

多相芬顿催化的机理及技术研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.02.006

郑淑琴^{1,2} 杨子震¹
王思亚¹ 陈 欧¹
许俊东¹

1. 湖南理工学院
化学化工学院
湖南 岳阳 414006
2. 精细石油化工催化与分离
湖南省重点实验室
湖南 岳阳 414006

摘 要: 多相芬顿技术是一种有效的降解水中有机污染物的方法。相比经典芬顿反应,多相芬顿反应具有可循环利用、pH 响应范围宽、不产生铁泥,以及易于固液分离等优点。但多相芬顿催化体系存在中性条件下活性低、催化剂稳定性差以及过氧化氢利用率低等瓶颈。为解决上述瓶颈,优异的多相芬顿催化剂通过多活性中心和多种技术共同耦合,增强催化活性。为进一步拓展芬顿技术的应用范围,芬顿反应研究需从几个方面展开:提高 pH 适用范围,提升催化剂的催化活性和稳定性,开发成本低廉、降解高效的多相芬顿催化剂。

关键词: 多相芬顿; 催化剂; 催化机理; 高级氧化技术; 有机污染物

中图分类号: X131

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)02-0047-10

引文格式: 郑淑琴,杨子震,王思亚,等. 多相芬顿催化的机理及技术研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(2): 47-56.

1 研究背景

印染行业是我国重点污染行业之一,其污染主要有废水和废气。含酚废水、含苯废水^[1-3]等进入大自然,不仅对生态环境及生物造成严重的危害,而且威胁人类身体健康。芬顿反应(Fenton)是一种降解水体中有机污染物的高级氧化技术(advanced oxidation process, AOPs),利用亚铁盐和过氧化氢(H₂O₂)反应产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 将有机污染物矿化为H₂O、CO₂和无机盐。芬顿反应因具有绿色、高效的优点,广泛用于处理有机污染废水。

经典芬顿反应中,高活性的亚铁离子与H₂O₂的反应条件限制在pH值为3左右,此外,会产生大量的铁泥,造成二次污染,同时增加运行成本,这都限

制了其在工业中的应用^[4]。相比经典芬顿反应,多相芬顿反应具有pH响应范围宽、可回收利用、不产生铁泥等优点^[5]。然而多相芬顿催化剂受自身金属物种的限制,通过单一活性位点的氧化还原实现芬顿反应,导致多相芬顿催化体系存在中性甚至碱性条件下活性低、稳定性差以及H₂O₂利用率低等问题。为了解决多相芬顿反应的不足,国内外学者进行了大量研究。类芬顿反应是将具有多个氧化还原态的金属替代铁^[6-7]或与铁协同^[8]参与芬顿反应,这不仅能有效拓宽pH响应范围,而且催化活性高。此外,引入光、电、超声、微波等技术也能促进芬顿反应。

综上,本文拟阐述经典芬顿反应、多相芬顿反应和类芬顿反应的氧化机理,梳理不同技术与芬顿耦合的研究现状、现存问题,并提出未来发展趋势。芬顿技术处理有机污染物可总结如图1所示。

收稿日期: 2021-12-03

基金项目: 精细石油化工催化与分离湖南省重点实验室开放基金资助项目(HNPCCS201904)

作者简介: 郑淑琴(1970-),女,甘肃兰州人,湖南理工学院教授,博士,主要从事催化新材料开发与应用研究,
E-mail: zhengshuqin37@163.com

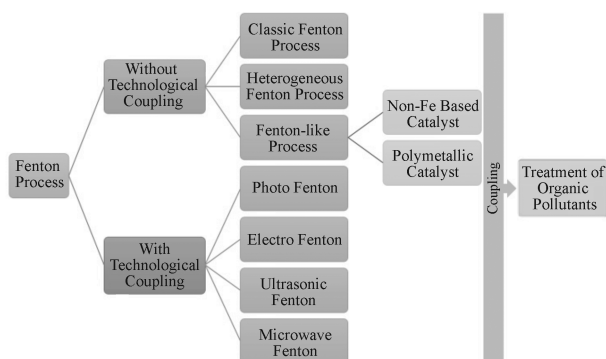


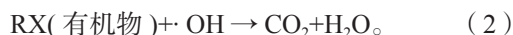
图1 芬顿技术处理有机污染物

Fig. 1 Fenton technology treatment of organic pollutants

2 经典芬顿反应机理

自从1894年H. J. H. Fenton在研究中发现芬顿反应^[9], 芬顿试剂逐渐应用于化工、医疗等领域。同时, 芬顿反应的氧化原理得到了广泛的关注和研究, 为新型芬顿催化剂的发现与芬顿氧化技术的完善提供理论指导。目前对经典芬顿反应降解染料的机理有一个较为明确的认识^[10-12]:

