

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.10.006

强化传统芬顿/类芬顿氧化效能的研究进展

厉鹏远¹, 邱立平¹, 孙绍芳¹, 常有锋², 邱琪³, 马军⁴

(1. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022; 2. 兰州有色冶金设计研究院有限公司, 甘肃 兰州 730030; 3. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 4. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 传统芬顿/类芬顿工艺常被应用于难降解有机污染物的去除,然而传统芬顿/类芬顿工艺反应条件苛刻、污泥产量大,制约了其推广应用。通过化学和物理方法拓宽传统芬顿/类芬顿反应 pH 值、提高其氧化效能是芬顿水处理技术的研究热点。综述了近年来芬顿反应体系的研究进展,重点阐述了化学法和物理法强化芬顿/类芬顿体系去除有机污染物的效能及机理,探讨了芬顿/类芬顿体系中的活性物质,最后展望了各种强化技术在水处理领域的应用前景。

关键词: 芬顿/类芬顿; 化学强化; 物理强化; 活性物质

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)10-0034-07

Research Progress on Enhancing the Oxidation Efficiency of Traditional Fenton/Fenton-like Process

LI Peng-yuan¹, QIU Li-ping¹, SUN Shao-fang¹, CHANG You-feng², QIU Qi³, MA Jun⁴

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Lanzhou Engineering & Research Institute of Nonferrous Metallurgy Co. Ltd., Lanzhou 730030, China; 3. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China; 4. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The traditional Fenton/Fenton-like process is often used to remove refractory organic pollutants. However, harsh reaction conditions and large sludge output of Fenton/Fenton-like process restrict their application in wastewater treatment. Recently, many studies focus on broadening the reaction pH range and improving the oxidation efficiency of traditional Fenton/Fenton-like reactions by chemical and physical methods. In this paper, recent findings focusing on Fenton reaction systems were reviewed, in which the superior performance and mechanism of contaminants degradation by chemically and physically enhanced Fenton/Fenton-like processes, as well as the active species therein were systematically discussed. Finally, the application prospects of various enhancement technologies in water and wastewater treatment were proposed.

Key words: Fenton/Fenton-like; chemical enhancement; physical enhancement; active species

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678276); 济南市“高校 20 条”科研带头人工作室资助项目(2018GXR020)
通信作者: 孙绍芳 E-mail: cea_sunsf@ujn.edu.cn

芬顿工艺是研究较早且应用相对广泛的高级氧化工艺之一,由于其具有氧化能力强、经济、高效、操作简便等优点,在处理难降解有机废水方面取得了良好的效果,受到了学者的广泛关注^[1]。传统芬顿反应需要严苛的酸性环境($\text{pH}=2.8\sim3.2$),对反应设备要求高,因而给实际水处理过程带来一系列问题,限制了其在实际工艺中的应用^[2]。有学者研究发现,利用其他过渡金属离子[如 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 等]替代 $\text{Fe}(\text{II})$ 也能催化 H_2O_2 产生活性物质,降解有机污染物^[3],同时还可以有效拓宽 pH 值范围,相应的反应被称为类芬顿反应。类芬顿反应克服了传统芬顿反应的部分缺点,具有适宜 pH 值范围广、微量高效、反应条件温和等特点。然而,类芬顿反应依旧存在过渡金属离子利用率低、金属离子投加量大、反应 pH 值范围小及活性物质产率低等问题。如何进一步提高金属离子利用率及拓宽反应 pH 值,以及提高活性物质产率是强化芬顿及类芬顿体系氧化效能的关键,也是今后芬顿工艺的研究热点^[4-5]。

目前,在强化芬顿/类芬顿体系氧化效能方面开展的大量研究主要集中在两方面:一是化学法强化,主要包括向反应体系中引入氧化还原介质、络合剂等化学试剂;二是物理法强化,主要包括向反应体系中加入紫外光、电场或是超声等方式。重点总结了强化芬顿/类芬顿工艺氧化效能的不同方法及其原理,讨论了不同芬顿/类芬顿工艺降解有机污染物的效能及作用机制,旨在为研发更加绿色高效的芬顿工艺提供思路。

