$$·OH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (1)$$

$$·OH + ·OH \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (2)$$

2.1.3　初始 TCEP、TEP 浓度的影响

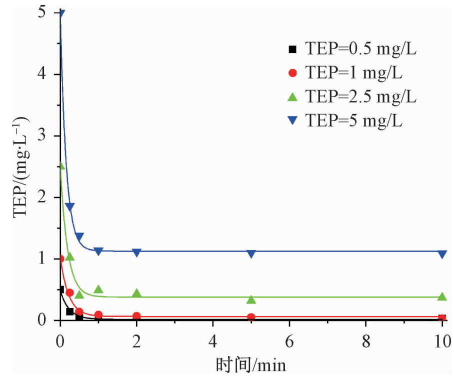
如图 5、图 6 所示,不同初始 TCEP、TEP 浓度体系



实验条件：pH = 3.0，$[H_2O_2]_0$ = 2 mmol/L

图 4 不同初始 Fe^{2+} 浓度条件下 TEP 浓度随时间的变化

Fig. 4 TEP concentration variety changed with time under different initial Fe^{2+} concentration

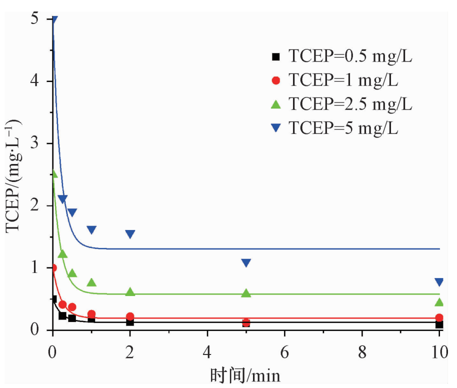


实验条件：pH = 3.0，$[Fe^{2+}]_0$ = 0.5 mmol/L，$[H_2O_2]_0$ = 2 mmol/L

图 6 不同初始 TEP 浓度条件下 TEP 浓度随时间的变化

Fig. 6 TEP concentration variety changed with time under different initial TEP concentration

下，TCEP、TEP 的浓度变化趋势相似。1 min 内，H_2O_2 与 Fe^{2+} 迅速反应，产生大量的·OH 迅速降解 TCEP、TEP。1 min 后，Fe^{2+} 消耗 H_2O_2 的速率开始缓慢，TCEP、TEP 变化趋于平坦。初始浓度越大，TCEP、TEP 前期降解速率越快，可见提高 TCEP、TEP 的初始浓度能够有效提高·OH 的利用率，说明 Fenton 技术对于降解高浓度 OPEs 废水有很大的研究价值。



实验条件：pH = 3.0，$[Fe^{2+}]_0$ = 0.8 mmol/L，$[H_2O_2]_0$ = 4 mmol/L

图 5 不同初始 TCEP 浓度条件下 TCEP 浓度随时间的变化

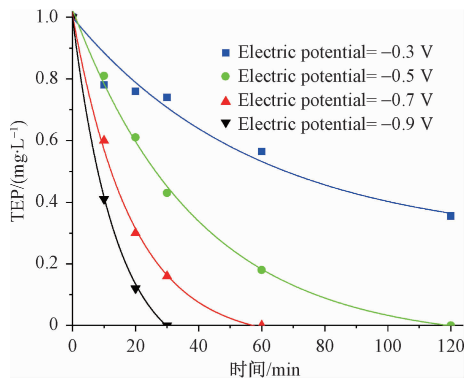
Fig. 5 TCEP concentration variety changed with time under different initial TCEP concentration

2.2 不同初始条件对电-Fenton 氧化降解 TEP 的影响

2.2.1 初始电位的影响

由图 7 所示，随着电极电位的升高，电流密度增大，单位时间内提供的电子数增多，O_2 在阴极表面生成 H_2O_2 的产量增大，TEP 降解速率变快。电极电位为 −0.5 V 时，TEP 彻底降解所需的时间为 120 min，电极电位增大至 −0.9 V 时，30 min 内即可将 TEP 完全去除。电极电位为 −0.3 V 时，120 min 内 TEP 的降解率仅为 63%。