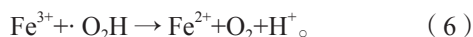
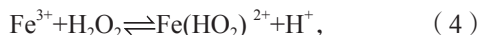
经典芬顿反应的催化氧化主要机理是基于铁物种与 H_2O_2 之间的电子转移, 亚铁离子(Fe^{2+})引发并催化 H_2O_2 的分解, 产生具有强氧化能力和高电负性或亲电子性的 $\cdot\text{OH}$ (氧化还原电势为2.8 V, 仅次于氟(2.87 V), 电子亲合能力高达569.3 kJ)^[13], 再通过氧化还原反应、脱氢反应以及亲电加成 π 键的羟基化反应攻击有机污染物, 使其完全矿化成水和二氧化碳(反应式(1)~(2))。



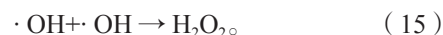
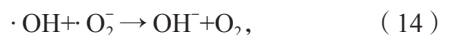
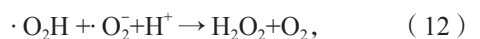
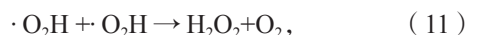
反应过程中, H_2O_2 既是 $\cdot\text{OH}$ 的引发剂, 也可能成为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂。当 H_2O_2 浓度过高时, H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 进一步产生过氧化氢自由基($\cdot\text{O}_2\text{H}$)(反应式(3))。 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 的氧化还原电势为1.44 V, 远低于 $\cdot\text{OH}$, 这会影响降解速率。因此, H_2O_2 添加需适量。



此外, Fe^{3+} 可以与 H_2O_2 反应, 生成 $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$ 进一步反应产生 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 和 Fe^{2+} , Fe^{3+} 还可以被 O_2H 还原为 Fe^{2+} , 并产生 O_2 (反应式(4)~(6))。



同时, 当pH值较低时, 芬顿反应中还伴随着如下反应:



以上反应共同组成了经典芬顿链式反应(自由基芬顿链式反应)。因为 $\cdot\text{OH}$ 与有机物分子的反应很快, 反应速率常数 $k=10^9 \sim 10^{10} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 因此染料降解速率常被认为主要由 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率所控制。 $\cdot\text{OH}$ 主要是由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成, 此过程中 Fe^{2+} 会被氧化成 Fe^{3+} , 但是 Fe^{3+} 被 H_2O_2 还原为 Fe^{2+} 的反应速率远低于 Fe^{3+} 的生成速率。因此, 芬顿反应中反应速率控制的关键是 Fe^{3+} 的还原速率, 这也是芬顿反应最大活性的限制所在。

Fe^{2+} 在液相中的形态随pH值的转变关系如图2所示^[14]。结果表明, 芬顿反应的最佳pH条件为3左右。当pH值小于3时, 二价铁物种主要以自由的 Fe^{2+} 形式存在, 芬顿反应主要以式(1)进行。当pH值为3~4时, 芬顿体系中自由的 Fe^{2+} 含量急剧降低, 二价铁物种主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 形式存在。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的反应活性接近 Fe^{2+} 的10倍, 因而, 随着pH值的升高, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 含量增加, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率

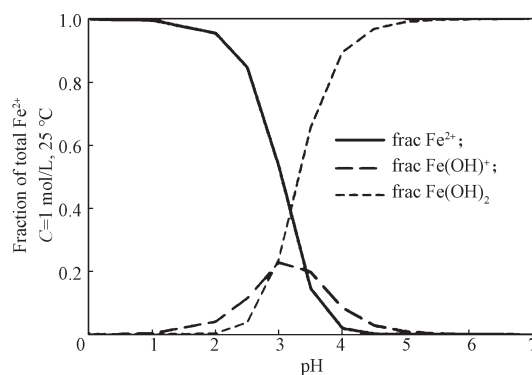


图2 不同pH下浓度为1 mol/L的 Fe^{2+} 在水中形态
Fig. 2 Speciation of 1 mol/L Fe^{2+} in water as a function of pH