1 化学法强化芬顿/类芬顿反应效能

1.1 氧化还原介质强化法

大量研究表明, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 等不同价态过渡金属离子的转化过程是芬顿/类芬顿反应的关键限速步骤。为了突破 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 循环速率慢这一瓶颈^[6],部分研究发现在芬顿/类芬顿反应体系中加入适量还原剂,如羟胺(HA)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)和抗坏血酸等可以强化芬顿体系的降解效能。这是由于适量加入还原剂可以加速金属离子的循环速率,从而大大提高反应体系的氧化效能,同时降低过渡金属离子的投加量,进而减少化学污泥产量。此外,还原剂的引入还可以适当拓宽芬顿/类芬顿反应的适宜 pH 值范围。

氧化还原介质强化芬顿/类芬顿反应原理见图1。

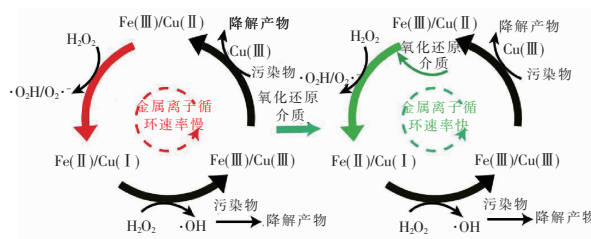


图1 氧化还原介质强化芬顿/类芬顿反应原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of Fenton/Fenton-like reaction enhanced by redox medium

Chen 等^[4]在研究传统芬顿体系($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)降解苯甲酸(BA)的试验中发现, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中BA的快速降解只出现在初始的1.5 min内,但投加0.4 mmol/L的HA后,BA出现快速降解阶段,降解效能明显提高。这是由于 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中存在 Fe^{3+} 积累过程,导致反应1.5 min后BA降解速率降低;加入HA以后,加速了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环,避免了 Fe^{3+} 的积累,提高了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的产率,进而提高了BA的降解效率。此外,研究还发现,加入HA后 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的有效 pH 值范围从3~4拓宽到3~5.7,扩大了传统 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的应用范围。Zou 等^[7]的进一步研究发现,由于HA能够加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环,在 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 体系中加入适量的HA也能够显著提高 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 对BA的降解效能。Lee 等^[8]研究表明在 $\text{pH}=7.0$ 、 $\text{Cu}^{2+}=0.1$ mmol/L和 $\text{H}_2\text{O}_2=10$ mmol/L时,加入5 mmol/L的HA,反应60 min后BA的去除率从5%提高到100%,由于在 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HA}$ 体系的EPR图谱中未测到 $\cdot\text{OH}$ 特征峰,作者推测该体系降解BA的活性物质主要是三价铜。然而,Xiang 等^[9]和Zhou 等^[10]在研究HA和抗坏血酸对铜基类芬顿体系的影响时,却指出在该体系中发挥氧化作用的活性物质主要是 $\cdot\text{OH}$ 。可见,铜基类芬顿体系的主要活性物质目前还没有统一定论,需要进一步深入研究。

Chen 等^[5]研究发现,投加 NaHSO_3 可以强化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对双酚A(BPA)的去除效能,加入0.3 mmol/L的 NaHSO_3 后BPA的表观速率从 0.045 min^{-1} 增至 2.71 min^{-1} ,且加入 NaHSO_3 明显提高了BPA的矿化率,反应30 min后 $\text{Fe}^{3+}/\text{HSO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对TOC的去除率为25.9%,远高于 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对TOC的去除率(5.3%)。与HA及抗坏血酸等还原剂不同, NaHSO_3 不仅是一种还原剂,而且还具

