

电催化-臭氧协同增效水处理技术 研究进展与机理分析

朱 昊, 王电站, 周立祥*

(南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 211800)

摘要: 电催化-臭氧协同技术(Electrocatalytic-Ozone, ECO)因其反应速度快、有机物矿化效率高且运行成本相对较低,已成为水处理领域的研究前沿与热点。系统综述 ECO 协同技术的研究进展,主要包括(1)技术分类,详细介绍了 ECO 的 3 种模式:电催化-臭氧氧化串联、臭氧-电催化氧化串联及电催化耦合臭氧氧化;(2)关键影响因素,重点分析了阳极材料(如镍锑共掺杂二氧化锡、石墨毡和活性炭纤维)、阴极材料(如碳-聚四氟乙烯复合材料、铁氮共掺杂碳纳米管)、电流密度、臭氧浓度及溶液 pH 等对反应性能的影响;(3)应用场景,系统评述了 ECO 在抗生素废水、印染废水、垃圾渗滤液等复杂水质处理中的效能验证。在反应机理方面,深入探讨了 ECO 体系中的关键活性物种的生成及作用机制,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成途径、贡献度及其协同效应,同时以苯酚和布洛芬为典型模型污染物,解析了其氧化过程中间产物生成、断键规律及最终矿化路径。此外,还分析了含 Cl^- 废水电催化氧化过程中氯酸盐与副产物的生成机理。综合来看,尽管 ECO 技术展现出巨大潜力,但其工程化应用仍面临严峻挑战,如电极材料在复杂水质条件下的长效稳定性与广谱适应性有待提升;反应过程中多种活性物种共存及其相互作用,导致反应路径复杂、调控机制尚不明晰。基于此,对未来研究的重点进行展望,包括颠覆性电极材料设计、人工智能辅助工艺优化、多技术耦合的可行性评估及全生命周期环境经济性分析。综述整合 ECO 协同技术的最新研究成果,旨在为其在水处理工程中的规模化应用提供技术支撑。

关键词: 电催化-臭氧; 高级氧化技术; 电极材料; 活性物种; 羟基自由基

中图分类号: X703

文献标识码: A

Advances and Mechanistic Insights into Water Treatment Technology of Synergistic Electrocatalytic-Ozone

ZHU Hao, WANG Dianzhan, ZHOU Lixiang*

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 211800, China)

Abstract: The electrocatalytic-ozone (ECO) synergistic technology has emerged as a frontier and hotspot in water treatment research, owing to its advantages such as rapid reaction kinetics, high efficiency in organic compound mineralization, and relatively low operational costs. This review systematically summarizes recent advances in ECO technology, focusing on the following aspects: (1) Classification of operational modes, including electrocatalysis followed by ozonation, ozonation followed by electrocatalysis, and integrated electrocatalysis-ozone systems; (2) Key influencing factors, with emphasis on anode materials (e.g., nickel-antimony co-doped tin oxide, graphite felt, and activated carbon fiber), cathode materials (e.g., carbon-polytetrafluoroethylene composites and iron-nitrogen co-doped carbon nanotubes), and operational parameters such as current density, ozone concentration

收稿日期: 2025-08-22

修回日期: 2025-10-10

接受日期: 2025-10-12

DOI: 10.20078/j.eep.20251006

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42377063)

第一作者: 朱 昊(1992—),男,辽宁本溪人,副研究员,主要研究方向为废水处理及资源化利用。E-mail: zhuhao@njau.edu.cn

*通讯作者: 周立祥(1965—),男,湖南衡山人,教授,主要研究方向为水和废水处理。E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

gradients, and solution pH; (3) Application scenarios, highlighting performance evaluations in complex aqueous matrices including antibiotic wastewater, dyeing wastewater, and landfill leachate. On the mechanistic level, this review analyzes the generation and roles of reactive oxygen species (ROS) in ECO systems, including hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), their formation pathways, synergistic effects, and contributions to pollutant degradation. Typical contaminants such as phenol and ibuprofen are used as model compounds for detailed analysis of oxidation intermediates, bond cleavage patterns, and final mineralization. Additionally, the formation of chlorate and other by-products during electrocatalytic oxidation in chloride-containing wastewater is also addressed. Despite its promising potential, ECO technology faces several challenges in practical implementation. These include the long-term stability and broad-spectrum adaptability of electrode materials under complex water quality conditions, as well as the intricate interactions of multiple ROS that complicate reaction pathways and obscure regulatory mechanisms. Finally, this review outlines future research directions such as the development of advanced electrode materials, AI-assisted process optimization, integration with other treatment technologies, and comprehensive environmental-economic life cycle assessments. By consolidating recent research and mechanistic insights, this review aims to provide technical support for the large-scale application of ECO technology in water treatment engineering.

Keywords: Electrocatalytic-ozone; Advanced oxidation processes (AOPs); Electrode materials; Reactive species; Hydroxyl radical

0 引言

近年来,持久性有机物、内分泌干扰物及抗生素等新污染物在水体环境中被频繁检出^[1]。随着全球工业化的加速推进,大量难降解有机物持续输入水生环境,其持久性、生物累积性与毒性对水生生态安全和公共卫生健康构成威胁^[2]。针对组分复杂、可生化性差的废水,生物处理技术存在去除效率低、过程效能受限(如污泥产率高)等不足,且未能完全矿化的中间产物可能具有更高生态毒性^[3]。因此,亟须突破现有技术瓶颈,开发针对难降解污染物的高效水处理技术。

高级氧化技术因其反应速率快、污染物去除效率高、二次污染风险低等显著优势,已发展为去除水体中难降解有机物的有效方式,在水处理中应用广泛。Fenton 氧化技术以操作简便、设备投资低等优势,常用于高浓度有机废水处理。然而,Fenton 氧化过程需严格调控酸性环境,并面临铁泥二次污染等瓶颈^[4]。光催化氧化技术利用光能驱动,不依赖化学药剂,环境兼容性突出,适用于饮用水净化等高标准深度处理。然而,光催化氧化受限于光能利用率低、水体浊度干扰等因素^[5]。臭氧氧化技术主要通过臭氧的亲电反应、亲核反应等直接作用于有机物。然而,臭氧直接氧化过程对某些特定结构的污染物反应活性较低,导致

目标有机物的矿化程度不够理想^[6]。此外,臭氧发生器运行需要高能耗以及臭氧在水溶液中溶解度低等因素,进一步制约了臭氧直接氧化的规模化应用^[7]。相比臭氧直接氧化过程,其间接氧化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有更高的氧化还原电位,能够实现多种有机物的非选择性、高效降解^[8]。因此,将臭氧氧化与其他单元技术耦合,协同增强 $\cdot\text{OH}$ 的生成效率,改善臭氧与目标污染物的传质过程,有助于优化臭氧投加量与降低运行成本。

