



Fenton 反应中加速 Fe^{III} 还原为 Fe^{II} 的研究进展及展望

朱紫燕¹, 王孝文¹, 王允东¹, 杨海亮², 李 勇¹, 刘 忻¹

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009;

2. 苏州科特环保股份有限公司, 江苏苏州 215164)

[摘要] Fenton 反应作为当今高级氧化技术的代表, 已被广泛应用于难降解有机废水的处理。但工程实践中发现, 因体系内 Fe^{II} 迅速消耗、 Fe^{III} 快速积累产生大量难以处置的铁泥, 成为 Fenton 技术进一步推广应用的桎梏。加速 Fenton 反应中 Fe^{III} 还原为 Fe^{II} , 尽可能实现体系内 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 循环, 以此减少 Fe^{II} 投加和铁泥产生是未来有望实现突破的一种解决思路。近年来关于加速 Fenton 反应中 Fe^{III} 还原为 Fe^{II} 的研究主要分为 2 个方面: 输入能量和投加物质。回顾了不同物质和能量形式对于反应体系催化降解能力的强化作用, 如 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 比例增大、污染物去除率提高、降解速率加快等, 同时分析了其中的反应原理。最后基于相关技术在实际应用中存在的一些问题, 指出提高能量利用率和优化物质选择是未来研究的重点。

[关键词] Fenton 反应; 难降解有机废水; 铁价态循环; 输入能量

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0001-10

Research progress and prospect of accelerating reduction of Fe^{III} to Fe^{II} in Fenton reaction

ZHU Ziyan¹, WANG Xiaowen¹, WANG Yundong¹, YANG Hailiang², LI Yong¹, LIU Xin¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Kete Environmental Protection Co., Ltd., Suzhou 215164, China)

Abstract: As a representative of advanced oxidation technology nowadays, Fenton reaction has been widely used in the treatment of refractory organic wastewater. However, engineering practice witnesses masses of troublesome iron sludge produced because Fe^{II} is fast consumed while Fe^{III} is rapidly accumulated, which constraints further promotion and application of the Fenton reaction. One promising solution to break this shackles in the future is accelerating Fe^{III} reduction to Fe^{II} , which makes the $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ cycling possible, also reduces Fe^{II} dosage and iron sludge. Studies on the topic of accelerating Fe^{III} reduction to Fe^{II} recent years can be divided into two groups: energy input and substance adding. The effects of different substances and energy forms on the catalytic degradation ability of the reaction system were reviewed, including the increase of $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ratio, the improvement of pollutant removal efficiency and the acceleration of degradation rate. Meanwhile the reaction principles were analyzed. Finally, based on the problems existed in the practical application, it was proposed that increasing energy utilization and optimizing selection of substances would be the focus of future research.

Key words: Fenton reaction; refractory organic wastewater; cycling of iron; energy applied

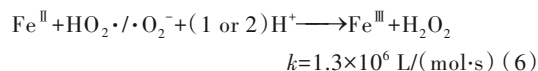
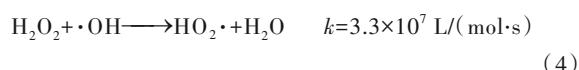
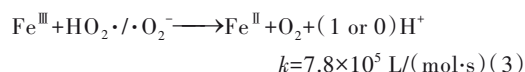
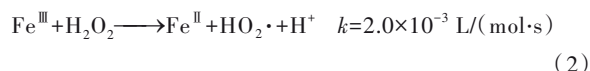
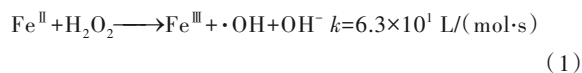
“绿水青山就是金山银山”的理念历久弥新, 环境保护始终是题中之意。当前我国水环境质量不容乐观, 截至 2019 年^[1], 全国地表水中 3.4% 的监测

断面为劣 V 类水平, 80% 以上的地下水监测点达不到 III 类标准, 其中有机污染不容忽视。工业废水是水体有机污染的主要来源, 常规市政污水处理工艺

[基金项目] “十三五”水体污染控制与治理科技重大专项课题(2017ZX07205-02); 江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20160359); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF16027); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX20_1123)

对抗生素^[2]、偶氮染料^[3]、有机磷阻燃剂^[4]等难降解有机物的去除效果不佳。这些有机物进入水体后会抑杀水生生物,且经食物链放大和生物富集后对人体有潜在的“三致”危害^[5]。研发高效去除难降解有机物的技术具有重要现实意义。

Fenton反应是此类有机物最常见的降解技术之一, H_2O_2 在酸性条件下经 Fe^{II} 活化解,产生以羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为代表的活性氧物种(Reactive oxygen species, ROS)可高效分解有机物。近年来该技术在垃圾渗滤液^[6]、制药废水^[7]、印染废水^[8]等领域得到广泛应用。但实践发现,反应后回调废水 pH 至 6~9 时会产生大量铁泥,这些铁泥无法被焚烧减量,填埋后也难以分解,表面附着的有机物和重金属对土壤和地下水有潜在危害。铁泥大量产生的根源在于:Fenton 反应中 Fe^{II} 消耗速率远高于其由 Fe^{III} 还原再生的速率[(式(1)~式(6))^[9]。



为维持 $\cdot\text{OH}$ 的产生,需持续投加亚铁盐,积累的 Fe^{III} 在 pH>3.6 后会以氢氧化物的形式析出铁泥^[10]。为解决此问题,近年来众多学者围绕“加速 Fenton 反应中 Fe^{III} 还原为 Fe^{II} ”这一科学问题,从“外输能量”和“外加物质”2 个方面进行了一系列的研究和探索。

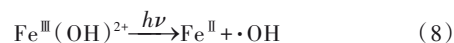
1 输入能量加速 Fenton 反应中 Fe^{III} 还原为 Fe^{II}

从外界向 Fenton 反应中输入能量可以加速体系中 Fe^{III} 的还原,光能、电能和声能均可达到这一目的。

1.1 光能

向 Fenton 反应中引入紫外光(UV)可以提高污染物的降解效率,一方面由于紫外光能促进 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$,另一方面是它能还原 Fe^{III} [(式(7)和式(8))^[11]。J. C. GARCÍA 等^[12]对比了相同条件下 UV-Fenton 和传统 Fenton 反应体系处理生物实验室废水