有一定的络合能力^[11-12]。Chen 等^[5]研究发现在 $\text{Fe}^{3+}/\text{HSO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ 强化体系中, HSO_3^- 一方面可加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的转化速率, 另一方面可与 Fe^{3+} 形成 FeSO_3^+ 络合物抑制 Fe^{3+} 的沉淀。通过醇抑制剂及 EPR 分析, 作者推测在 $\text{Fe}^{3+}/\text{HSO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中对 BPA 的降解发挥作用的主要有 $\cdot\text{OH}$ 、亚硫酸根自由基 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$) 及硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 其中 $\cdot\text{OH}$ 发挥主要作用。

对比几种不同的还原剂, HA 反应过程中会释放温室气体一氧化二氮导致二次污染, 而有机还原剂抗坏血酸的引入可能会影响水质以及促进消毒副产物的生成导致一定的环境风险, NaHSO_3 反应后的产物为硫酸盐, 具有经济、安全、环境友好的特点, 在强化芬顿/类芬顿工艺方面具有广阔的应用前景。但是目前关于 NaHSO_3 强化铜基类芬顿等其他芬顿工艺的研究相对较少, 开展进一步的深入研究是非常必要的。

1.2 络合剂强化法

芬顿/类芬顿反应过程中金属离子的沉淀析出, 不仅会产生大量的化学污泥, 而且会导致金属离子利用效率降低。因此抑制金属离子的析出, 提高金属离子利用率是强化芬顿/类芬顿反应氧化效能的关键。研究表明, 部分络合剂如氨三乙酸 (NTA)、原儿茶酸 (PCA)、半胱氨酸和聚磷酸盐, 能够与金属离子反应形成络合物, 增大金属离子的溶解度, 减少金属离子析出, 进而提高金属离子利用率和有效提高反应过程中活性基团的产率^[13]。络合剂强化芬顿反应原理如图 2 所示。

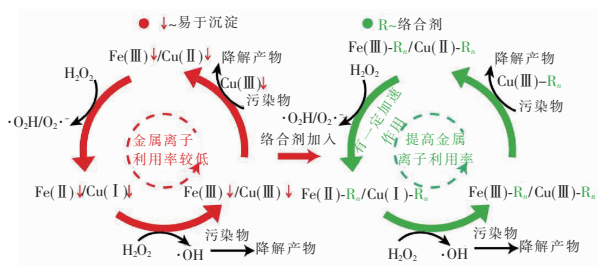


图2 络合剂强化芬顿/类芬顿反应原理示意

Fig.2 Schematic diagram of Fenton/Fenton-like reaction enhanced by complexing agent

Qin 等^[14]研究发现利用 PCA 的络合及还原能力, 在 Fenton 体系中 PCA 可以与铁离子形成稳定的络合物, 能够有效减少沉淀并加速 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的循环, 提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成率, 在 pH 值为 3.6、 Fe^{3+} 为 0.1