ECO 协同技术凭借其运行成本较低、污染物矿化程度高等优势,有效弥补了电催化氧化能耗高及臭氧氧化矿化能力有限的不足,已成为水处理领域的研究热点^[9-10]。ECO 协同过程通常涵盖多种反应路径,包括臭氧的直接与间接氧化、阳极氧化、阴极还原产过氧化氢(H_2O_2)引发的氧化反应等。得益于反应路径的协同与强化,体系内 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率显著提升,臭氧的传质与利用效率也得到有效改善,同步提高了污染物降解速率与矿化程度^[11]。研究表明,ECO 体系的电极材料及关键运行参数(如电流密度、臭氧浓度等)直接调控活性物种的产生效率与反应路径,进而影响目标污染物的去除效率^[12]。在污染物降解过程中,多种活性物种共同参与反应,除核心的 $\cdot\text{OH}$ 外,还包括超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、臭氧阴离子自由基等^[12]。这些活性物种通过直接攻击有机物

或触发复杂的链式催化反应,实现有机物的开环、断链直至彻底矿化为 CO_2 和 H_2O 。目前,大多数学者聚焦 ECO 协同技术在水处理领域的应用研究,但尚缺乏关键因素对反应体系系统化影响的深入探讨,该技术对不同水质特征与污染物类型的普适性与针对性有待更系统地梳理与评估,反应过程活性物种的识别及其相对贡献的解析仍具挑战性,典型污染物在 ECO 协同技术体系中的降解路径与中间产物演化规律的研究深度仍显不足。

基于上述研究现状,本文旨在系统归纳当前 ECO 协同技术的主要分类,剖析影响其效能的关键运行参数,梳理该技术在不同水处理应用领域

的研究进展,掌握体系中活性物种的协同作用机制,解析代表性有机物的降解路径。探讨当前 ECO 协同技术面临的工程化挑战并展望未来重点研究方向,为深入理解该技术的内在机理、推动其工程应用及未来水处理技术的创新选择提供理论参考与实践指导。

1 ECO 协同技术研究进展

1.1 技术分类

ECO 协同技术依据工艺流程中电催化氧化单元与臭氧氧化单元的相对空间位置,将系统分为 3 种主要模式(图 1):电催化-臭氧氧化串联、臭氧-电催化氧化串联、电催化耦合臭氧氧化。其中臭氧可外源引入或由电极自生成。

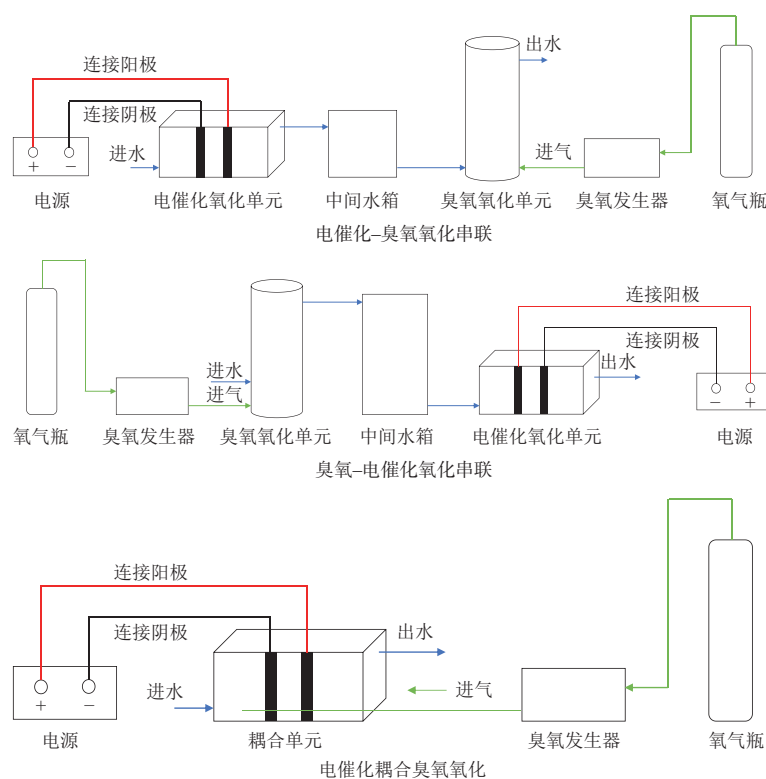


图 1 3 种 ECO 协同技术模式

Fig. 1 Three modes of ECO synergistic technology

现有研究对不同串联模式的效能差异与内在机制进行了探索^[13]。学者采用电催化-臭氧氧化串联工艺处理反渗透浓盐水,其化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 为 750 mg/L, Cl^- 含量为 6 000 mg/L。当电催化氧化单元与臭氧氧化单元反应时间均设定为 30 min 时,电催化氧化阶段对 COD 的去除率可达 80.8%,后续臭氧氧化仅使总去除率小幅提升至 83.4%。深入分析表明,电催化氧化过程可能生成了抑制后续臭氧氧化反应效率的中间产物。为优化处理效果,研究

者尝试了反向的臭氧-电催化氧化串联工艺。在该模式下,浓盐水首先进行臭氧预处理(30 min),其 COD 去除率仅为 14.5%,经后续电催化氧化处理 30 min 后,总 COD 去除率显著跃升至 92.3%。性能提升的关键在于臭氧预氧化有效破坏了难降解有机物的稳定结构,生成了更易被电化学生活性物种(如 $\cdot\text{OH}$ 、活性氯)攻击和降解的中间产物,从而在电催化氧化单元实现了高效矿化。然而,上述串联工艺存在固有局限:设备需配备独立反应器及连接管路,且于臭氧氧化单元通入的大量氧

气未有效转化为臭氧或参与反应即逸散,导致氧气利用效率较低。随着电极材料与反应器设计的深入研究,电催化耦合臭氧氧化技术的优势愈发明显,该技术将电催化过程与外源引入(图 1)或电极自生成臭氧集成于单一反应器内,不仅大幅缩减了系统占地面积,其核心优势在于电极(尤其是阴极)利用氧气高效电化学还原生成的 H_2O_2 可进一步与溶解臭氧反应,触发并强化自由基链式反应,显著提升体系活性物种的生成^[14]。这一机制有效弥补了传统串联工艺中自由基生成不足、氧气利用率低的缺陷。鉴于耦合技术在空间集约性、反应效率及运行成本优化方面的显著优势,已成为当前 ECO 应用于水处理领域的研究热点。因此,对电催化耦合臭氧氧化技术进行系统梳理与深入探讨具有重要的理论与应用价值,以下 ECO 协同技术均指代电催化耦合臭氧氧化。