的效果,发现引入紫外光后,TOC 去除率可提高到原来的 3 倍以上。



为加强对紫外光的利用,后续研究将半导体材料与 Fenton 反应相结合。半导体材料在吸收特定波长光之后产生电子空穴对,光电子转移到类 Fenton 反应体系中能够提高 Fe^{III} 的还原效率,而空穴还能直接参与有机物的氧化过程^[13]。S. LEE 等^[14]采用赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)构建光 Fenton 体系,考虑到光激发赤铁矿产生的电子空穴对极易复合,故引入另一种半导体 g- C_3N_4 (石墨相氮化碳)使二者协同作用。紫外光催化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产生的电子一方面加速 Fe^{III} 还原,另一方面与 g- C_3N_4 价带上产生的空穴结合,减少其与导带上的电子复合,这样电子便能更多参与到 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 的反应中去,进一步促进 Fe^{III} 还原。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解亚甲基蓝的反应速率常数是 $3.67 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,是相同条件下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 中的 2 倍以上。

宽禁带半导体只能吸收紫外光($\lambda < 400 \text{ nm}$),但是太阳光中紫外光仅占约 6%^[15],加强对可见光或自然光的利用更具实际意义。Yanping ZHU 等^[16]用施威特曼石(Schwertmannite, Sh)修饰 TiO_2 ,将其吸收光波长范围扩展至 700 nm,可在太阳光激发下产生电子空穴对,Sh 中的 Fe^{III} 接受电子被还原,作用机理见图 1。采用该催化剂光 Fenton 降解罗丹明 B(RhB),降解速率是 Sh 与 H_2O_2 单独作用时的 2.5 倍,且 Fe^{II} 质量浓度是后者的 6 倍。

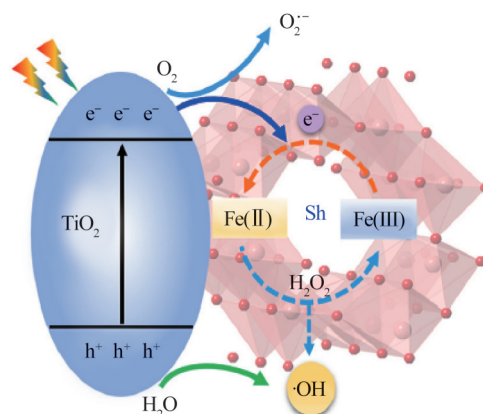


图1 太阳光下加速施威特曼石中 Fe^{III} 还原

Fig. 1 Accelerating the reduction of Fe^{III} in schwertmannite under sunlight irradiation

Ta_3N_5 禁带较窄,可在可见光下被活化,Yifeng WANG 等^[17]将其投加到光 Fenton 体系中,发现其表面吸附的 Fe^{III} 被还原为 Fe^{II} ,当初始投加 $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol/L Fe}^{\text{III}}$ 时,可见光下 Ta_3N_5 使 85% 的 Fe^{III} 在 5 h 内被还原成 Fe^{II} ,而无光对照组中未检测到 Fe^{II} 。

光催化虽可减少 Fenton 试剂的投加和铁泥的产生,提高反应效率,但由于光线的穿透利用受水深和水中悬浮颗粒浓度的影响,不可避免被折射和散射而造成能量损失,不利于提高反应能效比。

1.2 电能

Fenton 反应与电化学相结合,产生电 Fenton (EF) 技术:酸性条件下, O_2 在阴极通过二电子还原反应产生的 H_2O_2 与 Fe^{II} 反应生成 $\cdot\text{OH}$,而产生的 Fe^{III} 能够在阴极被还原成 Fe^{II} 。与传统 Fenton 相比,电 Fenton 产生的铁泥少,同时还存在着阳极对污染物的直接氧化作用,提高了降解效率^[18]。

电 Fenton 可分为 4 类,如图 2 所示^[19-20]:(1)传统的阴极电 Fenton 法 (EF- H_2O_2),阴极上原位产生 H_2O_2 并发生 Fe^{III} 的还原,该形式避免了 H_2O_2 的运输和储存问题;(2)牺牲阳极电 Fenton 法 (EF- Feox), H_2O_2 外部加入, Fe^{II} 通过牺牲 Fe^0 阳极产生,反应产生的 Fe^{III} 同样可以在阴极被还原,此法不需另加 Fe^{II} ,但会造成阳极材料的大量消耗,铁泥量较大;(3) Fe^{II} 循环电 Fenton 法 (EF- Fere),外部投加 H_2O_2 和 Fe^{III} , Fe^{III} 在阴极被还原为 Fe^{II} ;(4)阴极- Fe^{II} 循环电 Fenton 法 (EF- H_2O_2 - Fere), H_2O_2 和 Fe^{II} 在阴极分别通过 O_2 和 Fe^{III} 还原而原位产生,可减少 Fenton 试剂的投加和铁泥产生。 Fe^{III} 在 4 类电 Fenton 体系中均可在阴极被还原成 Fe^{II} ,有利于 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 循环。

Wangping TING 等^[21]对比不同反应体系对苯磺

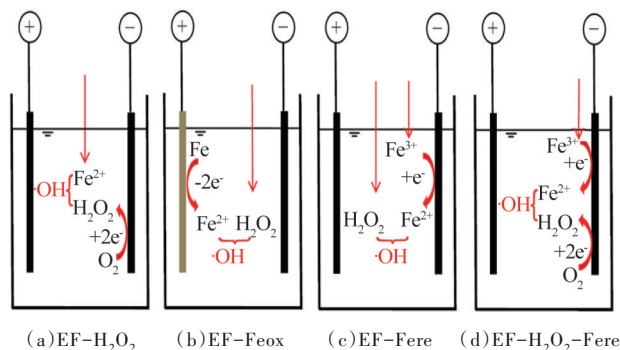


图 2 电 Fenton 体系

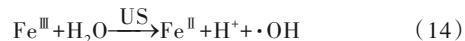
Fig. 2 Electro-Fenton system

酸废水的降解,电 Fenton 体系在 20 min 内可迅速降解废水 COD,反应 2 h 后,去除率比传统 Fenton 高 17%。Fengxia DENG 等^[22]向气体扩散电极 (GDE)-电 Fenton 体系中投加泡沫铁 (Fe-F),无机三聚磷酸盐 (TPP) 作支持电解质,构建 Fe-F/TPP/EF 体系。 Fe^0 表面的 Fe^0 可以还原 Fe^{III} ,而 TPP 能够与 Fe^{II} 和 Fe^{III} 形成配合物, Fe^0 还原 Fe^{III} -TPP 配合物,促进 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 循环。对比污染物降解情况, Fe-F/TPP/EF 体系对苯酚的降解速率是传统电 Fenton ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{EF}$) 的 8.55 倍,能耗从 $0.98 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$ 降低到 $0.10 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$ 。Pei SU 等^[23]采用负载 Fe^0 的碳纳米管作阴极,其中 Fe^0 还原溶解态的 Fe^{III} 和电极表面的固相 Fe^{III} ,提高了反应的催化活性。