mmol/L、PCA 为 0.1 mmol/L、 H_2O_2 为 8 mmol/L 的条件下, $\text{Fe}^{3+}/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系相对于 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对甲草胺的降解速率提高了 10 000 倍, 特别是在中性条件下 $\text{Fe}^{3+}/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对甲草胺仍有较高的降解效能。Li 等^[15]研究发现, 在 pH 值为 3.0、 Fe^{3+} 为 0.1 mmol/L、 H_2O_2 为 1 mmol/L、罗丹明 B (RhB) 为 20 $\mu\text{mol/L}$ 条件下, 反应 10 min 后 RhB 降解率仅为 3.5%, 当引入 0.1 mmol/L 半胱氨酸后相同反应时间内 RhB 降解率高达 96.4%。Lim 等^[16]研究发现, 当 Cu^{2+} 为 1.68 mmol/L、 H_2O_2 为 5.5 mmol/L 时, Cu-Fenton 体系对染料的去除率只有 15%, 在其他条件不变的情况下向反应体系中引入 38 mmol/L 吡啶后, 对染料的去除率提高到了 99%。这是因为吡啶与 Cu^{2+} 形成稳定的络合物, 增加了 Cu^{2+} 的溶解度, 同时, 这种金属络合物可以活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$, 这两种活性氧化物对芳香类污染物具有很强的降解效果。此外, 草酸 (OA)、柠檬酸 (CA) 等络合剂的加入不仅能改善活性基团的生成效率, 而且还可以改变芬顿体系生成氧化活性基团的性质。Wang 等^[17]研究发现, 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系中加入 OA 和 CA 后, 反应体系中生成的活性基团从高价态铁 [$\text{Fe}(\text{IV})$] 向自由基 ($\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$) 转化。值得注意的是, 一些络合能力较强的络合剂如丹宁酸、EDTA 等, 因其络合能力太强反而会抑制过渡金属离子的循环过程。此外, 天然水体中的背景成分或污染物如腐殖酸、四环素等也具有一定的络合作用, 会影响过渡金属离子的转化过程^[8]。因此, 在研究芬顿/类芬顿体系降解抗生素等污染物时, 有必要考虑抗生素与金属离子之间的相互作用对反应过程的影响。

部分研究发现, 一些无机络合剂或无机离子同样对芬顿/类芬顿体系具有一定强化作用。部分研究表明, 磷酸盐 [如焦磷酸盐 (PPP)、四聚磷酸盐 (TPP)] 可以与过渡金属形成络合物, 增大金属溶解度, 进而强化芬顿体系的氧化效能。最近, Kim 等^[18]的研究发现, Fe^{2+} -TPP 的络合物能够明显强化 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对藻毒素 (MC-LR₀) 的降解效能, 在 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 H_2O_2 浓度分别为 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 250 $\mu\text{mol/L}$ 及 pH 值为 7 的条件下, 反应 60 min 后仅有 8% 的 MC-LR₀ 被降解, 在相同条件下加入 500 $\mu\text{mol/L}$ 的 TPP 反应 1 min 后 MC-LR₀ 的去除率就达到 100%, 他们指出在 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{TPP}$ 体系中主

要的活性氧化基团是 Fe(IV) 。与 OA、CA 等有机络合剂类似, Wang 等^[17] 的最新研究发现, PPP 和 TPP 也会导致 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系主要氧化活性基团性质的改变, 从 Fe(IV) 转化为 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。Lee 等^[19] 利用 Cu-Fenton 降解卡马西平的研究发现, 在 pH 值为 7.0、 Cu^{2+} 为 $1\ \mu\text{mol/L}$ 、 H_2O_2 为 $10\ \text{mmol/L}$ 的反应体系中加入 $10\ 000\ \text{mg/L}$ 的氯离子 (Cl^-) 后, 卡马西平的降解速率提高了 28 倍, 通过醇抑制剂、探针化合物试验及电子自旋共振 (EPR) 图谱分析, 发现反应体系中活性氧化物质不是 $\cdot\text{OH}$, 而是 Cu(III) 。 Cl^- 可以强化 Cu-Fenton 体系在中性 pH 条件下的降解效能主要是因为铜离子与氯离子形成了络合物, 这种络合物可以减小铜离子循环所需的活化能, 提高 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 之间的循环速率, 进而提升了铜芬顿反应的效能。但有文献研究表明 Cl^- 对铁芬顿具有很强的抑制作用, 主要是因为 Cl^- 是 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, 能够竞争消耗 $\cdot\text{OH}$ 。由此可见 Cl^- 对芬顿/类芬顿的影响主要与反应体系中的活性氧化物质有密切关系。

综上所述, 当引入络合剂强化芬顿/类芬顿体系时, 应对络合剂与金属离子之间的络合能力以及作用机理进行分析, 选用适量浓度的络合剂, 从而减小金属离子析出并提高利用率, 若提供过多的络合剂会导致金属离子活性位点被占据, 反而降低反应体系的氧化效能。同时, 废水中具有络合作用的背景成分或有机污染物对芬顿反应的影响也是一个值得研究的方向。