虽然增大电极电位可促进体系中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，进而催化产生更多的·OH[16]，有效提高 TEP 的降解速率，缩短清除 TEP 所需时间，但电位过高时，电流强度增大，H_2O_2 在阳极表面发生氧化反应的速率加快，生成 HO_2·和 H^+，且 HO_2·不稳定，会进一步分解为 H^+ 和 O_2。此外，当电位强度超出生成 H_2O_2 所需能量时，O_2 在阴极表面得到电子，直接转化为 H_2O[17]。



实验条件：pH = 3.0，$[Fe^{2+}]_0$ = 0.5 mmol/L，氧气流量 = 0.4 L/min

图 7 电位对 TEP 降解影响

Fig. 7 Effect of electric potential on TEP degradation

2.2.2 初始 Fe^{2+} 浓度的影响

由图 8 可知，当 Fe^{2+} 浓度为 0.25 mmol/L 时，电-Fenton 降解水体 TEP 的效果最佳。加大 Fe^{2+} 的初始浓度，虽然在足够长的时间内，TEP 亦能够降解完全，但是降解速率变慢，能耗增大。继续加大 Fe^{2+} 浓度，抑制作用更加明显，30 min 后降解极为缓慢，120 min 内 TEP 的降解率仅为 54%。

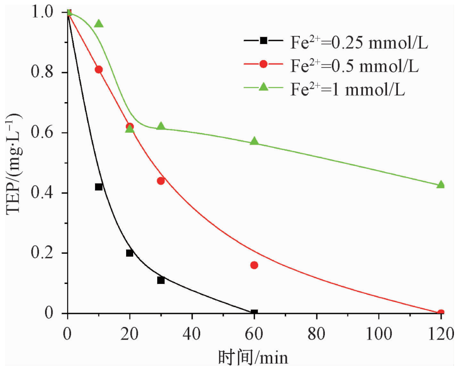
Fe^{2+} 浓度范围在 0.25 ~ 1 mmol/L 时，增大 Fe^{2+} 的浓度对提高反应的速率起到了反作用。与 Fenton 方法相比，电-Fenton 所需的 Fe^{2+} 投量小得多，原因在于电-Fenton 反应中 Fe^{2+} 可在阴极再生，持续催化体系中产生的 H_2O_2，而过量的 Fe^{2+} 会消耗·OH，阻

碍 TEP 的降解(反应见式 3)。同时,催化反应生成的大量 Fe^{3+} 消耗 H_2O_2,同样阻碍 TEP 的降解(反应见式 4、5)[18]。

$$\cdot OH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow H^+ + FeOOH^{2+} \quad (4)$$

$$FeOOH^{2+} \longrightarrow HO_2\cdot + Fe^{2+} \quad (5)$$



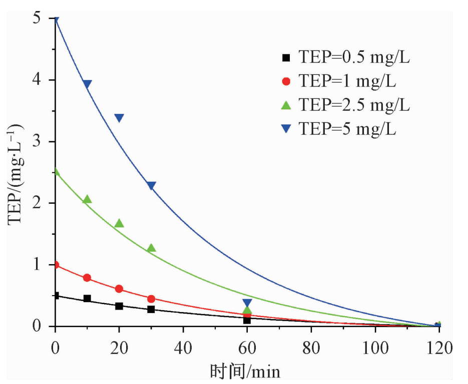
实验条件:pH = 3.0,氧气流量 = 0.4 L/min,电极电位 = −0.5 V

图 8　Fe^{2+} 浓度对 TEP 降解影响

Fig. 8　Effect of Fe^{2+} concentration on TEP degradation

2.2.3　初始 TEP 浓度的影响

由图 9 可知,在选定的电-Fenton 反应条件下,TEP 的初始浓度越高,其降解速率越快,120 min 内,不同浓度 TEP 的降解率均达到 100%。因此,电-Fenton 对于去除水环境中高浓度的 OPEs 也有一定的应用前景,且去除更彻底。



实验条件:pH = 3.0,$[Fe^{2+}]_0$ = 0.5 mmol/L,

氧气流量 = 0.4 L/min,电极电位 = −0.5 V

图 9　TEP 初始浓度对 TEP 降解影响

Fig. 9　Effect of TEP concentration on TEP degradation

2.3　两种方法的对比

两种 Fenton 氧化法的反应条件均需要控制在一定范围内,否则会因副反应而抑制有机物的降解。如表 1 所示,与 Fenton 相比,电-Fenton 无需投加 H_2O_2,不易产生中间有毒有害物质,可避免 H_2O_2 的运输和储存问题;由于反应中 Fe^{2+} 可在阴极再生,因此 Fe^{2+} 的需求量较小;电-Fenton 体系中的·OH 是持续产生的,因此相对于 Fenton 降解,初始反应速率较小,达到较高降解率所需时间较长;Fenton 方法降解有机物不够彻底,体系中始终有部分剩余 TEP 未能清除,而电-Fenton 技术可获得更高的降解率,这与其他学者[19]的研究结果一致。