增加, 当 pH 值为 4 时达到平衡。然而, 当 pH 值大于 3 时, 芬顿体系中三价铁物种开始大量形成沉淀, 导致反应活性急剧下降。基于两种价态铁物种的平衡关系, 经典芬顿反应通常控制在 pH 值为 3 左右, 反应速率最快。但是芬顿体系中 pH 值较难控制在 3 左右, 因此芬顿反应会产生过量的含铁污泥, 导致二次污染。这些缺陷限制了经典芬顿反应的实际应用。pH 值响应范围窄、反应产生铁泥等缺陷迫使学者们改进经典芬顿反应以适应工业生产。

3 多相芬顿反应机理

为了改善经典芬顿反应的缺点, 学者们开发了多相芬顿催化剂。多相芬顿催化剂拥有更优越的性能, 其最大特点是将液相中的自由金属离子固相为金属氧化物, 克服了液相中因 pH 值的剧烈变化形成沉淀污泥而失去催化活性的缺点。多相芬顿催化剂与反应溶液间存在固液界面, 这不仅使催化剂内外表面会对 H_2O_2 和染料进行吸脱附, 而且反应位点变得复杂多变。因而, 铁基多相芬顿的反应机理比经典芬顿反应机理更加复杂, 可分为 3 种: 1) 由表面溶出的金属离子引发的均相反应; 2) 表面存在的非均相反应; 3) 均相与非均相反应共存。

1998 年, Lin S. S. 和 M. D. Gurol 通过研究 H_2O_2 与针铁矿的反应, 提出了铁基多相芬顿催化剂表面存在非均相机理^[15]。 H_2O_2 与针铁矿表面 ($\equiv \text{Fe}^{3+}-\text{OH}$) 相互作用形成了配合物 (H_2O_2)_s (反应式 (16)); 然后配合物金属的电荷转移形成过渡态配合物 ($\equiv \text{Fe}^{2+} \cdot \text{O}_2\text{H}$) (反应式 (17)); 随后, 配合物解离并形成过氧化物自由基 (反应式 (18)), 并在 $\equiv \text{Fe}^{2+}$ 和 H_2O_2 存在的情况下生成 $\text{OH}^\cdot$ (反应式 (19))。

$$\begin{aligned} \equiv \text{Fe}^{3+}-\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2 &\rightleftharpoons \equiv \text{Fe}^{3+}-\text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)_s, & (16) \\ \equiv \text{Fe}^{3+}-\text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)_s &\rightleftharpoons (\equiv \text{Fe}^{2+} \cdot \text{O}_2\text{H})+\text{H}_2\text{O}, & (17) \\ (\equiv \text{Fe}^{2+} \cdot \text{O}_2\text{H}) &\rightleftharpoons \equiv \text{Fe}^{2+}+\text{O}_2\text{H}^\cdot, & (18) \\ \equiv \text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2 &\rightarrow \equiv \text{Fe}^{3+}-\text{OH}+\text{OH}^\cdot+\text{H}_2\text{O}, & (19) \end{aligned}$$

式 (16) ~ (19) 中 “ $\equiv$ ” 表示表面的铁。

经统计, 现今大多数的多相芬顿反应中, 只有少量游离的金属离子参与均相反应, H_2O_2 主要与催化剂表面活性位点发生界面反应^[16], 即多相芬顿的反应机理为均相与非均相共存机理。反应过程^[16]如图 3 所示。

多相芬顿催化剂的负载材料多种多样, 有沸石^[17]、金属-有机框架材料 (metal-organic frameworks,

MOFs)^[18]、碳基材料^[19]、黏土^[20]和有机高分子材料^[21]等, 如图 4 所示。负载材料有的能使细小的纳米金属粒子在催化剂表面均匀分散, 增加活性位点的接触面积; 有的能提高催化剂的化学稳定性和热稳定性; 有的能在增加材料比表面积的基础上, 降低煅烧过程中活性组分的烧结程度; 还有的具有催化协同作用^[22]。负载材料能在很大程度上改良芬顿反应, 促进有机污染物的降解。然而大多数的多相芬顿催化剂由单一的活性位点组成, 因而在不同的 pH 范围下其活性均较差。因此, 开发多种活性位点促进芬顿反应具有广阔的应用前景^[13]。