2 物理法强化芬顿/类芬顿反应效能

2.1 光催化强化法

光催化强化芬顿/类芬顿体系是指通过引入紫外光 (UV) 来加速 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的相互转化, 同时, $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^+$ 与紫外光的协同作用还可以产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 进而提高光芬顿氧化效能 (见图 3)。此外, 某些含有对紫外光具有强烈吸收作用官能团 (如双键、三键) 的有机物, 具有一定的光降解作用, 可进一步提高芬顿/类芬顿体系的降解效能^[20]。

Kattel 等^[21] 探究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 体系对安赛蜜的降解效能, 在 pH 值为 3.0、安赛蜜/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的物质的量之比为 1:10:1、UVA 平均辐射强度为 $2.2\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的反应条件下, 由于 UVA 的引入可以加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的转化, 并且对 H_2O_2 具有较强的活化作用, 能够显著增强反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率, 反

应 120 min 后安赛蜜的降解效率可达到 100%。光芬顿体系中起到强化反应效能的是紫外光辐射, 因此对处理水体的浊度、微生物量等都有一定要求, 应最大可能减少对紫外光无谓的消耗。值得注意的是, 紫外灯在运行中会产生大量热量致使沉积物在灯罩处沉积, 降低紫外光的利用率, 为后续运行管理带来很大挑战, 加之昂贵的运行费用和易损坏的特性均限制了光芬顿在实际废水处理中应用的广泛性^[22]。

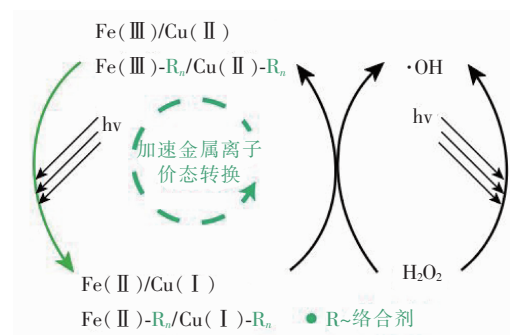


图3 紫外光强化芬顿/类芬顿反应原理示意

Fig.3 Schematic diagram of UV-enhanced Fenton/Fenton-like reaction principle

2.2 电芬顿法

电芬顿的实质是通过外加电场的形式强制电子转移从而形成新的芬顿体系, 反应原理如图 4 所示。

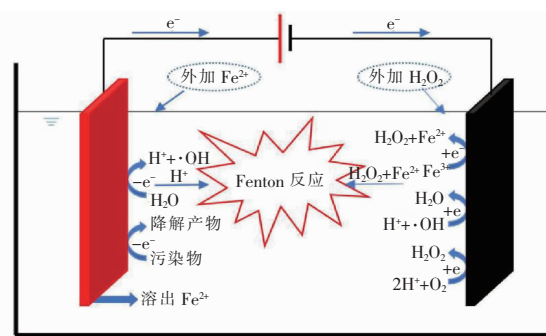


图4 外加电场强化芬顿/类芬顿反应原理示意

Fig.4 Schematic diagram of Fenton/Fenton-like reaction enhanced by external electric field

在电芬顿研究初期认为, 利用阳极溶解金属离子, 阴极利用溶解氧生成 H_2O_2 从而达到自发反应。但是实际运行中发现阳极可以提供充足金属离子, 而阴极生成的 H_2O_2 浓度难以维持反应的需求。因此, 很难在不外加 H_2O_2 的条件下达到最优降解效果。但电芬顿依旧具有不可忽视的优势, 例如: 利用铁等过渡金属作为阳极, 可以为反应提供充足的金

属离子;阳极在直接氧化有机污染物的同时,间接生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质间接氧化污染物;阴极则可以通过还原阴极板附近过量的金属离子,从而减少出水中金属离子浓度。