表 1　Fenton 与电-Fenton 降解 TEP 的结果对比

Table 1　Comparison between Fenton and EF-Fenton degradation

实验条件	Fenton	电-Fenton
H_2O_2 投加量/(mmol·L^{-1})	2	—
Fe^{2+} 投加量/(mmol·L^{-1})	1	0.5
pH	3	3
电压/V	—	−0.9
反应时间/min	5	30
TEP 降解率/%	99	100

3　表观动力学研究

3.1　原理和过程

反应速率和反应物浓度之间的数学关系式叫做动力学方程,其微分方程为[20]

$$\gamma = -\frac{dP}{dt} = K_\alpha e^{-E_\alpha/RT} P^\alpha C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} \cdots C_j^{n_j} \quad (6)$$

式(6)中,γ、P、K_α、R、T、C_j 分别为反应速率、降解物浓度、反应的速率常数、气体摩尔常数(8.314 4 J·mol^{-1}·K)、势力学温度(K)、体系中各物质浓度;α、n_j 为反应级数,反应的总级数即为 $n = \alpha + n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_j$。

令 $K = K_\alpha e^{-E\alpha/RT}$,在初始 pH = 3.0 的条件下,Fenton 试剂降解 OPEs 的表观动力学方程可简化为

$$\gamma = -\frac{dP}{dt} = KP^\alpha F^\beta H^\theta \quad (7)$$

式(7)中,F 为 Fe^{2+} 浓度;H 为 H_2O_2 浓度;α、β、θ 为反应级数。

式(7)两边同时取对数,得:

$$\lg\left(-\frac{dP}{dt}\right) = \lg K + \alpha\lg P_0 + \beta\lg F_0 + \theta\lg H_0 \quad (8)$$

固定初始 OPEs 浓度 P_0 及初始 Fe^{2+} 浓度 F_0,改变 H_2O_2 投量,记录在不同 H_2O_2 浓度条件下 OPEs 浓度随时间的变化曲线,拟合曲线方程并对方程求导,得出 $t = 0$ 时 dP/dt 的值。由于 P_0、F_0 一定,则 $\lg K + \alpha\lg P_0 + \beta\lg F_0$ 一定,故 $\lg(-dP/dt)$ 与 $\lg H_0$ 线性相关。以 $\lg H_0$ 为横坐标,$\lg(-dP/dt)$ 为纵坐标作图,所得直线的斜率即为 θ,截距即为 $\lg K + \alpha\lg P_0 + \beta\lg F_0$。

同理,固定其他条件,分别改变 P_0、F_0 值,即可得到对应的 α、β 和 $\lg K + \beta\lg F_0 + \theta\lg H_0$、$\lg K + \alpha\lg P_0 + \theta\lg H_0$,通过代入数值,求得 K 值。将求得

的 α、β、θ 和 K 值代入式(7)，获得 Fenton 降解 OPEs 的表观动力学方程。

3.2 各变量反应级数的确定及表观动力学方程的建立

以 Fenton 降解 TCEP 为例，TCEP 浓度随时间变化的拟合曲线如图 5 所示，基本符合式(9)，拟合方程见表 2。

$$C_{TCEP} = P = A\exp(-t/B) + D \tag{9}$$

式(9)中，A、B、D 为常数项；t 为反应时间。按照 3.1 中的方法，得出 $\alpha = 1.059\,9$。

同理可得 $\beta = 1.418\,1$，$\theta = 0.673\,6$，$K = 10^{0.202\,9}$。由于 H_2O_2 浓度为 4 mmol/L 时，体系中剩余 H_2O_2 与·OH 结合，抑制 Fenton 反应的发生，TCEP 的降解过程不符合动力学研究规律，故只对 H_2O_2 浓度为 0.5 mmol/L 和 2 mmol/L 的曲线拟合方程分别进行求导。不同初始 H_2O_2 及 Fe^{2+} 浓度体系下 Fenton 降解 TCEP 过程拟合曲线如图 1、图 3 所示，拟合方程如表 2 所示，则 Fenton 降解 TCEP 的表观动力学方程为式(10)，总反应级数 $n = \alpha + \beta + \theta = 3.151\,6$。

$$\gamma = 10^{0.202\,9}P^{1.059\,9}F^{1.418\,1}H^{0.673\,6} \tag{10}$$

表 2 各变量不同初始浓度体系下 Fenton 降解 TCEP 过程拟合方程

Table 2 Fitting equations of TCEP during Fenton process under different initial concentration