1.2 关键因素

ECO 协同技术作为一种高级氧化工艺,核心在于电催化氧化单元与臭氧氧化单元的耦合。该体系涉及多变量相互作用,处理效能显著受控于若干关键参数。其中,电极材料特性与核心操作条件(电流密度、臭氧浓度、溶液 pH)是重点研究与优化的因素。深入阐明这些关键参数对污染物降解效率的影响,对于该技术的理论解析与实际应用优化至关重要。

1.2.1 电极材料

(1) 阳极材料

ECO 协同技术因其高效去除难降解有机物的能力而受到广泛关注。在该体系中,钛基复合材料凭借其优异的电催化活性、高效的阳极氧化能力等,成为应用最为广泛的阳极材料之一。为提升阳极性能,研究者在钛网基底上成功构建了镍锑共掺杂二氧化锡催化阳极^[15]。系统研究表明,该改性阳极在 ECO 体系中主要发挥以下关键作用:(1)强化阳极氧化效能,(2)提高臭氧生成效率,(3)促进氧还原产 H_2O_2 。以苯酚为模型化合物的降解实验中,在该阳极构建的 ECO 体系作用下,苯酚可实现完全降解,且总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)去除率高达 95%,证实了该系统的高效性。与传统技术相比,基于该阳极的 ECO 协同技术展现出显著优势,不仅能有效抑制苯酚降解过程中有毒中间产物的积累,还降低了 35.7% 的能耗,体现了其高效节能的特点。后续研究在钛基体负载镍锑共掺杂二氧化锡活性层的

制备过程中,引入二氧化钛纳米管阵列作为中间层^[16]。这一结构设计带来了多重效益,中间层的设计不但进一步提高了阳极对有机物的氧化效率,促进了臭氧的生成,而且显著延长电极寿命。基于此阳极构建的 ECO 体系展现出更强的氧化能力,在处理垃圾渗滤液生物系统出水中,该体系在较低的能耗水平(45 (kW·h)/t)下,实现了超 92% 的 TOC 去除率,证明了其在处理难降解有机废水方面的巨大潜力与工程应用价值。

具有纳米花特殊形貌的钛基阳极也被开发用于强化 ECO 协同技术,研究表明,二氧化钛纳米花涂覆的多孔钛气体扩散器阳极在 ECO 体系中扮演着至关重要的角色^[17]。该阳极能够显著增强药品等微污染物的降解效率,促进臭氧的分解。钛基阳极的表面性质是决定其性能的核心因素,且主要受水热合成条件调控。其中,表面吸附氧作为重要的表面活性位点,其含量与阳极性能呈显著正相关:表面活性位点浓度越高,对对氯苯甲酸的降解速率、臭氧分解效率以及活性物种的生成量等表现出更强的促进作用,这为通过材料表面修饰定向设计高性能 ECO 阳极提供了重要理论依据。

尽管钛基阳极应用广泛,具有高导电性、优异化学稳定性及强耐腐蚀性的碳质材料同样被视为 ECO 体系中极具潜力的阳极^[18-19]。研究者对比了在 ECO 体系中掺硼金刚石(Boron-doped diamond, BDD)与铂作为阳极的催化性能^[18]。当阴极为不锈钢,阳极由铂替换为 BDD 时,平均槽电压从约 7.8 V 升高至 10.2 V,体系的 TOC 去除率显著提升了 27.4%。在使用铂阳极时,草酸主要通过吸附在阳极表面后发生直接电子转移而被氧化降解。相比之下,BDD 阳极具有优异的·OH 生成能力,阳极表面由水氧化产生的高活性·OH 可以间接氧化并高效矿化目标污染物,因此该阳极在 TOC 去除方面更具优势。然而,BDD 阳极在 ECO 体系中的应用仍面临挑战,高昂的制造成本限制了其作为 ECO 体系的最佳阳极。

为开发更具成本效益的 ECO 系统,研究聚焦于低成本碳基阳极,如石墨毡和活性炭纤维^[19]。研究结果显示,将碳基阳极应用于强化布洛芬去除,在 20 min 处理时间内,石墨毡和活性炭纤维处理体系对应的布洛芬去除率为 91.2% 和 98.6%,相应的·OH 贡献率分别是 54.0% 和 80.9%。同时,石墨毡的直接电子转移、活性炭纤维的吸附作

用在污染物去除过程中亦扮演着不可忽视的辅助角色。研究证实,阳极表面丰富的含氧官能团对于维持系统长期运行至关重要。基于石墨毡和活性炭纤维阳极的 ECO 系统运行能耗显著低于铂阳极,具有高效降解污染物的能力和良好的经济性前景。

(2) 阴极材料

碳基材料因其优异的导电性、化学稳定性及可调控的表面性质,已成为 ECO 体系中极具吸引力的阴极材料,受到广泛关注。例如,将掺氧碳纳米管修饰于碳毡表面作为 ECO 阴极,在降解莠去津时表现出显著增强的催化活性,其表现一级反应速率常数是未掺氧阴极的 2.3 倍^[20]。该修饰阴极材料展现出良好的稳定性,在连续 20 次循环降解实验中性能未出现明显衰减,且对多种典型有机物(如卡马西平、磺胺甲噁唑、苯酚等)具有稳定的降解效率。为进一步提升碳基阴极的电催化性能,研究者引入了微纳米气泡曝气技术以强化气相传质效率^[21]。在以石墨烯为阴极的微纳米气泡曝气耦合 ECO 体系中,臭氧传质系数较传统曝气方式提高了 2.0~4.5 倍。得益于传质效率的显著改善,该协同工艺对强臭氧抗性药物布洛芬的去除效果大幅提高,平均降解率达 98.4%,而传统曝气 ECO 体系仅为 47.3%。

碳-聚四氟乙烯复合材料同样展现出高性能 ECO 阴极的潜力。ZHANG 等^[22]构建了基于碳-聚四氟乙烯阴极的 ECO 体系,并用于处理吡虫啉。对比研究表明,单独臭氧氧化对吡虫啉的去除率低于 20%,而 ECO 体系则实现了超 80% 的高效去除。类似地,针对抗生素左氧氟沙星的降解,研究者开发了石墨毡耦合碳-聚四氟乙烯构成的空气扩散阴极^[23]。在优化条件下,该体系实现了目标物 63% 的矿化率。