电芬顿反应效率取决于电极性能、pH 值、催化剂浓度、电解质种类、溶解氧浓度、 H_2O_2 浓度、电流密度和温度,如何保证反应体系中有充足的 H_2O_2 是反应体系运行稳定的关键。Kubo 等^[23]利用可扩散气体的阴极生成 H_2O_2 和牺牲阳极的方法,探究溶液 pH 值及电流密度对反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 生成量的影响,发现阴极处的气体扩散能增加水体溶解氧浓度。在 pH 值 <5 时,反应体系可以生成足量的 H_2O_2 ,在电流密度为 $8.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时电芬顿反应体系效率达到最高。Jiao 等^[24]在流化床反应器中利用改性活性炭纤维作为阴极用以降解苏丹红 II,在 pH 值为 3.0、 Fe^{2+} 为 0.3 mmol/L 、 $Q_{\text{进水}}$ 为 $7\text{ mL}/\text{min}$ 、 $t_{\text{反应时间}}$ 为 120 min 时,苏丹红 II 降解率达 96.7%,矿化度高达 55.4%。该反应体系中,利用改性活性炭纤维阴极在原位生成足量的 H_2O_2 ,可以使整个反应体系稳定运行,这说明具有较大比表面积的新型改性阴极材料更有益于生成 H_2O_2 。电芬顿技术选用 DSA 形稳电极可以直接对水体污染物进行降解,常被用于提高废水的可生化性能、降低废水生物毒性。Ganzenko 等^[25]利用 BDD 形稳电极,在 pH 值为 2.9、外加 Fe^{2+} 为 0.2 mmol/L 和电流为 $500\sim 1\,000\text{ mA}$ 的条件下,反应 3 h 内即可显著提高混合型药物废水的可生化性,有效降低生物毒性,对后续提高生化处理效能具有积极作用。

随着我国能源结构的逐步转型,发电形式更加绿色环保,电芬顿以效率高、对环境影响小、便于操作等优点被广泛研究。但是电芬顿工艺 pH 值较低,一般为 2~3,因此拓宽反应 pH 值依旧是亟需解决的问题,同时,开发价格低廉、性能优越的电极也是推动电芬顿广泛应用的重点。

2.3 超声强化法

超声波一般指频率在 $0.01\sim 15\text{ MHz}$ 的机械波,对有机污染物的分解和提高废水可生化性具有一定促进作用,其机理是在超声波的作用下反应体系会产生局部高温、高压直接分解有机污染物;超声波达到一定强度时会产生空化现象,空化泡突然破裂产生的局部冲击波使气液界面上发生自由基反应,从而间接降解有机物^[26]。通常单独使用超声波

对污染物的降解和矿化作用有限,利用超声波强化芬顿反应可提高对有机污染物的去除效果。超声波与芬顿体系耦合的主要优势:①提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率;②强化传质效率;③强化 Fe^{2+} 生成速率^[27]。

Ammar 等^[28]利用超声波强化芬顿体系降解甲硝唑的试验中,在 pH 值为 3.0、 Fe^{2+} 为 3 mmol/L 、 H_2O_2 为 60 mmol/L 的芬顿体系中引入 20 kHz 的超声波后,在相同的反应时间内对甲硝唑的降解效率从 83% 提高到了 98%。Wang 等^[29]对超声波-芬顿体系降解二噁磷进行了研究,在 pH 值为 3.0、 Fe^{2+} 为 10 mg/L 、 H_2O_2 为 100 mg/L 的反应条件下,相对于传统芬顿体系,施加 20 kHz 的超声波反应 60 min 后,二噁磷的降解效率从 61.8% 升至 95.6%,矿化度从 6.3% 提高到 13%。超声波-芬顿体系在最优工况(pH 值为 3.0、 Fe^{2+} 为 20 mg/L 、 H_2O_2 为 150 mg/L 、 20 kHz 的超声波)下反应 60 min ,对二噁磷的去除率高达 98.3%,矿化度达到 29.9%。Zhou 等^[30]研究发现,非均相芬顿体系在降解污染物初期具有一定的“滞后效应”,反应初期金属离子溶出率低是“滞后效应”产生的根本原因,并提出通过向非均相反应体系中引入超声波以消除“滞后效应”。对比发现,超声波的加入增强了固体催化剂与溶液之间的传质效率,进而增加了金属离子的溶出率,大大减弱了“滞后效应”对反应的不利影响^[31]。