变量	拟合方程	R^2
TCEP	$P = 0.37e^{-t/0.23} + 0.13$	0.94
	$P = 0.81e^{-t/0.22} + 0.19$	0.95
	$P = 1.95e^{-t/0.21} + 0.58$	0.99
	$P = 3.66e^{-t/0.20} + 1.31$	0.93
Fe^{2+}	$P = 0.67e^{-t/0.97} + 0.26$	0.92
	$P = 0.72e^{-t/0.48} + 0.16$	0.90
	$P = 0.84e^{-t/0.17} + 0.16$	0.99
H_2O_2	$P = 0.78e^{-t/0.60} + 0.14$	0.97
	$P = 0.83e^{-t/0.25} + 0.13$	0.97

按照同样的方法，分别得到 Fenton 降解 TEP 和电-Fenton 降解 TEP 的表观动力学方程，为式(11)、式(12)。由于 Fe^{2+} 浓度在 0.25 ~ 1 mmol/L 的变化范围内，电-Fenton 副反应愈加严重，不符合表观动力学的研究规律，因此 Fe^{2+} 在此不作考虑。对应的拟合曲线见图 1 ~ 图 9。

$$\gamma = 10^{0.817\,7}P^{1.081\,0}F^{1.155\,1}H^{0.510\,8} \tag{11}$$

$$\gamma = 10^{-1.065\,0}P^{1.113\,8}V^{1.748\,7} \tag{12}$$

由式(10)和式(11)可知，Fenton 氧化反应速率和 OPEs 的浓度、H_2O_2 的浓度以及 Fe^{2+} 的浓度均呈正相关关系，其中 Fe^{2+} 的浓度对反应速率的影响最大；由式(12)可知，电-Fenton 降解 TEP 的反应速率和 TEP 的浓度以及电极电位均呈正相关关系，其中电极电位对反应速率的影响比 Fe^{2+} 大。

3.3 表观动力学方程的验证

以实验所得的反应速率为横坐标，方程计算所得的反应速率为纵坐标，比较二者的吻合情况，考察表观动力学方程的可行性，如图 10 ~ 图 12 所示。

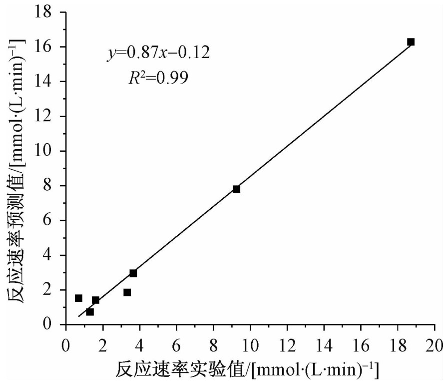


图 10 Fenton 降解 TCEP 表观动力学方程预测值与实验值对比

Fig. 10 Comparison of observation and simulation from apparent kinetics model of Fenton degrades TCEP

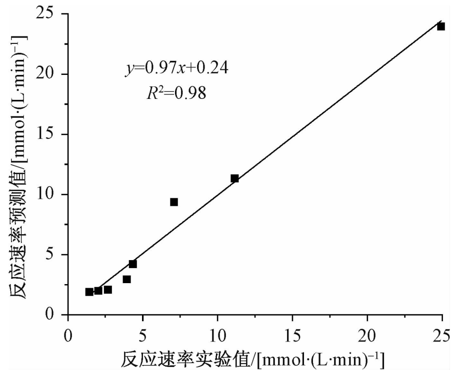


图 11 Fenton 降解 TEP 表观动力学方程预测与实验值对比

Fig. 11 Comparison of observation and simulation from apparent kinetics model of Fenton degrades TEP