在碳基底表面负载活性金属是优化阴极催化性能的另一有效策略。XIE 等^[24]将零价铁负载于碳球上制成复合阴极,应用于 ECO 体系降解苯酚。结果表明,该阴极显著加速了反应进程,苯酚在 15 min 完全去除。同时该材料表现出良好的稳定性,反应 60 min 后铁离子溶出浓度为 1.61 mg/L。该阴极的应用使臭氧和 H_2O_2 利用率分别提高了 1.9%~11.5% 和 16.8%~27.1%。此外,将一系列铁基层状双金属氢氧化物负载于石墨毡阴极,可进一步强化 ECO 体系对有机物的去除^[25]。其中,负载铁铜双金属修饰的阴极表现尤为突出,对草酸

的去除率高达 91.2%,约为未修饰电极的 2 倍。另有报道证实^[26],铁氮共掺杂碳纳米管阴极可显著促进 ECO 体系对莠去津的降解与矿化,该材料中零价铁位点与铁-氮配位结构之间存在协同催化效应,有效活化 H_2O_2 与臭氧,使莠去津的降解速率常数提高了约 2 倍。

1.2.2 操作参数

操作参数与污染物的去除密切相关,目前研究较多的 ECO 体系操作参数有电流密度、臭氧浓度和溶液 pH,为此后续重点讨论这 3 个参数对体系的影响。

电流密度作为 ECO 体系的核心操作参数,直接影响反应动力学和自由基生成效率。基于二氧化钨阳极与碳球负载零价铁阴极构建的 ECO 体系中^[24],苯酚降解实验数据显示:当电流密度由 25 mA/cm² 提升至 50 mA/cm² 时,苯酚去除率从 95.6% 增至 100.0%,但当电流密度为 100 mA/cm² 时,去除率反而下降至 90.0%。适度增大电流密度可加快电子转移速率,促进阴极氧还原反应生成 H_2O_2 ,进而通过类芬顿反应产生 $\cdot OH$;过高的电流密度会导致 H_2O_2 浓度高于阈值,诱发自由基淬灭反应,导致有效自由基浓度降低。类似动力学特征与氮掺杂颗粒活性炭强化 ECO 体系降解吡唑的研究一致^[27]。实验表明,电流密度由 10 mA/cm² 增至 30 mA/cm² 时,促进了 H_2O_2 与 $\cdot OH$ 的生成,而电流密度超过 40 mA/cm² 时,阳极过电位增加,诱导催化层剥落,体系稳定性显著降低。30 mA/cm² 为 ECO 体系最佳电流密度,此时吡唑去除率达峰值。

臭氧浓度梯度实验表明,当臭氧浓度从 2.5 mg/L 升至 7.5 mg/L 时,吡唑去除率由 95.16% 提升至 100%,主要归因于提高臭氧浓度能增加臭氧在水中的溶解及其向活性物种的转化,进气中氧气量随之提高并促进 ECO 体系 H_2O_2 的生成。值得注意的是,当臭氧浓度进一步增加时,臭氧溶解度达到动态平衡,气相臭氧逸出率增加,导致有机物去除率增幅较小。在铂阳极/铁氧体改性碳纳米管空气阴极体系处理有机碘化合物的研究中^[28],当臭氧浓度从 10 mg/L 增加为 30 mg/L 时,气相臭氧向液相传质的强化加速了臭氧阴极还原、 H_2O_2 氧化、臭氧催化氧化等反应,促进了活性物种的生成及对有机物的氧化,但高臭氧浓度可能诱发生成毒性更强的副产物。

溶液 pH 对 ECO 体系的影响呈现典型非单调

特征。在铂阳极/铁氧化物改性碳纳米管空气阴极体系中有有机物去除率随 pH 升高(3~11)单调增长至 82.3%^[28], 而以尺寸稳定阳极 (Dimensionally Stable Anode, DSA)/碳毡载掺氧碳纳米管阴极、铂阳极/碳-聚四氟乙烯阴极的 ECO 体系则在 pH 为 3、7 时有有机物降解速率呈现峰值^[20, 29]。这种差异性源于 pH 对多重反应路径的调控不同^[28, 30-31]; 碱性条件促进臭氧向·OH 转化的链式反应, 但过量HO₂⁻会淬灭·OH; 酸性条件抑制臭氧分解但促

进 H₂O₂ 积累, 同时能改变污染物质子化状态; 电极表面 ζ 电位随 pH 变化显著, 影响污染物传质效率。该现象表明, 在实际工程中需根据目标物和电极特性优化 pH 调控策略。

1.3 应用领域

ECO 协同技术已在多种废水处理领域展现出良好的应用潜力, 包括抗生素废水、印染废水、垃圾渗滤液等, 详见表 1。

表 1 ECO 协同水处理技术研究进展
Table 1 Research progress of ECO synergistic water treatment technology

水质类型	水质特征	阳极	阴极	处理效果	反应条件	系统稳定性	能耗	参考文献
抗生素废水	环丙沙星 50 mg/L	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	碳棒	90 min TOC 去除率 30%	臭氧投量 12.5 mg/min; 电流大小 50 mA; pH 为 6.97	—	9.21 (kW·h)/g TOC	[32]
抗生素废水	环丙沙星 50 mg/L	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	碳棒	50 min 环丙沙星去除率 100% 90 min TOC 去除率 42.3%	臭氧投量 12.5 mg/min; 电流大小 50 mA; 粒子电极投量 2 g/L; pH 为 6.98	4 次重复实验中 TOC 去除率波动较小; 粒子电极金属浸出量 16.1 ug/L	—	[33]
抗生素废水	左氧氟沙星 100 mg/L	铂电极	α-FeOOH/碳-聚四氟乙烯	25 min 去除率 100%	臭氧浓度 2 mg/L; 电流大小 300 mA; pH 为 9	5 次重复实验表明该电极具有良好的稳定性	—	[34]
抗生素废水	四环素 120 mg/L 磷酸氯喹 100 mg/L	铂片 钛片 不锈钢	气体扩散 阴极	10 min 四环素去除率 98.6% 10 min 磷酸氯喹去除 74.05%	臭氧浓度 10 mg/L; 电流大小 200 mA; pH 为 7	10 次重复实验阳极稳定性良好	—	[35]
印染废水	COD 为 2 215 mg/L	DSA	钛板	4 h COD 去除率 61.76%	臭氧浓度 47 mg/L; 电流密度 9.5 mA·cm ⁻² ; pH 为 13.01	—	—	[36]
垃圾渗滤液	COD 为 11 600 mg/L	BDD	气体扩散 阴极	3 h COD 去除率 30.1%	臭氧浓度 90 mg/L; 电流大小 400 mA; pH 为 6.4	—	较臭氧氧化、电催化氧化技术能耗下降 22%~53%	[37]
泡菜废水	COD 为 13 500 mg/L	DSA	活性炭纤维	12 h COD 去除率 78.6%	臭氧流量 0.4 L/min; 电流密度 50 mA/cm ² ; pH 为 7.5	—	—	[38]