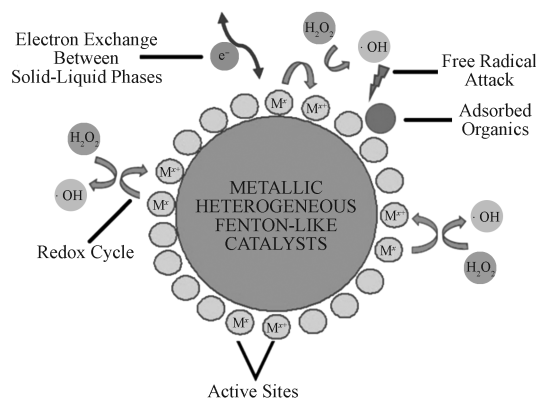


图 3 多相芬顿的氧化过程

Fig. 3 Heterogeneous Fenton oxidation process

4 类芬顿反应机理

近些年, 类芬顿反应逐渐备受关注。原则上来说, 绝大多数的类芬顿催化剂是拥有液相、固相及气相的多相芬顿催化剂, 所以也称为多相类芬顿催化剂。与经典的多相芬顿催化剂相比, 类芬顿催化剂所含的活性金属成分不同, 并拥有多个活性中心。类芬顿反应以及类芬顿技术, 具有降解性能的同时, 还能扩大适用的 pH 范围, 甚至部分类芬顿反应对有机污染物的降解速率优于经典芬顿反应^[8]。类芬顿反应因表现出较好的活性、稳定性和高的 H_2O_2 利用率而成为环境科学工作者研究的热点。类芬顿催化剂可以分为 2 类: 非铁基金属催化剂和多金属催化剂。

4.1 非铁基金属催化剂

非铁基金属催化剂的应用是芬顿体系的一个崭新方向。负载具有不同氧化还原态的金属催化剂, 如 Cu ^[8, 23]、 Ce ^[24]、 Cr ^[25]、 Co ^[26]、 Mn ^[27]、 Ag ^[28]等, 可以类似铁基催化剂, 参与芬顿反应, 催化 H_2O_2 产生具有高氧化性的 $\text{OH}^\cdot$ (反应式 (20) ~ (21))。