随着超声波强化芬顿体系的深入研究,众多学者发现该耦合体系在低浓度金属离子条件下具有显著的强化作用,克服了传统芬顿传质效率低的缺点^[32]。但是该研究应用于实践还有一段距离:随着处理水量的增加,超声波的功率也需随之增加,如何提供大功率的超声波是首要问题;其次,如何防止超声波的高频震动对水处理构筑物的损害等负面影响,都限制了超声波在实际水处理中的应用。

3 结语

现有研究结果表明,对芬顿/类芬顿反应体系的强化,可以有效拓宽芬顿/类芬顿反应体系的适用范围,克服了传统芬顿体系的限制性条件;利用水体中与金属离子具有一定络合作用的污染物,可以有效促进反应的发生,这使芬顿/类芬顿工艺向环境友好型工艺迈出了坚实一步。但在强化芬顿/类芬顿体系研究过程中仍有一定困难,如何更便捷地提高微量金属离子利用率仍然是有待解决的科学问题;通过化学法强化引入的药剂对后续工艺的影响以及对

环境的危害仍需考究;物理强化法从实验室到实际生产过程中的经济效益、提高反应速率的能力以及实现的难易程度都值得思考。

参考文献:

- [1] BELLO M M, RAMAN A A A, ASGHAR A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 126: 119 – 140.
- [2] XIE X H, LIU N, YANG F, *et al.* Comparative study of antiestrogenic activity of two dyes after Fenton oxidation and biological degradation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164: 416 – 424.
- [3] STRLIC M, KOLAR J, SELIH V S, *et al.* A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH [J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2003, 50(4): 619 – 632.
- [4] CHEN L W, MA J, LI X C, *et al.* Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3925 – 3930.
- [5] CHEN M T, ZHANG Z M, ZHU L H, *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.
- [6] WANG N, ZHU L H, LEI M, *et al.* Ligand-induced drastic enhancement of catalytic activity of Nano-BiFeO₃ for oxidative degradation of bisphenol A [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(10): 1193 – 1202.
- [7] ZOU J, MA J, CHEN L W, *et al.* Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ cycle with hydroxylamine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11685 – 11691.
- [8] LEE H, LEE H J, SEO J, *et al.* Activation of oxygen and hydrogen peroxide by copper (II) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8231 – 8238.
- [9] XIANG W, ZHOU T, WANG Y, *et al.* Catalytic oxidation of diclofenac by hydroxylamine-enhanced Cu nanoparticles and the efficient neutral heterogeneous-homogeneous reactive copper cycle [J]. *Water Research*, 2019, 153: 274 – 283.
- [10] ZHOU S Q, YU Y H, SUN J L, *et al.* Oxidation of microcystin-LR by copper (II) coupled with ascorbic acid: kinetic modeling towards generation of H_2O_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 443 – 450.
- [11] LIU Z Z, GUO Y Z, SHANG R, *et al.* A triple system of $\text{Fe}(\text{III})$ /sulfite/persulfate: decolorization and mineralization of reactive Brilliant Red X-3B in aqueous solution at near-neutral pH values [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 68: 162 – 168.
- [12] CHEN L, PENG X Z, LIU J H, *et al.* Decolorization of orange II in aqueous solution by an $\text{Fe}(\text{II})$ /sulfite system; replacement of persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(42): 13632 – 13638.
- [13] DE LUCA A, DANTAS R F, ESPLUGAS S. Study of $\text{Fe}(\text{III})$ -NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 372 – 379.
- [14] QIN Y X, SONG F H, AI Z H, *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.
- [15] LI T, ZHAO Z W, WANG Q, *et al.* Strongly enhanced Fenton degradation of organic pollutants by cysteine: an aliphatic amino acid accelerator outweighs hydroquinone analogues [J]. *Water Research*, 2016, 105: 479 – 486.
- [16] LIM C L, MORAD N, TENG T T, *et al.* Treatment of terasil Red R dye wastewater using H_2O_2 /pyridine/Cu(II) system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 383 – 389.
- [17] WANG Z, QIU W, PANG S Y, *et al.* Effect of chelators on the production and nature of the reactive intermediates formed in $\text{Fe}(\text{II})$ activated peroxydisulfate and hydrogen peroxide processes [J]. *Water Research*, 2019, 164: 114957.
- [18] KIM M S, KIM H H, LEE K M, *et al.* Oxidation of microcystin-LR by ferrous-tetrapolyphosphate in the presence of oxygen and hydrogen peroxide [J]. *Water Research*, 2017, 114: 277 – 285.
- [19] LEE H, SEONG J, LEE K M, *et al.* Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1174 – 1180.
- [20] TRAPIDO M, EPOLD I, BOLOBAJEV J, *et al.* Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies [J]. *Environmental Science and*