实践中发现,电 Fenton 反应的能效比仍然较低,且产氢副反应存在一定的安全问题。电极的表面状态及其上 Fe^{II} 的再生是影响能效比的关键因素,未来需要进一步提高电极效率。研究发现引入微波后可活化电极表面并加速阴极上 Fe^{III} 还原,缓解电极表面的钝化问题^[24]。

1.3 声能

超声 (US) 能分解水产生 $\cdot\text{OH}$,也可促进 H_2O_2 分解成 $\cdot\text{OH}$ [(式 (9)~式 (11))];通过在水相中产生空化泡,形成局部高温区域,可协同 $\cdot\text{OH}$ 降解有机物,还可加速 Fe^{III} 还原为 Fe^{II} [(式 (12)~式 (14))]^[25-26]。由此构建 US-Fenton 反应体系,与传统 Fenton 反应相比减少了 30% 的 H_2O_2 投加量^[27],且以少量的 Fe^{II} 投加便可达到对污染物的高效降解。



与传统 Fenton 反应相比,US-Fenton 的降解效率有所提高。Chikang WANG 等^[28]用 US-Fenton 技术去除杀虫剂二嗪农,超声频率为 20 kHz,60 min 内二嗪农的去除率和矿化度最高分别可达 98.3% 和 29.9%,而传统 Fenton 二者分别是 61.8% 和 9.0%。水在超声作用下产生 $\cdot\text{OH}$ 和活性氢 $\cdot\text{H}$,其中 $\cdot\text{H}$ 和 O_2 反应能够形成 $\text{HO}_2 \cdot$,而 $\text{HO}_2 \cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 可相互转化,

且 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{H}$ 均能还原 Fe^{III} [(式(15)~式(17))]. C. MINERO 等^[29]利用 US-Fenton 技术降解亚甲基蓝 (超声频率为 354.5 kHz), 对比有无 US 施加的 Fe^{III} - H_2O_2 体系的降解效果, 结果表明相同条件下 US 使亚甲基蓝完全降解的时间从 24 min 缩短到 12 min.



US-Fenton 反应降解效率虽较高, 但是超声波在水中的传递受静水压的影响, 水量过大时影响能量传播。为达到较高的降解效果, 需提供高频率的超声, 因此带来高能耗和高成本, 在未来需要进一步优化反应条件并提高能效比。

2 投加物质加速 Fenton 反应中 Fe^{III} 还原为 Fe^{II}

向 Fenton 反应体系中投加有机或无机物质作助催化剂^[30], 利用其本身的特性, 可以显著加速 Fe^{III} 还原再生 Fe^{II} 的过程。

2.1 外加有机物

2.1.1 直接还原

向均相 Fenton 反应中投加还原性有机物, 直接向 Fe^{III} 传递电子, 加快 Fe^{II} 再生, 使得体系氧化降解效率提高。

儿茶酚 (CAT, 邻苯二酚) 及其衍生物原儿茶酸 (PCA, 3,4-二羟基苯甲酸) 可加速 Fe^{III} 还原, 同时形成的配合物减少了铁泥的析出。向类 Fenton 体系中引入 CAT, 反应 2 h 即可 100% 去除 Zn-EDTA^[31]; 引入 PCA, 甲草胺的降解速率是相同条件下 Fenton 体系中的 2.8 倍, Fe^{II} 浓度是后者的 6 倍^[32]。Xiaopeng HUANG 等^[33]利用抗坏血酸 (Asc) 强化 Fenton 反应, 电子从抗坏血酸向赤铁矿中配位不饱和的 $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ 转移, 产生的 $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}_2$ 与 H_2O_2 结合, 形成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$, 如此循环往复。Asc/赤铁矿/ H_2O_2 体系可在 3 h 内迅速降解 70% 以上的甲草胺, 而赤铁矿/ H_2O_2 体系去除率几乎为 0。巯基乙酸 (TGA)^[34]、半胱氨酸^[35]等有机酸也有类似作用, 但是它们自身会被 $\cdot\text{OH}$ 消耗, 反应后体系中残留量较少, 故需不断投加才可以保证 Fe^{II} 的还原效果。

出于拓宽体系 pH 适用范围、减少铁泥的目的, 近年来涌现出许多非均相 Fenton 反应的研究。相应地, 有机助催化剂的研究也逐渐从投加可溶性有机

物转向使用负载型有机物, 其作用主要体现在 2 方面: 既减少了 Fe^{III} 的溶出和催化剂的损失, 又为 Fe^{III} 还原提供了电子。 Fe_3O_4 是常用的类 Fenton 试剂, 将其与聚多巴胺 (PDA) 复合构造 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ^[36], 其中 PDA 既是包覆材料, 也可稳定活性铁成分并加速 Fe^{III} 还原。Zhanfang CAO 等^[37]把三乙醇胺 (TEA) 修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒负载在石墨烯上, 构建 TEA/ $\text{GO}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系, 石墨烯的离域 π 电子和 TEA 中氮原子的孤对电子可还原 Fe^{III} , 故其对亚甲基蓝的降解速率是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的 7 倍。酞菁铁 (FePc) 是一种高活性的铁基催化剂, Dongjing NI 等^[38]将酞菁铁分别与 2 种轴向配体 (4-氨基吡啶, 4-Py; 2-氨基乙烷硫醇, CS) 结合, 负载在多壁碳纳米管上, 构建 FePc-Py-MWCNTs/ H_2O_2 和 FePc-CS-MWCNTs/ H_2O_2 类 Fenton 体系, 2 种体系 90 min 内对氯苯酚的去除率分别达 97% 和 100%, 而对照组 FePc/ H_2O_2 仅为 22%, 这是由于轴向配体和 CNTs 作电子供体还原了 Fe^{III} 。

生物体生化作用也能加速 Fe^{III} 还原。谷胱甘肽 (GSH) 是生物体产生的强还原剂, 癌细胞内 GSH 含量高于正常水平, 可有效抗 $\cdot\text{OH}$ 氧化。基于此, Jingjing LIU 等^[39]整合顺铂前药和 Fe^{III} 开发出一种纳米级配位聚合物, 其中 Fe^{III} 可以被 GSH 还原为 Fe^{II} , 提高 $\cdot\text{OH}$ 产率, 强化了杀灭癌细胞的效果。铁还原菌沙雷菌在厌氧时还原 Fe^{III} , 好氧时呼吸产生 H_2O_2 , 好氧-厌氧交替之际可发生 Fenton 反应^[40]。这对今后研发新型生物-物化耦合技术用于有机废水治理提供了新的思路。