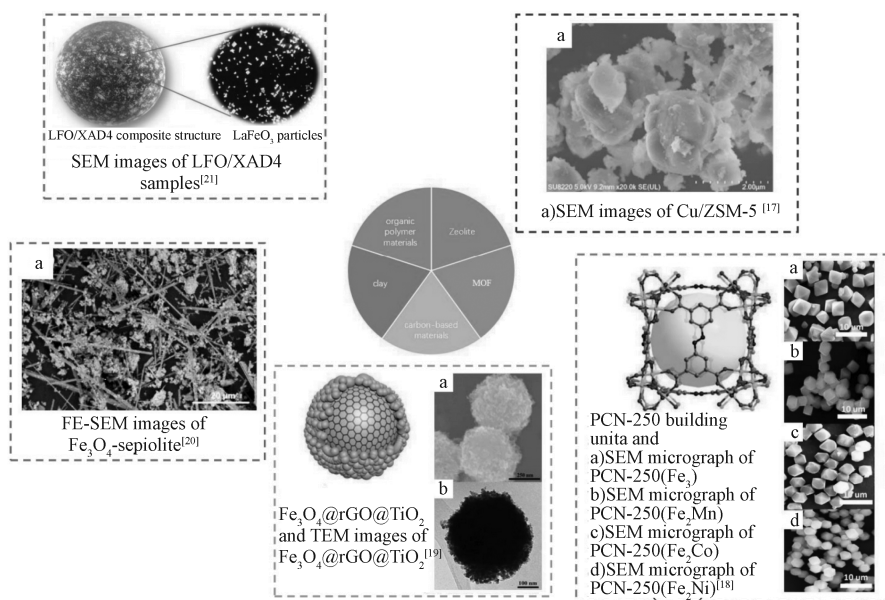


图4 与芬顿反应有关的各种负载催化剂材料

Fig. 4 Various supported catalyst materials related to Fenton process



非铁基金属催化剂的研究,有效地补充了芬顿体系在高 pH 环境下的应用。部分非铁基催化剂能在较宽泛的 pH 范围内进行芬顿反应,且其催化活性高于铁基催化剂,这可能与金属的氧化还原电位和催化剂的比表面积、结晶度、晶面等因素有关。但非铁基金属催化剂也存在一定缺陷:在 pH 值小于 4 的酸性环境中,非铁基金属催化剂活性不高;部分金属毒性较高,反应中若浸出环境,则会带来巨大的安全隐患;非铁基金属催化剂的制作成本远高于铁基催化剂,不宜大量使用^[29]。

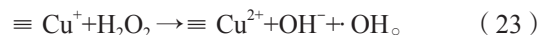
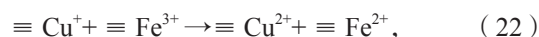
4.2 多金属催化剂

单金属催化剂所主导的芬顿体系已不能满足日益复杂的污染环境,将 2 种及以上的金属构成的多金属催化剂应用于芬顿体系受到广泛关注。常见的金属有 Co^[26]、Mn^[30]、Ce^[24]、Cu^[8, 31] 等。这些金属作为催化剂促进芬顿反应的机理有所不同。例如:Fe₃O₄ 中掺杂 Ce 能催化 H₂O₂ 的类芬顿反应并加快 Fe₃O₄ 的溶解^[32];MnO 中掺杂 Ce 能显著改善催化剂的表面性能,扩大比表面积,赋予更多的反应位点^[33]。多金属催化剂优于单金属催化剂的主要原因在于多金属催化剂中各金属之间的协同作用有利于·OH 的生成;其次是增加金属位点的分散性,从而提高活性位点暴露率。双金属催化剂种类繁多,可分为 2 类:铁基双金

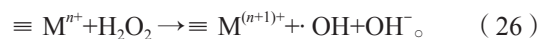
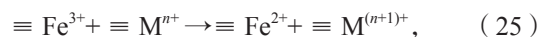
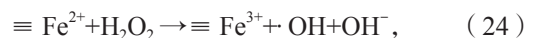
属催化剂和铜基双金属催化剂。

4.2.1 铁基双金属催化剂

以铁为基础掺杂其他拥有不同氧化还原态的金属元素称作铁基双金属催化剂。Zhang X. Y. 等^[34]制备了 CuFeO₂ 微粒子并将其作为多相类芬顿催化剂,结果表明在 120 min 内双酚 A (bisphenol A, BPA) 去除率达 99.2%。在反应中,Cu⁺ 加快了 Fe³⁺ 的还原,从而促进反应式(1)的进行,其次 Cu⁺ 也参与类芬顿反应,反应机理如下:



因此,铁基双金属催化剂中掺杂金属与铁元素协同作用,同时自身也参与类芬顿反应,生成·OH。铁基双金属催化剂的类芬顿氧化机理可简化如下:



4.2.2 铜基双金属催化剂

铜离子在芬顿反应中体现出耐盐性^[24],并拥有高溶解度^[35],因而在高 pH、高盐条件下比铁的活性更高。铜离子参与的芬顿反应与 Fe²⁺/H₂O₂、Fe³⁺/H₂O₂ 体系的芬顿反应相似,但是 Cu²⁺/Cu⁺ 的标准还原电位低于 Fe³⁺/Fe²⁺ 的还原电位,因而铜基双金属催化剂更容易促进·OH 的产生,在热力学上更有利于芬顿体系降解有机污染物。铜基双金属催化剂的类