- Pollution Research International, 2014, 21 (21): 12217 – 12222.
- [21] KATTEL E, TRAPIDO M, DULOVA N. Oxidative degradation of emerging micropollutant acesulfame in aqueous matrices by UVA-induced $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ processes [J]. Chemosphere, 2017, 171: 528 – 536.
- [22] JO W K, TAYADE R J. New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(6): 2073 – 2084.
- [23] KUBO D, KAWASE Y. Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with in situ electro-chemical production of Fenton reagents by gas-diffusion-electrode cathode and sacrificial iron anode [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 203: 685 – 695.
- [24] JIAO Y, MA L, TIAN Y, *et al.* A flow-through electro-Fenton process using modified activated carbon fiber cathode for orange II removal [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126483.
- [25] GANZENKO O, TRELLU C, OTURAN N, *et al.* Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: mineralization efficiency and biodegradability enhancement [J]. Chemosphere, 2020, 253: 126659.
- [26] XU L, ZHANG X, HAN J, *et al.* Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H_2O_2 and the improvement by P25-mediated visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122229.
- [27] BAGAL M V, GOGATE P R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(1): 1 – 14.
- [28] AMMAR H B. Sono-Fenton process for metronidazole degradation in aqueous solution; effect of acoustic cavitation and peroxydisulfate anion [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 33: 164 – 169.
- [29] WANG C, SHIH Y. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 140: 6 – 12.
- [30] ZHOU T, WU X H, MAO J, *et al.* Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotocatalytic magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/ Fe_3O_4 /oxalate) system [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160: 325 – 334.
- [31] HUANG M J, ZHOU T, WU X H, *et al.* Distinguishing homogeneous-heterogeneous degradation of norfloxacin in a photochemical Fenton-like system (Fe_3O_4 /UV/oxalate) and the interfacial reaction mechanism [J]. Water Research, 2017, 119: 47 – 56.
- [32] MOLINA R, MARTÍNEZ F, MELERO J A, *et al.* Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/ $\text{Fe-SBA-15}/\text{H}_2\text{O}_2$ process: multivariate study by factorial design of experiments [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(3/4): 198 – 207.

作者简介: 厉鹏远(1996 –), 男, 河北吴桥人, 硕士研究生, 主要研究方向为废水处理理论与技术。

E-mail: 17862911722@163.com

收稿日期: 2020 – 07 – 13

修回日期: 2020 – 07 – 30

(编辑: 丁彩娟)

全面推行河长制湖长制, 维护河湖健康生命