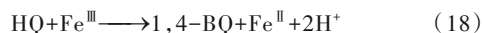
2.1.2 产生中间体活性物质加速还原

有机物除自身能还原 Fe^{III} 外, 其产生的中间体活性物质亦可作还原剂促进 Fe^{II} 再生。

乙二胺四乙酸 (EDTA)^[41]、氮三乙酸 (NTA)^[42] 和 N,N' -乙二胺二琥珀酸 (EDDS)^[43] 等螯合剂投加到 Fenton 反应中, 可以产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 而 Fe^{III} 可被 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原。Nan WANG 等^[44]研究了螯合剂酒石酸、甲酸、甘氨酸、NTA 和 EDTA 对 BiFeO_3 类 Fenton 反应降解双酚 A 的影响, 体系中均检测有 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在, 降解效果有所加强, 其中 EDTA 的加入在 120 min 内将双酚 A 去除率从 20.4% 提高到 91.2%。

苯二酚可被氧化成苯醌, 苯醌又极易被还原成苯二酚, 二者相互转化产生中间体半醌自由基, 可以

在Fenton反应中还原Fe^{III}。C. S. BEATRIZ等^[45]利用Fenton反应降解扑热息痛和环丙沙星,对前者的降解效果明显优于后者,对比降解路径发现前者在降解过程中产生对苯二酚,一分子对苯二酚和一分子半醌自由基各还原一分子Fe^{III}。Wei ZHOU等^[46]向Fenton体系中分别投加氢醌(对苯二酚,HQ)和对苯醌(1,4-BQ),发现无论是氢醌还是对苯醌,均能协同Fe^{III}/Fe^{II}循环,形成氢醌/对苯醌循环[(式(18)~式(19))。该循环增加了Fe^{III}的还原路径,HQ-Fenton和1,4-BQ-Fenton体系中Fe^{II}浓度可维持在总铁的90%,而传统Fenton体系中Fe^{II}浓度短时间内会迅速降低,产生占总铁95%的Fe^{III}。



基于上述原理,J. L. SOUSA等^[47]研究了多种羟基取代芳香化合物对Fenton反应的影响,其中2,5-二羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯乙酸、3,4,5-三羟基苯甲酸等均含有邻/对位的酚羟基,上述提到的原儿茶酸^[32]亦是如此,它们能够转化为醌并还原Fe^{III}。而水杨酸、苯甲酸和2,4-二羟基苯甲酸等没有邻/对位羟基,被·OH羟基化产生邻/对位酚羟基后亦可加速Fe^{III}还原。

有机物所产生的中间体活性物质虽可加速Fe^{III}还原,但是它们在体系中的存在时间较短,且它们可能会与其他有机物反应,难以稳定作用于还原Fe^{III}的目标反应。

2.1.3 促进电子从H₂O₂向Fe^{III}传递的加速还原

外加有机物作电子传递中间体(或称氧化还原介质),可加速电子从H₂O₂向Fe^{III}传递,促进Fe^{II}再生。

富勒醇是富勒烯羟基化的产物,是一种富电子碳材料,富勒醇一方面作电子供体直接还原Fe^{III};另一方面作电子传递中间体,转运来自其他电子供体(如H₂O₂和有机物)的电子给Fe^{III}^[48]。C. S. SANTANA等^[49]向Fe^{III}/H₂O₂和Fe^{III}/H₂O₂体系中引入3-羟基邻氨基苯甲酸(3-HAA),发现3-HAA可降低式(1)和式(2)的活化能,促进Fe^{III}/Fe^{II}循环,实验验证了该体系对多种染料的脱色效果均有显著提高,其中亚甲基蓝的脱色率提高了30%。

金属有机骨架(MOFs)材料MIL-100(Fe)稳定性较好且易于回用,但其只含Fe^{III}。向MIL-100(Fe)引

入Fe^{II}作为第二活性位点得到Fe^{II}@MIL-100(Fe)^[50],或高温活化产生Fe^{II}/Fe^{III}混合价态的配位不饱和活性位点,得到CUS-MIL-100(Fe)^[51]。相比于均相Fenton体系,它们中活性位点促进了Fe^{III}和H₂O₂间电子传递,提高了Fe^{III}还原速率,强化了降解效果。式(20)~式(22)是CUS-MIL-100(Fe)与H₂O₂结合后进行的Fe^{II}/Fe^{III}循环。



2.2 外加无机物

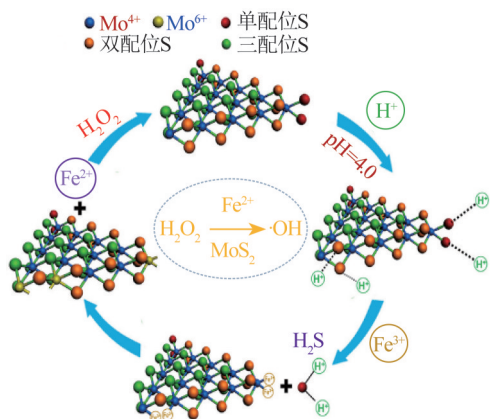
有机物虽可促进Fe^{III}/Fe^{II}循环,但实际应用时很难精准把握其投加量,因为有机物在加快Fe^{II}再生的同时,也会与底物竞争活性位点^[52]和ROS,额外消耗ROS并降低了对Fe^{III}的还原效率。为保证对Fe^{III}的还原效果,需过量投加这些有机物,这又难免引起二次污染问题。基于此,近年来关于无机物加速Fe^{III}还原为Fe^{II}的研究受到越来越多的关注。

2.2.1 过渡金属元素

部分过渡金属的离子或单质,能够与Fe^{III}之间发生电子传递,加快Fe^{III}还原,从而提高Fenton反应效率,目前应用于强化Fenton反应的金属离子有Mo⁴⁺、Ni²⁺、Ce³⁺,零价金属有Fe⁰、Pd⁰、Mo⁰。

Mingyang XING等^[53]研究了多种金属硫化物对Fenton反应的强化作用,发现向Fenton体系中引入MoS₂并辅以可见光照射,仅需20 s即可完全降解RhB,而相同条件下传统Fenton体系在5 min内只降解了30%的RhB。反应机理见图3。MoS₂表面的不饱和硫原子捕获质子,形成H₂S的同时暴露了活性金属位点Mo⁴⁺^[54],Mo⁴⁺还原Fe^{III}并产生Mo⁶⁺,Mo⁶⁺则与H₂O₂结合重新形成Mo⁴⁺。