芬顿氧化机理如图 5 所示^[36]。

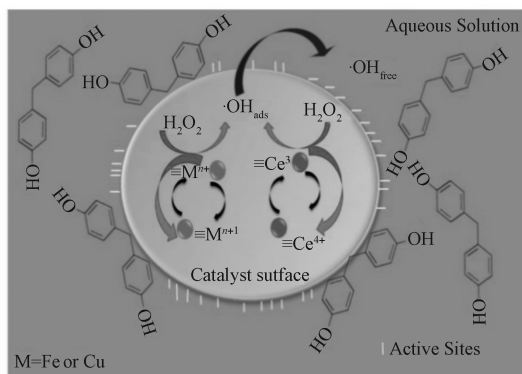


图 5 钙钛矿催化剂氧化双酚 F 的反应机理

Fig. 5 Reaction mechanism of bisphenol F oxidation in perovskite-based catalyst

5 多种技术耦合方法

在普通黑暗体系中, 芬顿试剂能降解有机物, 但可能不能充分矿化有机物; 初始污染物与 $\cdot\text{OH}$ 生成的中间产物会和金属离子形成络合物, 导致链反应中止, 并且有可能生成危害更大的产物。为了提高多相芬顿过程中的 H_2O_2 活化效率, 学者们采用了电、紫外-可见光、微波和超声等几种可促进电子转移的工艺技术, 发展了一系列技术与芬顿耦合的方法如光芬顿法、电芬顿法、超声芬顿法、微波芬顿法。光芬顿法和电芬顿法是目前国内外研究的热点^[37-38]。

5.1 光芬顿法

将紫外-可见光引入芬顿反应, 称为光芬顿法。光催化体系可以有效提高有机化合物的降解^[39]。半导体光催化剂是 Fe、Cu、Mn 等金属离子或者金属氧化物与半导体的结合。Yang X. 等^[19]采用静电分层法将 TiO_2 纳米粒子固定在还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)封装的 Fe_3O_4 球上, 得到一种高效的多相芬顿催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$, 结果表明中性 pH 下 120 min 内亚甲基蓝(methylene blue, MB)降解率达 99% 以上。降解机理为: 当紫外-可见光照射光催化剂时, 电子会从价电子带被激发到导电带, 产生电子-空穴对^[40]。光激电子不仅可以快速向 Fe^{3+} 转移, 加速 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间的氧化还原转化, 而且产生的空穴也能与 H_2O_2 反应, 产生具有高氧化的 $\cdot\text{OH}$ ^[41]。生成的自由基和具有高氧化电位的孔洞可以非选择性地矿化持久性有机污染物, 机理如图 6 所示^[19]。

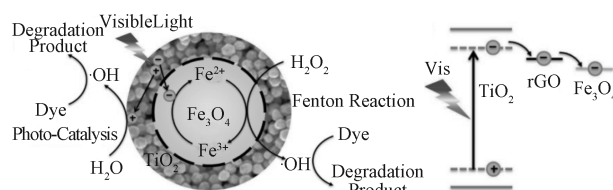


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$ 在室温和中性 pH 下光芬顿降解亚甲基蓝的机理

Fig. 6 Suggested mechanism for the photo-Fenton degradation of methylene blue by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$ at room temperature and neutral pH

5.2 电芬顿法

电化学氧化技术是一种使有机污染物完全矿化的 AOPs^[42-43]。与其他水处理方法相比, 电化学氧化技术有很多优点, 它们消除了二次污染的产生, 可以很容易氧化微生物难以降解的高毒性污染物, 并且此设备占地面积小; 同时电化学氧化技术易于自动化控制, 不需要使用额外的化学添加剂。另外, 电化学氧化过程的主要驱动力是电能, 适用于光催化和光降解难处理的高浊度、高色度废水。所以电化学氧化技术被认为是最具前景的 AOPs 之一。

将电化学氧化引入芬顿反应, 称为电芬顿法。电极材料是影响降解效率的主要因素^[44]。电芬顿过程分为两种: 第一种是从外部向反应器中加入芬顿试剂, 以催化活性高的惰性电极作为阳极材料; 第二种是从外部只加入 H_2O_2 , 由铁阳极^[45]提供 Fe^{2+} (反应式(27)), Fe^{2+} 再进一步和 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 氧化有机污染物。