研究表明, 不同电极组合的 ECO 体系对有机废水处理效能具有显著影响。以钌铱钛为阳极、碳棒为阴极的体系处理环丙沙星废水时, TOC 去除率为 30%, 能耗达 9.21 (kW·h)/(g TOC), 而添加粒子电极后, TOC 去除率提高了 12.3%, 证明粒子电极可有效降低单位矿化能耗^[32-33]。进一步对比阴极材料发现, α-FeOOH/碳-聚四氟乙烯阴极对左

氧氟沙星的 25 min 降解率为 100%, 若改用气体扩散阴极, 四环素和磷酸氯喹在 10 min 的降解率分别为 98.6% 和 74.05%^[34-35], 可能是因为磷酸氯喹因分子长链结构更难降解。气体扩散阴极的稳定性(10 次重复)优于 α-FeOOH/碳-聚四氟乙烯阴极(5 次)。在应用拓展方面, DSA/钛板阴极处理印染废水时表现出良好的有机物去除效果^[36]。针对

高浓度垃圾渗滤液, BDD 阳极/气体扩散阴极体系的 COD 去除率为 30.1%, 而 DSA/活性炭纤维阴极体系处理高浓度泡菜废水时 COD 去除率提升至 78.6%^[37-38], 证实 DSA 与 BDD 电极适用于高浓度有机废水, 但 DSA 需更长的处理时间。

2 ECO 协同技术机理分析

2.1 活性物种作用机制

ECO 体系中有有机物的降解与活性物种密切相关, 常见的活性物种有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、单线态氧 ($^1\text{O}_2$)。针对 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 为主导的路径, 以二氧化钛纳米花阳极/钛阴极体系为例, 布洛芬降解主要依赖 $\cdot\text{OH}$ (浓度为电催化氧化的 2.05 倍) 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[39]。 $\cdot\text{OH}$ 主要源自阴极反应, 一方面, 臭氧可与阴极还原生成的 H_2O_2 发生反应; 另一方面, 臭氧在阴极表面获得电子发生自分解, 其产物进一步与水反应。阳极反应亦可贡献少量 $\cdot\text{OH}$, 主要源于水在阳极表面的失电子过程, 以及二氧化钛空穴-电子对在水溶液中诱导生成的表面羟基。此外, 粒子电极的催化作用也发挥重要作用, 在含活性炭载铜粒子电极的钌铱钛为阳极、碳棒为阴极的体系中, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的贡献率分别为 67.56%、2.61% 和 19.91%^[33]。粒子表面的微电场与水相互作用产生 $\cdot\text{OH}$, 且粒子能将氧气还原为 H_2O_2 , 并使臭氧还原为活性物种。此外, 粒子表面的路易斯酸位点促进臭氧生成活性物种, 成为区别于其他体系的核心特性。基于含 Cl^- 体系的特殊性, 郭雨阁^[40]考察了钌铱钛为阳极、铁碳复合材料为阴极的 ECO 体系处理含 Cl^- 废水作用机理。研究发现体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 和含氯自由基, 其中阳极直接氧化、Fenton 氧化、臭氧/ H_2O_2 氧化、 Cl^- 介导氧化对有机物去除的贡献率分别为 66.85%、17.14%、12.36% 和 3.65%。与传统 ECO 体系不同的是, $\cdot\text{OH}$ 生成存在 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应的途径, 而水中的 Cl^- 、 ClO^- 与 $\cdot\text{OH}$ 作用会生成 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{ClO}\cdot$ 。王拓^[41]构建了一种基于钛镀铂电极 (作为阳极、阴极) 和颗粒活性炭粒子电极的 ECO 体系。该体系的反应机理主要依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 其产生路径包括过氧化反应、阴极臭氧还原、颗粒活性炭催化臭氧氧化以及阳极氧化等过程。实验测得该体系的 $\cdot\text{OH}$ 产量为 $1.6 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ 。相比之下, 在以锐钛矿晶型 TiO_2 膜曝气电极为阳极、碳网为阴极的 ECO 体系中, 尽管反应机理类似 (同样遵循 $\cdot\text{OH}$ 主导路径), 但 $\cdot\text{OH}$ 的积累量显著提升至 $8.41 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ^[42]。

这一差异主要归因于阳极的独特锐钛矿晶型结构, 其高催化活性和表面特性促进了 $\cdot\text{OH}$ 的高效生成与积累。

2.2 有机物降解路径

本研究从 ECO 体系可处理的有机物中, 选取研究较为深入的苯酚和布洛芬 2 种典型有机污染物为代表, 系统阐述其在 ECO 体系中的降解演化规律, 如图 2 所示。

以苯酚为研究对象的实验中, 研究人员构建了以 BDD 阳极与气体扩散阴极为核心的 ECO 反应体系, 并对目标物降解路径进行了深入探究^[43]。通过液相色谱-质谱联用与气相色谱-质谱联用等现代分析手段, 检出包括邻苯二酚、对苯二酚等在内的多种中间代谢产物, 表明苯酚在 ECO 体系中经历了多阶段的氧化转化过程。具体而言, $\cdot\text{OH}$ 作为体系中的主要活性物种, 首先通过亲电加成反应选择性地攻击苯环的邻位与对位碳原子, 生成不稳定的二羟基苯基中间体。随后, 该中间体在另一 $\cdot\text{OH}$ 的抽氢作用下进一步转化为邻苯二酚与对苯二酚。这 2 种酚类衍生物继续被氧化, 生成相应的醌类化合物。值得注意的是, 在该 ECO 反应体系中还检测到苯甲醛、苯甲酸等 2 种相对罕见的降解中间产物, 可能源自苯酚的羰基化过程。随着反应的持续进行, 苯环结构进一步断裂, 碳链开环生成不饱和和低分子有机酸, 顺丁烯二酸可发生异构化反应, 生成反式结构的反丁烯二酸, 最终部分降解中间产物可被完全矿化为 CO_2 和 H_2O , 体现了 ECO 协同技术在彻底去除苯酚方面的潜力。