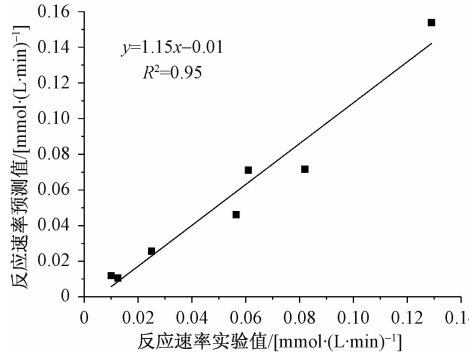


图 12 电-Fenton 降解 TEP 表观动力学方程预测值与实验值对比

Fig. 12 Comparison of observation and simulation from apparent kinetics model of EF-Fenton degrades TEP

结果表明,方程计算值与实验值拟合程度较高,平均相对标准偏差分别为 12.7%、5.3% 和 5.2%。因此,所得的表观动力学方程能较好地预测 Fenton、电-Fenton 方法氧化降解水体中 TCEP、TEP 的反应速率,有利于获得反应的最佳条件,为水处理提供一定的理论指导。

4　结论

本文采用 Fenton、电-Fenton 高级氧化技术降解水体中的 TCEP 和 TEP,揭示其在变化条件下的降解特性,探讨并建立了动力学模型方程。主要结论如下。

(1) Fenton 氧化反应速率和 OPEs 的浓度、H_2O_2 的浓度以及 Fe^{2+} 的浓度均呈正相关关系,其中 Fe^{2+} 对反应速率的影响最大。Fenton 降解有机物不够彻底,体系中始终有部分剩余 TCEP、TEP 未能清除。

(2) 在一定条件下,电-Fenton 降解水体中 TEP 的速率和电极初始电位、初始 Fe^{2+} 浓度以及初始 TEP 浓度也呈正相关关系,其中电极电位对反应速率的影响更大。但过高电位或过量 Fe^{2+} 均使体系发生副反应,TEP 的降解速率反而降低。

(3) 与 Fenton 氧化技术相比,电-Fenton 能够在阴极持续产生 H_2O_2,并且实现 Fe^{2+} 的再生,有机物的降解更彻底,且能耗低,但所需时间较长。

参 考 文 献

1　王艺璇, 段玉双, 耿存珍,等. 有机磷酸酯在水环境中的残留及生态风险评价. 环境与健康杂志, 2015; 32(10): 935—939
Wang Yixuan, Duan Yushuang, Geng Cunzhen, *et al*. Occurrence of organophosphate ester in aquatic environment and ecological risk assessment. Journal of Environment and Health, 2015; 32 (10): 935—939

2　Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. occurrence and fate. Trends in Analytical Chemistry, 2008; 27(9): 727—737

3　Jokanović M, Kosanović M, Brkić D, *et al*. Organophosphate induced delayed polyneurophthy in man: an overview. Clinical Neurology and Neurosurgery, 2011; 113(1): 7—10

4　Van den Eede N, Dirtu A C, Neels H, *et al*. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust. Environment International, 2011; 37(2): 454—461

5　Takigami H, Suzuki G, Hirai Y, *et al*. Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. Environment Iinternational, 2009; 35(4): 688—693

6　Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. Environmental Science & Technology, 2005; 39(19): 7423—7429

7　Bacaloni A, Cucci F, Guarino C, *et al*. Occurrence of organophosphorus flame retardant and plasticizers in three volcanic lakes of Central Italy. Environmental Science & Technology, 2008; 42 (6): 1898—1903

8　Wang Runmei, Tang Jianhui, Xie Zhiyong, *et al*. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China. Environmental Pollution, 2015; 198: 172—178

9　Bollmann U E, Möller A, Xie Z, *et al*. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface water. Water Research, 2012; 46(2): 531—538

10　Fries E, Püttmann W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany. Journal of Environmental Monitoring, 2001; 3(6): 621—626

11　庞　龙, 张肖静, 庞　榕,等. 城市污水处理工艺度有机磷酸酯类化合物的去除. 河南师范大学学报(自然科学版), 2016; 44(3): 98—103
Pang Long, Zhang Xiaojing, Pang Rong, *et al*. Removal of organophosphate esters in municipal wastewater treatment process. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2016; 44(3): 98—103

12　吴丽雅, 宋秀兰, 林金华. Fenton 试剂法深度处理焦化废水的研究及产物分析. 科学技术与工程, 2015; 15(9): 271—274
Wu Liya, Song Xiulan, Lin Jinhua. Advanced treatment of coking wastewater by fenton reagent oxidation. Science Technology and Engineering, 2015; 15(9): 271—274