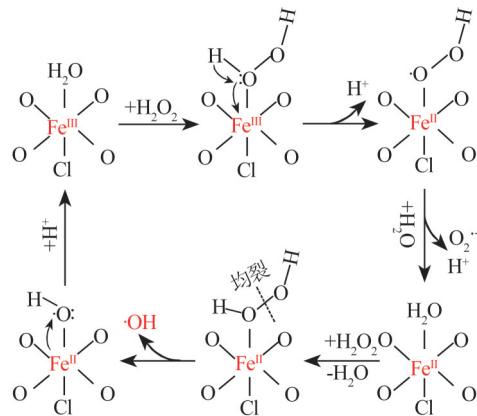
该团队后续还对MoO₂^[55]和单质Mo粉^[56]的助催化效果进行了研究,发现无论是MoO₂表面的Mo⁴⁺还是Mo粉表面的Mo⁰,都加快了Fenton反应中Fe^{III}的还原,增强了体系的氧化降解效果。深入研究发现WS₂、CoS₂、PbS、ZnS和Cr₂S₃等一系列金属硫化物普遍具备还原Fe^{III}、强化Fenton反应的能力^[53]。金属硫化物助催化下的Fenton反应体系,催化剂结构稳定且催化效率高,目前正拟开展中试实验,但未来实际使用时仍需进一步评估产生的H₂S和重金属离子对环境的潜在影响。

图3 Fenton反应中MoS₂的助催化机理Fig. 3 Co-catalytic mechanism of MoS₂ in Fenton reaction

不同价态金属离子会与Fe^{II}、Fe^{III}之间发生电子转移,以此构建的双金属催化体系有助于实现Fe^{II}/Fe^{III}循环。如Ni²⁺/Ni³⁺与Fe^{II}/Fe^{III}双循环可以提高Fenton反应的活性,向铁泥中投加Ni(NO₃)₂,制备铁镍氧体NiFe₂O₄^[57]还可实现铁泥回用。向Fenton反应中引入CeO₂纳米颗粒,亦可实现Ce³⁺/Ce⁴⁺和Fe^{II}/Fe^{III}双循环^[58]。

零价金属强化Fenton反应受到广泛关注,因为它们不但可以加速还原Fe^{III},还能直接活化H₂O₂产生·OH,除上述Mo⁰,还有Fe⁰和Pd⁰。Hongyun NIU等^[59]将Pd⁰颗粒用Fe₃O₄包覆,再用铁基MOFs材料包裹,形成复合核-壳材料Pd@Fe₃O₄@MOF。电子从Pd⁰传递到Fe₃O₄,加速Fe^{III}还原,宏观上表现为酚类和氯酚类物质的矿化加强,铁泥产生量明显减少。Juntao TANG等^[60]以MIL-100(Fe)作为前体物质,合成磁性铁基纳米颗粒(含Fe⁰、Fe₃O₄、α-Fe₂O₃),包覆在介孔碳材料内,称Fe@MesoC,以此构建的类Fenton体系可100%降解磺胺甲恶唑(SMX),而相同条件下MIL-100(Fe)/H₂O₂只能降解9.8%的SMX。这是因为Fe@MesoC中Fe⁰能直接还原Fe^{III},而介孔碳在负载Fe⁰的同时也能提供电子。零价金属助催化剂有易制备、pH适应范围广的优点,但是催化剂利用率低且难回收。为克服表面钝化问题,可外加磁场^[61]或在外部包覆保护材料。Meng SUN等^[62]用FeOCl构建类Fenton反应体系,FeOCl中铁离子主要以Fe^{III}形式存在,Cl和O的亲电性提高了与之相连的Fe^{II}的电位,使得H₂O₂与Fe^{III}、Fe^{II}的反应更加高效,形成的Fe^{III}/Fe^{II}循环如图4所示。该体系对双酚

A、对氯苯酚等的去除率是传统Fenton体系的3倍,且pH适用范围广、成本低、产生铁泥量少。

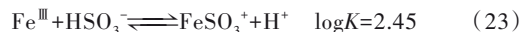
图4 FeOCl纳米片中Fe^{III}和Fe^{II}的相互转化Fig. 4 Turnover of Fe^{III}/Fe^{II} in FeOCl nanosheets

2.2.2 主族非金属元素

H₂具有还原性,可用来加速Fe^{III}还原,且产物为水,无二次污染问题。A. GEORGI等^[9]向Fenton反应中引入H₂和Pd/Al₂O₃,利用Pd对H₂的吸附和活化,实现了Fenton反应中Fe^{III}的快速还原。由此,初始铁盐投加可以降低到痕量的1 mg/L,11 min内可降解50%的甲基叔丁基醚。但是常温常压下H₂难溶于水,通入水中的H₂绝大部分会逸散到气相,故体系中氢分压需要维持在0.1 MPa。

为延长H₂在水中的停留时间、提高H₂利用率,Xin LIU等^[63]采用MOFs材料MIL-101(Cr)吸附并活化氢,构建了MHACF(MOFs-H₂-accelerated catalytic Fenton)体系,证明Fe^{III}在常温常压下可被还原成Fe^{II},仅需25 μmol/L Fe^{II}便可在3 h内快速矿化对氯苯酚,机理如图5所示。但运行中也暴露出MIL-101(Cr)在酸性条件下结构不稳定、易释放Cr³⁺的问题,今后需要进一步优化材料的选择。体系涉及氢气,若要扩大反应体系,还需加强安全性考虑。

Mantang CHEN等^[64]在类Fenton反应体系中引入亚硫酸氢盐,Fe^{III}与HSO₃⁻反应,被加速还原成Fe^{II}〔式(23)~式(24)〕。



其中,式(23)产生H⁺,而亚硫酸氢盐本身可以氧化成硫酸盐,有一定的pH缓冲作用,反应可在pH为4~8的条件下进行。对比不同体系的降解效果,

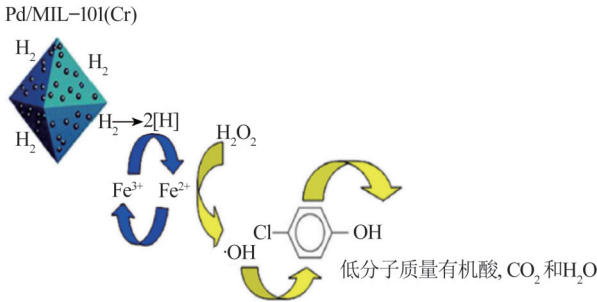


图5 MHACF体系反应原理

Fig. 5 Reaction mechanism of MHACF system

Fe^{III}/HSO₃⁻/H₂O₂对双酚A的降解速率是Fe^{III}/H₂O₂对照体系的60倍。由于湿法烟气脱硫的吸收废液中富含HSO₃⁻,若是能够将其与Fenton技术结合,有望