在以箔片为阳极、碳-聚四氟乙烯为阴极的 ECO 体系中, 研究者系统分析了布洛芬的降解路径^[44], 图 2 为部分降解中间产物。布洛芬首先与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成多种羟基化衍生物, 随后这些中间产物经历一系列自由基介导的化学转化, 包括脱羧反应、脱甲基化等, 逐步降解为低分子量芳香族中间体。最终, 在臭氧与 $\cdot\text{OH}$ 的协同氧化作用下, 这些芳香族结构发生开环反应, 生成短链有机羧酸 (如草酸和乙酸)。这些羧酸产物进一步受到 $\cdot\text{OH}$ 的持续攻击转化为 CO_2 和 H_2O , 实现污染物的矿化去除。

在双金属阳极膜电催化原位产臭氧降解盐酸四环素的研究中, 通过色谱-质谱分析识别中间产物, 并揭示盐酸四环素降解机制主要依赖阳极催化膜原位生成的高浓度臭氧及其裂解产生的活性

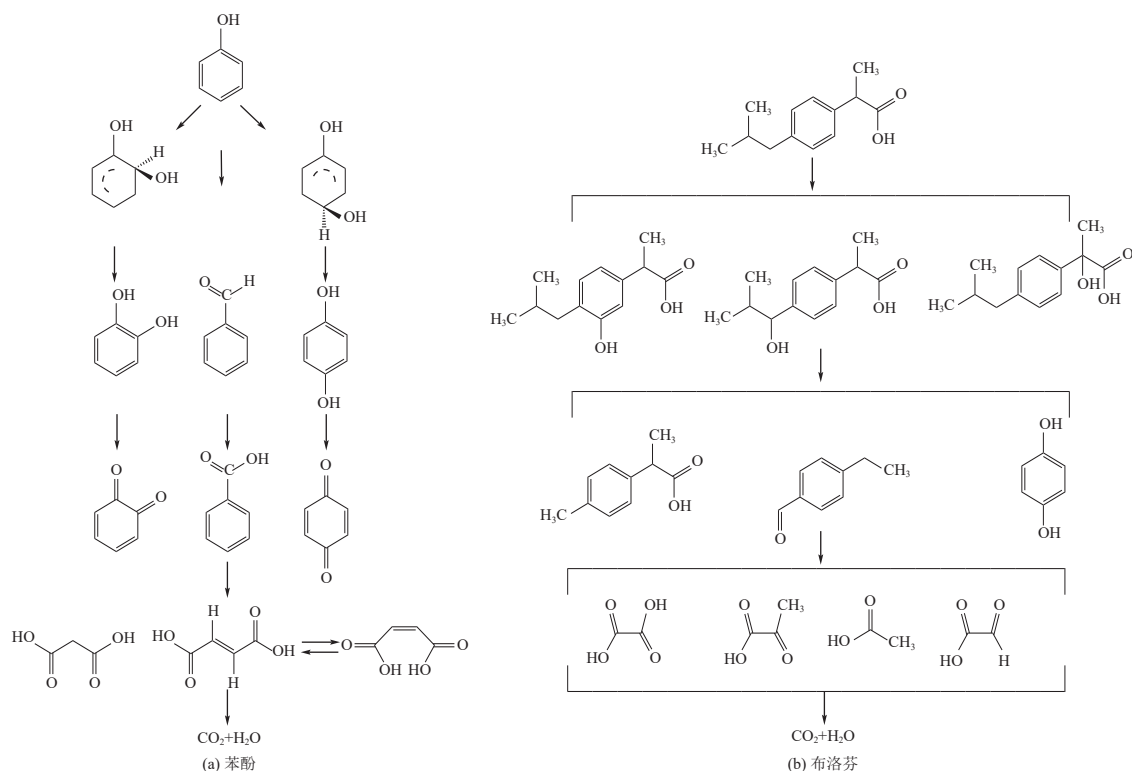


图2 苯酚和布洛芬在 ECO 体系的降解路径

Fig. 2 Degradation pathways of phenol and ibuprofen in the ECO system

氧化物^[45]。基于中间体演化规律,提出3条降解路径:路径Ⅰ始于 $\cdot\text{O}_2$ 对盐酸四环素的氧化,随后 $^1\text{O}_2$ 介入反应;路径Ⅱ由 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 协同引发去甲基化及初步氧化,继而在 $^1\text{O}_2$ 持续作用下发生关键环结构开裂;路径Ⅲ则呈现分支特征,在 $\cdot\text{O}_2$ 启动去甲基化后, $^1\text{O}_2$ 驱动环裂解与深度氧化。 $\cdot\text{O}_2$ 与 $^1\text{O}_2$ 为路径演进的核心驱动力,Co—N键的断裂是盐酸四环素电化学降解的限速步骤,该发现为优化催化剂设计提供了关键理论依据。

此外,在含 Cl^- 有机废水的电催化降解过程中, Cl^- 的存在会显著增加生成氯酸盐及具有致癌性、遗传毒性的消毒副产物(如三卤甲烷)风险。氯酸盐的生成路径为阳极将 Cl^- 氧化为 Cl_2 ,溶解的 Cl_2 与水反应生成 HClO 及其解离态 ClO^- 。随后, ClO^- 与 OH^- 发生反应生成 ClO_2^- , ClO_2^- 被 $\cdot\text{OH}$ 进一步氧化为 ClO_3^- 和 ClO_4^- ^[46]。对于典型副产物三卤甲烷,其主要源于阳极氧化产生的 HClO 与特定有机物的反应^[47]。例如,当反应存在间苯二酚时,其苯环上的2个羟基与 HClO 反应,生成的多氯代中间体水解开环后,经卤仿反应释放三氯甲烷;当反应存在 β -酮酸(天然有机物中羧酸的主要成分), β -酮酸通过系列转化后与 HClO 反应生

成氯代产物,研究者推测该氯代产物经卤仿反应生成三卤甲烷。

3 结论及展望

本文系统梳理了 ECO 协同技术在水处理应用的研究进展,从技术分类、关键因素、应用领域三个维度展开论述。重点剖析了电极材料特性以及电流密度、臭氧浓度等核心参数对 ECO 体系降解水中有机物效能的影响规律。通过实例论证了 ECO 协同技术在处理抗生素、印染废水及垃圾渗滤液等高难度、复杂组分废水中的高效去除特性。在反应机制层面,深入解析了 $\cdot\text{OH}$ 等关键活性物种的生成途径、相对贡献度及其主导作用,并以苯酚和布洛芬为代表污染物,阐释了其降解路径与中间产物演化规律,评述了 ECO 协同技术当前面临的以下主要挑战。

电极材料的长效性与水质适配性不足。当前主流电极(钎铌钛、BDD、碳基材料、钛板)中,BDD 虽具备高稳定性,但其高昂的投资费用与运维成本制约规模化应用。尽管通过碳基掺杂或钛基纳米化可提升低成本电极的催化耐久性,但处理含 Cl^- 废水时普遍存在氯酸盐等副产物的生成