13　李定昌, 柴　涛, 宋宇超. 电-Fenton 法降解 TNT 弹药销毁废水. 环境工程学报, 2015; 9(3): 1298—1302
Li Dingchang, Chai Tao, Song Yuchao. Degradation of TNT ammunition disposal wastewater by electro-Fenton method. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015; 9(3): 1297—1302

14　景　江, 吴菊珍. US/Fenton 联合催化氧化预处理高浓度有机农药废水的研究. 科学技术与工程, 2016; 16(16): 105—109
Jing Jiang, Wu Juzhen. Study on the treatment of high concentration organic pesticide wastewater by US/fenton combined catalytic oxidation. Science Technology and Engineering, 2016; 16 (16): 105—109

15　刘祖发, 周月英, 张骏鹏,等. 广州市饮用水中消毒副产物卤乙酸的毒性及其降解研究. 亚热带资源与环境学报, 2015; 10(3): 2—10
Liu Zufa, Zhou Yueying, Zhang Junpeng, *et al*. Disinfection byproducts haloacetic acids of Guangzhou drinking water: toxicity and degradation. Journal of Subtropical Resources and Environment, 2015; 10(3): 2—10

16　杜彦生, 储金宇, 黎　欢. 电-Fenton 法处理二硝基重氮酚废水的试验研究. 科学技术与工程, 2014; 14(30): 277—279
Du Yansheng, Chu Jinyu, Li Huan. Study of DDNP wastewater treatment by electro-fenton Progress. Science Technology and Engineering, 2014; 14(30): 277—279

17　Martínez-Huitle C A, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3): 105—145

18　Papadopoulos A, Fatta D, Loizidou M. Development and optimization of dark Fenton oxidation for treatment of textile wastewaters with high organic load. Journal of Hazardous Materials, 2007; 146(3): 558—563

19 林雯杰, 王 菁, 孟宣宇, 等. 电-Fenton 法处理页岩气压裂返排液. 环境工程学报, 2017; 11(2): 857—861
Lin Wenjie, Wang Jing, Meng Xuanyu, *et al.* Treatment of shale gas fracturing flowback fluid by electro-Fenton process. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017; 11(2): 857—861

20 肖羽堂, 李志花, 许双双, 等. 太阳光/电-Fenton 法降解 H-acid 的表观动力学研究. 环境化学, 2011, 30(2): 544—548
XiaoYutang, Li Zhihua, Xu Shuangshuang, *et al.* Study on apparent kinetics of H-acid degradation by solar photo electro-Fenton method. Environmental Chemistry, 2011; 30(2): 544—548

Characteristic of the Degradation of OPEs in Water by Fenton and EF-Fenton Process

ZHOU Yue-ying[1], XU Hui[2], LIU Zu-fa[2*]
(Xinhua College of Sun Yat-sen University[1], Guangzhou 510520, China; Center for Water Resource and Environment, Sun Yat-sen University[2], Guangzhou 510275, China)

[**Abstract**] Advanced oxidation technology like Fenton and EF-Fenton are used to remove organophosphate esters (OPEs), including TCEP and TEP, in water. A series of system experiments and the establishing of dynamical equations are for the purpose of finding out the characteristic of degradation of OPEs. The main conclusions are as follows: ① Under certain conditions, it is obviously that the initial concentration of OPEs, H_2O_2 and Fe^{2+} all have a positive correlativity with the reaction rate of Fenton degrades OPEs in water; ② The reaction rate of TEP in water by EF-Fenton process is influenced by initial electric potential and the concentration of Fe^{2+}, TEP. The electric potential has a greater influence; ③ Compared to ordinary Fenton advanced oxidation technology, EF-Fenton has merits like reacting more completely and low energy consumption, but the reaction time is longer; ④ The dynamical equations of TCEP, TEP in water by Fenton process and the TEP in water by EF-Fenton process are: $\gamma = 10^{0.2029}P^{1.0599}F^{1.4181}H^{0.6736}$, $\gamma = 10^{0.8177}P^{1.0810}F^{1.1551}H^{0.5108}$, $\gamma = 10^{-1.0650}P^{1.1138}V^{1.7487}$.

[**Key words**] Fenton EF-Fenton organophosphate esters kinetic