实现“综合利用、以废治废”,但值得注意的是过量HSO₃⁻会消耗H₂O₂,所以需要控制初始浓度。

Peng ZHOU等^[65]向Fe^{II}/H₂O₂体系中引入硼晶体(C-Boron),构建了新型C-Boron/Fe^{II}/H₂O₂体系,依靠硼晶体表面B—B键和未完全氧化的B所形成的活性位点,为Fe^{III}还原提供电子。C-Boron/Fe^{II}/H₂O₂在15 min内可完全降解邻苯二甲酸二乙酯,而相同条件下Fe^{II}/H₂O₂中降解率仅为70%。该工艺的电子利用率高,硼的用量极少,但仍需进一步评估硼溶出形成的硼酸对水体的二次污染。

部分物质的投加量及其对Fe^{III}/Fe^{II}循环的促进效果见表1。

表1 投加物质加速Fenton反应体系中Fe^{III}还原为Fe^{II}的效果

Table 1 The effect of adding substances to accelerate the reduction of Fe^{III} to Fe^{II} in Fenton reaction

物质种类	投加量	Fe ^{III} /Fe ^{II} 循环	参考文献
原儿茶酸(PCA)	0.1 mmol/L	Fe ^{II} 在Fe ^{III} /PCA/H ₂ O ₂ 中再生速率是(279±6) L/(mol·s);在Fe ^{II} /H ₂ O ₂ 中仅为63~76 L/(mol·s)	[32]
抗坏血酸(Acs)	1.0×10 ⁻³ mol/L	投加0.4 g/L赤铁矿纳米片,经300 min还原产生40 μmol/L Fe ^{II} ,甲草胺降解率可提高到70%	[33]
巯基乙酸(TGA)	2 mmol/L	c(TGA)/c(Fe ^{III})=2.0,30 min可产生160 μmol/L Fe ^{II}	[34]
聚多巴胺(PDA)	0.2 g/L Fe ₃ O ₄ @PDA	Fe ^{II} 有效再生,初始投加量低至0.18 mmol/L	[36]
三乙醇胺(TEA)	200 mg/L TEA/GO@Fe ₃ O ₄	反应35 min后,Fe ^{II} /Fe ^{III} 仅降低了2.3%	[37]
氢醌(HQ),对苯醌(1,4-BQ)	5 mmol/L	反应40 min,Fe ^{II} 浓度可维持在总铁的90%,而传统Fenton产生占总铁95%的Fe ^{II}	[46]
富勒醇	10 mg/L	投加40 μmol/L Fe ^{III} ,经30 min还原产生10 μmol/L Fe ^{II}	[48]
3-羟基邻氨基苯甲酸(3-HAA)	10 μmol/L	Fe ^{III} 与H ₂ O ₂ 反应的表现活化能从106.8 kJ/mol降低到64.8 kJ/mol,亚甲基蓝脱色率提高了30%	[49]
MoS ₂	0.3 g/L	Fe ^{II} 有效再生,初始投加量低至0.07 mmol/L	[53]
Mo ⁰	50 mg/L 钼粉	30 min后体系中Fe ^{II} 占总铁近1/2	[56]
NiFe ₂ O ₄	2 g/L	Ni ²⁺ /Ni ³⁺ 与Fe ^{II} /Fe ^{III} 双循环,体系在330 min内降解95%的苯酚	[57]
CeO ₂	100 mg/L nano-Fe ⁰ -CeO ₂	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ 和Fe ^{II} /Fe ^{III} 双循环,体系在10 min内降解40%的双氯芬酸	[58]
Pd@Fe ₃ O ₄ @MOF	0.5 g/L	反应150 min,Pd@Fe ₃ O ₄ 表面的Fe ^{II} 仅降低了5%	[59]
H ₂	0.1 MPa	Fe ^{II} 有效再生,初始投加量低至1 mg/L	[9]
H ₂	85 mL/min	投加25 μmol/L Fe ^{III} ,180 min还原产生24 μmol/L Fe ^{II} ,对氯苯酚完全降解	[63]
HSO ₃ ⁻	0.3 mmol/L	投加0.1 mmol/L Fe ^{III} ,5 min即可产生0.08 mmol/L Fe ^{II}	[64]
B	100 mg/L 硼晶体	投加20 μmol/L Fe ^{III} ,15 min内可还原产生7 μmol/L Fe ^{II}	[65]

3 总结与展望

为加速Fenton反应中Fe^{III}还原为Fe^{II},更大程度实现Fe^{III}/Fe^{II}循环,从而减少铁泥,一方面可以输入光、电和声能,促进电子产生和传递;另一方面可以投加物质,利用投加物质自身的还原性,或是利用中间体活性物质的还原性,抑或是用其加速H₂O₂与Fe^{III}间的电子传递。结合以上多种方法的优势,采用物质或能量复合的手段,如有机-光Fenton、无机-电Fenton、超声-光Fenton、光-电Fenton等,可进一步强化Fenton反应。

然而,输入能量带来的能量利用率问题和投加物质带来的二次污染等问题制约着技术的未来发展,安全可靠、反应效率高、能效比高、二次污染低是该技术的发展方向。以氢、光及电能为代表的新能源是当前我国能源环境领域发展的重要课题,氢促Fenton、光Fenton和电Fenton等新型Fenton反应技术在今后值得进一步关注和研究。

参考文献

[1] 中华人民共和国生态环境部. 2019中国生态环境状况公报[R]. 北京:中华人民共和国生态环境部,2020.
Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of