风险, 根源在于电极界面 Cl^- 活化路径的不可控性, 亟须开发抗 Cl^- 干扰界面层的电极以突破适配性限制。

反应网络复杂性导致调控机制缺失。ECO 体系耦合阳极直接氧化、阴极氧还原、臭氧氧化、氯介导氧化、芬顿氧化(由电极种类决定)等多路径, 而实际废水中共存物质会显著干扰活性物种的生成。利用电子顺磁共振波谱仪、捕获剂抑制等方法难以解析多路径竞争机制, 致使主控物种靶向调控等关键问题依旧存在。

因此, 未来 ECO 协同技术的研究一方面可聚焦颠覆性电极材料的设计改造, 如在低成本电极基体层构建纳米限域空间, 负载单原子催化层实现原子级活性中心调控, 设计抗 Cl^- 干扰界面层, 提高电极材料的长效性与适配性。另一方面, 通过人工智能辅助工艺优化等手段, 解析 ECO 反应过程电极界面动态反应, 预测污染物降解路径, 实现对活性物种的生成及反应路径的优化调控。此外, 多技术耦合的可行性评估与全生命周期环境经济性分析也是未来的重点研究方向。

参考文献 (References):

- [1] PENG Fengjiao, FENG Xingjun, LI Sen, et al. Removal of emerging organic contaminants in a subsurface wastewater infiltration system: A preliminary study of microbial mechanism[J]. *Water Research*, 2025, 284: 123960.
- [2] BHATTACHARJEE S, OUSSADOU S E, MOUSA M, et al. Fate of emerging contaminants in an advanced SBR wastewater treatment and reuse facility incorporating UF, RO, and UV processes[J]. *Water Research*, 2024, 267: 122518.
- [3] ZHANG Huiqun, QUAN Haoting, SONG Shiliu, et al. Comprehensive assessment of toxicity and environmental risk associated with sulfamethoxazole biodegradation in sulfur-mediated biological wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2023, 246: 120753.
- [4] 熊兆锟, 辜凌云, 王莘皓, 等. 高级氧化技术在医院污水低碳无害化处理中的研究与应用 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(1): 52-64.
XIONG Zhaokun, GU Lingyun, WANG Xinhao, et al. Research and application of advanced oxidation technology for low carbon and harmless treatment of hospital wastewater[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(1): 52-64.
- [5] 柯灵非, 黄修玮. 高级催化氧化技术在水处理中的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2020, 34(4): 17-21.
KE Lingfei, HUANG Xiuwei. Research progress of advanced catalytic oxidation technology in water treatment[J]. *Energy Environmental Protection*, 2020, 34(4): 17-21.
- [6] XIE Xinyue, GUO Zhuang, HE Haiyang, et al. Mechanism insights into nitrogen vacancy ($\text{—C}\equiv\text{N}$) effect in Fe-CN for enhancing catalytic ozonation towards ibuprofen degradation: Electron donor and hydroxyl groups initiator[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 517: 164380.
- [7] CHENG Ting, LIU Yang, MIAO Fuming, et al. Catalytic ozonation degradation of sulfamethoxazole by high gravity coupled monolithic catalyst Ce-Co/CH: Efficacy, mechanism, pathways and toxicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163553.
- [8] YU Hui, LIN Xiaochuan, REN Shuxin, et al. A novel catalytic ozonation mechanism of MIL-53($\text{Fe}_{70}\text{Ce}_{30}$): Role of abundant oxygen vacancies and unsaturated metal centers generated via Ce-doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 514: 163242.
- [9] BAVASSO I, MONTANARO D, PETRUCCI E. Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 34: 101017.
- [10] SHOKRI A, SANAVI FARD M. Employing electro-peroxone process for industrial wastewater treatment: A critical review[J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(9): 5341-5367.
- [11] ZHANG Hanyue, LI Shasha, ZHANG Chaohui, et al. A critical review of ozone-based electrochemical advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals, stability evaluation, and application[J]. *Chemosphere*, 2024, 365: 143330.
- [12] CHEN Lu, WEI Lanlan, RU Yifan, et al. A mini-review of the electro-peroxone technology for wastewaters: Characteristics, mechanism and prospect[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(9): 108162.
- [13] 张占勋. 臭氧电催化氧化工艺处理反渗透高盐浓水的研究及应用 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019: 44-49.
ZHANG Zhanxun. Research and application of ozone electro-catalytic oxidation process for treatment of reverse osmosis high salt concentrated water[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019: 44-49.
- [14] GUO Yang, ZHAO Erzhao, WANG Jun, et al. Comparison of emerging contaminant abatement by conventional ozonation, catalytic ozonation, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and electro-peroxone processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121829.
- [15] QU Chao, SOOMRO G S, REN Na, et al. Enhanced electro-oxidation/peroxone (in situ) process with a Ti-based nickel-antimony doped tin oxide anode for phenol degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121398.
- [16] HE Yifen, QU Chao, REN Na, et al. Enhanced degradation of refractory organics in ORR-EO system with a blue TiO_2 nanotube array modified Ti-based Ni-Sb Co-doped SnO_2 anode[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(8): 109262.