M. Fayazi 等^[46]制备了新型海泡石/黄铁矿纳米复合材料(Sep/FeS_2), 并将此材料用于催化电芬顿反应(见图 7)。在海泡石(sepiolite, Sep)载体上装载 FeS_2 , 不仅将粒子限制在纳米尺度, 使其暴露更多的催化活性中心, 还能提高催化剂的化学稳定性。结果表明: 75 min 内, 亚甲基蓝的降解率为 96.6%。电芬顿法不使用任何有害试剂, 是一种环境友好的方法, 是现今处理污染废水最具有前景的技术之一^[47]。

5.3 超声芬顿法

超声是一种能有效降解有机污染物的 AOPs。超声降解原理是利用超声空化效应形成微小气泡, 气泡溃灭瞬间, 小范围内产生高温高压, 使水分子分解成

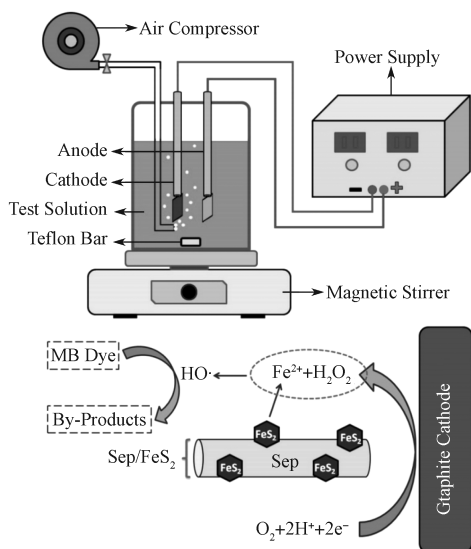
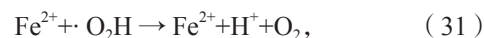
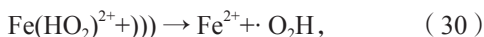
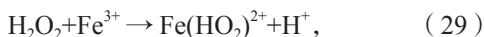


图7 电芬顿系统原理图

Fig.7 Schematic diagram of the experimental E-Fenton system

具有高度活性的 $\cdot\text{OH}$ ^[48-49], $\cdot\text{OH}$ 氧化有机污染物^[50]。

研究表明, 只用超声并不能完全消除难挥发性有机物。因此, 学者们提出了将超声与芬顿反应结合的超声芬顿法^[51]。但是关于超声芬顿试剂的研究还不够完善, 特别是对工艺条件的研究。目前, 一般认为超声芬顿法的反应机理^[52]如下:

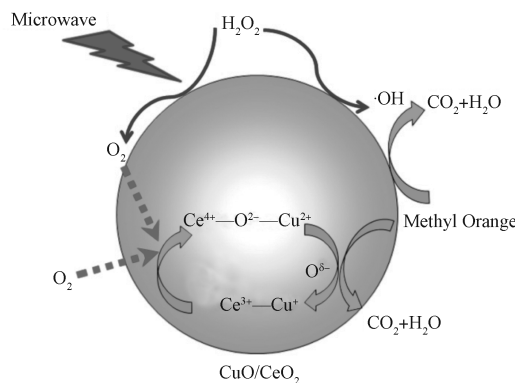


在多相芬顿工艺中, 固体颗粒可以为超声空化提供更多的空化核^[53], 增加声化学反应器中空化气泡数量, 从而增强空化活性, 进一步提高降解效率。超声芬顿法具有成本低、操作简单、反应物易得等优点, 但由于能量转化效率较低, 能耗较高, 所以超声芬顿法还需要不断完善, 才能运用于实际处理有机污染废水。

5.4 微波芬顿法

当微波 (microwave, MW) 辐射与芬顿反应联用时, 微波芬顿法能通过加热反应物分子、降低反应的活化能等多种途径的协同作用, 促进 $\cdot\text{OH}$ 快速生成, 以提高芬顿反应活性^[54]。到目前为止, 学者们提出了几种机理解释 MW 和 MW 吸收材料或催化剂之间的协同效应。一般认为, MW 吸收材料表面产