- China. State of China's ecological environment bulletin of 2019[R]. Beijing: Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China, 2020.
- [2] LEE D, LEE J C, NAM J Y, et al. Degradation of sulfonamide antibiotics and their intermediates toxicity in an aeration-assisted non-thermal plasma while treating strong wastewater[J]. Chemosphere, 2018, 209: 901–907.
- [3] MEERBERGEN K, CRAUWELS S, WILLEMS K A, et al. Decolorization of reactive azo dyes using a sequential chemical and activated sludge treatment[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2017, 124(6): 668–673.
- [4] ZHONG Mingyu, TANG Jianhui, GUO Xinyu, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in the Bohai, Yellow and East China seas[J]. Science of the Total Environment, 2020, 741: 140434.
- [5] KUMER A, SRIVASTAVA J K, MALLICK N, et al. Commercialization of bacterial cell factories for the sustainable production of polyhydroxyalkanoate thermoplastics: Progress and prospects[J]. Recent Patents on Biotechnology, 2015, 9(1): 4–21.
- [6] WANG Yanqiu, MENG Guangcai, SHAN Mingjun, et al. Treatment of high-ammonia-nitrogen landfill leachate nanofiltration concentrate using an Fe-loaded Ni-foam-based electro-Fenton cathode[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104243.
- [7] MANISHA V, HARITASH A K. Review of advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Advances in Environmental Research, 2020, 9(1): 1–17.
- [8] NIBEDITA P, VISHNU T, ANANTHA S T S, et al. Simultaneous removal of COD and ammoniacal nitrogen from dye intermediate manufacturing industrial wastewater using Fenton oxidation method[J]. Applied Water Science, 2020, 10(11): 62–72.
- [9] GEORGI A, POLO M V, CRINCOLI K, et al. Accelerated catalytic Fenton reaction with traces of iron: An Fe–Pd-multicatalysis approach[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5882–5891.
- [10] WANG Mingwei, ZHAO Zhiqiang, ZHANG Yaobin. Sustainable strategy for enhancing anaerobic digestion of waste activated sludge: Driving dissimilatory iron reduction with Fenton sludge[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 2220–2230.
- [11] FRIESEN K J, ELMORSI T M, ABD-EL-AZIZ A S. Photochemical oxidation of short-chain polychlorinated n-alkane mixtures using H_2O_2 /UV and the photo-Fenton reaction[J]. International Journal of Photoenergy, 2004, 6(2): 81–88.
- [12] GARCÍA J C, PEDROZA A M, DAZA C E. Magnetic Fenton and photo-Fenton-like catalysts supported on carbon nanotubes for wastewater treatment[J]. Water Air and Soil Pollution, 2017, 228(7): 246–262.
- [13] 何东林. 基于 γ -FeOOH非均相芬顿耦合半导体可见光催化体系的构筑及其催化机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- HE Donglin. Construction and catalytic mechanism of photocatalytic and heterogeneous fenton system based on γ -FeOOH coupled semiconductor with visible light activity [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [14] LEE S, PARK J. Hematite/graphitic carbon nitride nanofilm for Fenton and photocatalytic oxidation of methylene blue[J]. Sustainability, 2020, 12(7): 2866–2882.
- [15] 王振华, 主沉浮, 董厚欢, 等. 氮、铅改性二氧化钛光催化活性的研究[J]. 材料工程, 2008(5): 66–70.
- WANG Zhenhua, ZHU Chenfu, DONG Houhuan, et al. Research for photo-catalysis activity of TiO_2 modified with nitrogen and plumbum[J]. Material Engineering, 2008(5): 66–70.
- [16] ZHU Yanping, ZENG Chun, ZHU Runliang, et al. TiO_2 /Schwertmannite nanocomposites as superior co-catalysts in heterogeneous photo-Fenton process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 80: 208–217.
- [17] WANG Yifeng, MA Wanhong, CHEN Chuncheng, et al. Fe^{3+}/Fe^{2+} cycling promoted by Ta_3N_5 under visible irradiation in Fenton degradation of organic pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(3/4): 256–263.
- [18] TRELLU C, PECHAUD Y, OTURAN N, et al. Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 32–41.
- [19] ZHANG Menghui, DONG Hui, ZHAO Liang, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 110–121.
- [20] 夏艳. 电芬顿和多相芬顿处理甲硝唑废水的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2019.
- XIA Yan. The study on degradation of metronidazole antibiotic wastewater by electro-Fenton and heterogeneous Fenton [D]. Wuhan: Wuhan University, 2019.
- [21] TING Wangping, LU Mingchun, HUANG Yaohui. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1/2/3): 421–427.
- [22] DENG Fengxia, ORLANDO G R, HUGO O V, et al. Iron-foam as a heterogeneous catalyst in the presence of tripolyphosphate electrolyte for improving electro-Fenton oxidation capability[J]. Electrochimica Acta, 2018, 272: 176–183.
- [23] SU Pei, ZHOU Minghua, REN Gengbo, et al. A carbon nanotube-confined iron modified cathode with prominent stability and activity for heterogeneous electro-Fenton reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(42): 24408–24419.
- [24] WANG Yujing, ZHAO Hongying, GAO Junxia, et al. Rapid miner-