- [17] LI Xinyang, CHENG Shuang, XU Rong, et al. Structure-activity relationships of TiO₂ nanoflower-coated Porous Ti anodes in electro-catazone process[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 11: 100347.
- [18] WANG Huijiao, YUAN Shi, ZHAN Juhong, et al. Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process[J]. *Water Research*, 2015, 80: 20–29.
- [19] DONG Zekun, YAO Jie, HU Zhihui, et al. Insight into roles of carbon anodes for removal of refractory organic contaminants in electro-peroxone system: Mechanism, performance and stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133957.
- [20] GU Jinyu, XIE Jinxin, LI Shasha, et al. Highly efficient electro-peroxone enhanced by oxygen-doped carbon nanotubes with triple role of in situ H₂O₂ generation, activation and catalytic ozonation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139597.
- [21] ZHANG Haichuan, LI Jiawei, YE Shanshan, et al. High-efficiently utilizing micro-nano ozone bubbles to enhance electro-peroxone process for rapid removal of trace pharmaceutical contaminants from hospital wastewater[J]. *Water Research*, 2024, 259: 121896.
- [22] ZHANG Yang, GAO Lingwei, ZHAN Juhong, et al. Degradation of the neonicotinoid insecticide imidacloprid by ozonation and the E-peroxone process: Mechanisms, transformation products, and toxicity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 128885.
- [23] CORNEJO O M, NAVA J L. Mineralization of the antibiotic levofloxacin by the electro-peroxone process using a filter-press flow cell with a 3D air-diffusion electrode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117661.
- [24] XIE Jinxin, ZHENG Yang, ZHANG Qizhan, et al. Constructing a carbon sphere-embedded Fe⁰ for accelerating electro-peroxone oxidation effectively: The dual catalytic role with O₃ and H₂O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121935.
- [25] DONG Zekun, YANG Jiao, YAO Jie, et al. Fe-based layered double hydroxides carbon cathode modulates oxygen reduction pathways and HO formation mechanism in electro-peroxone system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 363: 132212.
- [26] GU Jinyu, LI Shasha, XIE Jinxin, et al. Degradation of atrazine by electro-peroxone enhanced by Fe and N Co-doped carbon nanotubes with simultaneous catalysis of H₂O₂ and O₃[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140919.
- [27] ZHU Hongwei, CHENG Yijie, ZHU Jingjing, et al. Degradation of pyrazole wastewater by electro-peroxone with fluidized N-doped electrodes: Dual-zone synergistic catalytic reaction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126657.
- [28] WU Donghai, LU Guanghua, ZHANG Ran, et al. Effective degradation of diatrizoate by electro-peroxone process using ferrite/carbon nanotubes based gas diffusion cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236: 297–306.
- [29] LI Xiang, WANG Yujue, YUAN Shi, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process[J]. *Water Research*, 2014, 63: 81–93.
- [30] JIAO Yongli, LIU Liwei, ZHANG Qizhan, et al. Treatment of reverse osmosis concentrate from industrial coal wastewater using an electro-peroxone process with a natural air diffusion electrode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119667.
- [31] LI Xiang, WANG Yujue, ZHAO Jian, et al. Electro-peroxone treatment of the antidepressant venlafaxine: Operational parameters and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 298–306.
- [32] 刘苗奇. 电化学耦合臭氧微气泡处理环丙沙星废水效能及机理研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2023: 12–33.
- LIU Miaoqi. Degradation of ciprofloxacin wastewater by electrolysis coupled microbubble ozonation process: Performance and mechanism study[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2023: 12–33.
- [33] 庞勃. 三维电催化微气泡臭氧化环丙沙星性能及机理研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2024: 10–42.
- PANG Bo. Ciprofloxacin degradation in electrochemical microbubble ozonation system constructed with three-dimensional electrodes: performance and oxidation mechanism[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2024: 10–42.
- [34] 崔恩铭. 改性碳阴极用于电催化臭氧降解左氧氟沙星的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2023: 12–48.
- CUI Enming. Study on ozone combined with electro peroxone of levofloxacin by modified carbon cathode[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023: 12–48.
- [35] 徐雯. 新型气体扩散电极三相界面的构建及电催化臭氧降解医药废水的研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023: 62–70.
- XU Wen. Study on the construction of three-phase interface for novel gas diffusion electrode and degradation of pharmaceutical wastewater by Electro-peroxone process[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2023: 62–70.
- [36] 蒲柳, 唐俊, 陈武, 等. 电催化+臭氧协同技术处理印染废水的研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(9): 100–101.
- PU Liu, TANG Jun, CHEN Wu, et al. Research on the treatment of printing and dyeing wastewater by electrocatalysis+ozone synergistic technology[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2017, 37(9): 100–101.
- [37] 王会姣, 赵明川, 宋奕晓, 等. 电催化臭氧处理垃圾渗滤液综合研究型实验设计 [J]. 实验技术与管理, 2023, 40(5): 50–56.

- WANG Huijiao, ZHAO Mingchuan, SONG Yixiao, et al. Design of comprehensive research-oriented experiment on the electro-peroxone treatment of highly-concentrated landfill leachate[J]. *Experimental Technology and Management*, 2023, 40(5): 50–56.
- [38] 熊林生. 电催化耦合臭氧工艺高效处置泡菜废水的机制与效能研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2023: 51–53.
XIONG Linsheng. Study on the mechanism and efficiency of electrocatalytic coupled ozone process for the efficient treatment of pickle wastewater[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2023: 51–53.
- [39] 马富军. 电-多相臭氧催化氧化布洛芬药物的协同机制与影响机理研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2019: 20–44.
MA Fujun. Synergistic mechanism and influence mechanism of electro-catalytic heterogeneous ozonation of ibuprofen[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2019: 20–44.
- [40] 郭雨阁. 垃圾渗滤液的强效电化学-臭氧耦合工艺深度处理特性 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023: 9–56.
GUO Yuge. Advanced treatment characteristics of landfill leachate with powerful electrochemical-ozone coupling process[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2023: 9–56.
- [41] 王拓. 三维电极臭氧耦合体系构建及去除水中难降解有机污染物研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2020: 29–30.
WANG Tuo. Study on construction of three dimensional electrode ozone process and its preference of removing refractory organic pollutants in water[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020: 29–30.
- [42] 李燕楠. TiO₂ 膜曝气电极结构特征对电-多相臭氧催化工艺中羟基自由基产量的影响机制研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2020: 37–38.
LI Yannan. The influence mechanism of structural characteristics of TiO₂ film aeration electrode on the production of hydroxyl radicals in Electro-heterogeneous catalytic ozonation (E-catazone) process[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020: 37–38.
- [43] 姜丽雪. 电催化臭氧技术结合生物法降解含酚废水的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023: 14–57.
JIANG Lixue. Study on the degradation of phenolic wastewater by electro-peroxone technology combined with biological method[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023: 14–57.
- [44] 李响. 电催化臭氧技术对水中药物的去除性能和机理研究 [D]. 北京: 清华大学, 2016: 13–35.
LI Xiang. Degradation of pharmaceuticals in E-peroxone process: removal efficiency and mechanism[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016: 13–35.
- [45] 程心悦, 张晓楠, 高兆鹤, 等. 双金属阳极膜电催化原位产臭氧去除废水中的盐酸四环素 [J]. *环境工程学报*, 2025, 19(3): 595–604.
CHENG Xinyue, ZHANG Xiaonan, GAO Zhaohe, et al. Removal of tetracycline from wastewater by in situ-produced ozone through bimetallic anode membrane electrocatalysis[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2025, 19(3): 595–604.
- [46] SINGH S, SHARMA P, PANDEY A, et al. Challenges and contribution of electrochemical driven by-products in tannery wastewater treatment: Optimization, detection and distribution of reactive oxidation species[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 376: 124381.
- [47] FORSTER A L B, WISKUR S L, RICHARDSON S D. Formation of eight classes of DBPs from chlorine, chloramine, and ozone: Mechanisms and formation pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(30): 15594–15611.