- alization of azo-dye wastewater by microwave synergistic electro-fenton oxidation process[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(13): 7457-7463.
- [25] 张占梅. 基于超声辐射的高级氧化技术处理偶氮染料酸性绿B的试验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2009.
- ZHANG Zhanmei. Experimental study on treatment of azo dye acid green B by advanced oxidation processes based on ultrasonic irradiation[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [26] LABRADA K G, CUELLO D R A, SANCHEZ I S, et al. Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2018, 53(13): 1139-1148.
- [27] CAMARGO-PEREA A L, RUBIO-CLEMENTE A, PEÑUELA G A. Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water[J]. Water, 2020, 12(4): 1068.
- [28] WANG Chikang, SHIH Y. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 140(22): 6-12.
- [29] MINERO C, LUCCHIARI M, VIONE D, et al. $\text{Fe}(\text{III})$ -enhanced sonochemical degradation of methylene blue in aqueous solution[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8936-8942.
- [30] YAN Qingyun, ZHANG Jinlong, XING Mingyang. Cocatalytic Fenton reaction for pollutant control[J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(8): 100149.
- [31] OVIEDO C, NAVARRETE A B J, CONTRERAS H M. Zn-EDTA degradation by catechol-driven fenton reaction[J]. Quimica Nova, 2012, 35(9): 1772-1775.
- [32] QIN Yaxin, SONGT Fahui, AI Zhihui, et al. Protocatechuic acid promoted alachlor degradation in $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton system[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(13): 7948-7956.
- [33] HUANG Xiaopeng, HOU Xiaojing, JIA Falong, et al. Ascorbate-promoted surface iron cycle for efficient heterogeneous Fenton alachlor degradation with hematite nanocrystals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 8751-8758.
- [34] SUBRAMANIAN G, MADRAS G. Remarkable enhancement of Fenton degradation at a wide pH range promoted by thioglycolic acid[J]. Chemical Communications, 2017, 53(6): 1136-1139.
- [35] HE Dongqin, ZHANG Yingjie, PEI Danni, et al. Degradation of benzoic acid in an advanced oxidation process: The effects of reducing agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121090.
- [36] FAN Ling, XIE Jinliang, ZHANG Zhiling, et al. Magnetically recoverable Fe_3O_4 @polydopamine nanocomposite as an excellent cocatalyst for Fe^{3+} reduction in advanced oxidation processes[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 92: 69-78.
- [37] CAO Zhanfang, WEN Xin, CHEN Pei, et al. Synthesis of a novel heterogeneous fenton catalyst and promote the degradation of methylene blue by fast regeneration of Fe^{2+} [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 549: 94-104.
- [38] NI Dongjing, ZHANG Jinfei, WANG Xiyi, et al. Hydroxyl radical-dominated catalytic oxidation in neutral condition by axially coordinated iron phthalocyanine on mercapto-functionalized carbon nanotubes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(11): 2899-2907.
- [39] LIU Jingjing, WU Min, PAN Yutong, et al. Biodegradable nanoscale coordination polymers for targeted tumor combination therapy with oxidative stress amplification[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(13): 1908865.
- [40] SEKAR R, DICHRISTINA T J. Degradation of the recalcitrant oil spill components anthracene and pyrene by a microbially driven Fenton reaction[J]. Fems Microbiology Letters, 2017, 364(21): 1-7.
- [41] HU Yi, LI Yulian, HE Junyong, et al. EDTA- $\text{Fe}(\text{III})$ Fenton-like oxidation for the degradation of malachite green[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 226: 256-263.
- [42] DONG Weiyang, JIN Yaoyao, ZHOU Kang, et al. Efficient degradation of pharmaceutical micropollutants in water and wastewater by Fe^{III} -NTA-catalyzed neutral photo-Fenton process[J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 513-520.
- [43] CUERVO L E, SALMORIA A D, MOREIRA K T, et al. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: $\text{Fe}(\text{III})$ -EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals[J]. Catalysis Today, 2019, 328: 259-266.
- [44] WANG Nan, ZHU Lihua, LEI Ming, et al. Ligand-induced drastic enhancement of catalytic activity of nano- BiFeO_3 for oxidative degradation of bisphenol A[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(10): 1193-1202.
- [45] BEATRIZ C S, JOAO A L P, RAQUEL F P N. Influence of dihydroxybenzenes on paracetamol and ciprofloxacin degradation and iron(III) reduction in Fenton processes[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(7): 6157-6164.
- [46] ZHOU Wei, GAO Jihui, ZHAO Haiqian, et al. The role of quinone cycle in Fe^{2+} - H_2O_2 system in the regeneration of Fe^{2+} [J]. Environmental Technology, 2017, 38(15): 1887-1896.
- [47] SOUSA J L, AGUIAR A. Influence of aromatic additives on bis-marek brown Y dye color removal treatment by Fenton processes[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(34): 26734-26743.
- [48] ZHOU Peng, ZHANG Jing, XIONG Zhaokun, et al. C_{60} Fullerol promoted $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton oxidation: Role of photosensitive $\text{Fe}(\text{III})$ -Fullerol complex[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 265: 118264.
- [49] SANTANA C S, NICODEMOS R M D, VIEIRA V C C, et al. Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid[J]. International Journal

- of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(9): 1–16.
- [50] LÜ Huanli, ZHAO Hongying, CAO Tongcheng, et al. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework[J]. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2015, 400: 81–89.
- [51] TANG Juntao, WANG Jianlong. Metal organic framework with coordinatively unsaturated sites as efficient Fenton-like catalyst for enhanced degradation of sulfamethazine[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(9): 5367–5377.
- [52] SILVA A C, OLIVEIRA D Q L, OLIVEIRA L C A, et al. Nb-containing hematites $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 357(1): 79–84.
- [53] XING Mingyang, XU Wenjing, DONG Chencheng, et al. Metal sulfides as excellent co-catalysts for H_2O_2 decomposition in advanced oxidation processes[J]. Chem, 2018, 4(6): 1359–1372.
- [54] CHEN Yu, ZHANG Gong, LIU Huijuan, et al. Confining free radicals in close vicinity to contaminants enables ultrafast Fenton-like processes in the interspacing of MoS_2 membranes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(24): 8134–8138.
- [55] SHEN Bin, DONG Chencheng, JI Jiahui, et al. Efficient $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ cycling triggered by MoO_4^{2-} in Fenton reaction for the degradation of dye molecules and the reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(12): 2205–2210.
- [56] YI Qiuying, JI Jiahui, SHEN Bin, et al. Singlet oxygen triggered by superoxide radicals in a molybdenum cocatalytic Fenton reaction with enhanced REDOX activity in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(16): 9725–9733.
- [57] ZHAG Hui, LIU Jiangou, OU Changjin, et al. Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe_2O_4 synthesis and its application in the Fenton-based process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 53: 1–8.
- [58] DENG Ruoyu, HE Qiang, YANG Dongxu, et al. Enhanced synergistic performance of nano- $\text{Fe}^0\text{-CeO}_2$ composites for the degradation of diclofenac in DBD plasma[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126884.
- [59] NIU Hongyun, ZHENG Yang, WANG Saihua, et al. Continuous generation of hydroxyl radicals for highly efficient elimination of chlorophenols and phenols catalyzed by heterogeneous Fenton-like catalysts yolk/shell $\text{Pd@Fe}_3\text{O}_4$ @metal organic frameworks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 346: 174–183.
- [60] TANG Juntao, WANG Jianlong. Fenton-like degradation of sulfamethoxazole using Fe-based magnetic nanoparticles embedded into mesoporous carbon hybrid as an efficient catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 1085–1094.
- [61] XIONG Xinmei, SUN Yuankui, SUN Bo, et al. Enhancement of the advanced Fenton process by weak magnetic field for the degradation of 4-nitrophenol[J]. RSC Advances, 2015, 5(18): 13357–13365.
- [62] SUN Meng, CHU Chiheng, GENG Fanglan, et al. Reinventing Fenton chemistry: Iron oxychloride nanosheet for pH-insensitive H_2O_2 activation[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, 5(3): 186–191.
- [63] LIU Xin, FAN Jinhong, LIU Zhongxing, et al. Elimination of 4-chlorophenol in aqueous solution by the novel $\text{Pd/MIL-101}(\text{Cr})$ -hydrogen-accelerated catalytic fenton system[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(11): 1–15.
- [64] CHEN Mantang, ZHANG Zhimin, ZHU Lihua, et al. Bisulfite-induced drastic enhancement of bisphenol A degradation in $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ Fenton system[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1190–1197.
- [65] ZHOU Peng, REN Wei, NIE Gang, et al. Fast and long-lasting $\text{Fe}(\text{III})$ reduction by boron toward green and accelerated Fenton chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(38): 16517–16526.
-
- [作者简介] 朱紫燕(1998—), 硕士研究生。E-mail: zhuziyan998@163.com。通讯作者: 刘忻。E-mail: liuxin0240357@126.com。
- [收稿日期] 2021-11-28(修改稿)