生活性“热点”, 该“热点”中心温度可达上千摄氏度, 使有机污染物分子在“热点”发生更快反应, 从而产生较高的降解效率^[55-56]。以 Xu D. Y. 等^[31]用 MW 辅助 CuO/CeO₂ 催化剂降解甲基橙 (methyl orange, MO) 为例, 在 MW 辐照下, CuO/CeO₂ 催化剂表面化学的吸附氧和晶格氧能与催化剂表面吸附的 MO 分子发生有效的反应, 并且 H₂O₂ 与低价 Cu、Ce 离子生成的 $\cdot\text{OH}$ 也对有机污染物进行降解。此外, 部分 H₂O₂ 可分解为 H₂O 和 O₂ 等无毒物质, 产生的 O₂ 有助于补充消耗的晶格氧, 促进 CuO/CeO 的氧化还原循环。MO 降解机理简化如图 8 所示。

图8 MW/催化剂/H₂O₂组合过程中 MO 降解机理示意图Fig.8 Schematic illustration of MO degradation mechanism during MW/catalyst/H₂O₂ combined process

在现代水污染的治理中, 由于染料废水和新型污染物的出现, 污染物成分愈发复杂且难生物降解, 故仅用一种技术很难始终保持理想的处理效果。从以上研究成果可以发现大多降解体系是多相芬顿体系, 是类芬顿与多种技术耦合下共同作用发生的。因此, 运用多种元素组合或者多种技术共同作用降解有机污染物成为处理水污染研究的热点。光和电与芬顿试剂联合处理被称为光电芬顿法, 三者联合可促进水中 $\cdot\text{OH}$ 的形成。Ou B. 等^[57]以黑色 TiO₂ 纳米管为材料, 利用多相光电芬顿催化技术对聚苯胺废水中有机污染物进行矿化。经研究以石墨毡片和 IrO₂/Ti 片分别作为阴极和阳极并在可见光照射下, 光电芬顿/黑色 TiO₂ 对有机污染物的光解矿化作用明显增强。这是由于在黑色 TiO₂ 纳米管表面有额外的 $\cdot\text{OH}$, 催化氧化性能通过耦联多相光催化得到改善。Du Z. L. 等^[58]利用假单胞菌 F2 生产生物 Fe-Mn 氧化物 (bio-FeMnO_x) 并对氧氟沙星抗生素进行芬顿降解, 结果

表明, bio-FeMnO_x 的催化活性是化学合成 FeMnO_x 的 2 倍, ·OH、电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺) 显著参与了氧氟沙星降解过程。

6 结论和展望

本文从芬顿反应机理入手, 梳理了经典芬顿反应、多相芬顿反应和类芬顿反应的机理, 并介绍了最新的多相芬顿催化剂。经典芬顿反应以铁离子作为催化剂, 存在以下问题: H₂O₂ 利用效率不高; 反应过程会产生大量铁泥; 最重要的是反应条件苛刻, 适用 pH 范围狭窄。铁基芬顿催化剂、多金属芬顿催化剂、负载型催化剂以及通过不同技术协同克服了经典芬顿的弊端, 加快了芬顿催化剂的活性。但是部分材料还存在一些问题亟待解决, 如活性程度不高、活性成分流失太快、成本太高等。

作为 AOPs 中的一种主流技术, 芬顿反应的应用范围正在不断扩展。除了处理有机污染物外, 污泥处理、土壤修复、材料合成和医学治疗等都有芬顿反应的参与。未来, 芬顿反应研究主要从以下几个方面展开: 1) 进一步提升 pH 适用范围。虽然改良芬顿催化剂在宽泛的 pH 值范围都可以使用, 但是在高 pH 值下催化的活性并不高。2) 进一步研究其他金属体系 (Cu、Mn、Ce、Co 等) 所组成的双反应中心, 甚至多反应中心, 以及金属体系和多种材料、光、电等技术耦合。3) 开发更多成本低廉、降解高效的多相芬顿催化剂。

参考文献:

- [1] SMITH M K, MIRICA K A. Self-Organized Frameworks on Textiles (SOFT): Conductive Fabrics for Simultaneous Sensing, Capture, and Filtration of Gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16759–16767.
- [2] BAZIN I, AZIZA I H H, HAJ HAMOUDA Y, et al. Estrogenic and Anti-Estrogenic Activity of 23 Commercial Textile Dyes[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 85: 131–136.
- [3] KANAKARAJU D, GLASS B D, OELGEMÖLLER M. Advanced Oxidation Process-Mediated Removal of Pharmaceuticals from Water: A Review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 219: 189–207.
- [4] XING M Y, XU W J, DONG C C, et al. Metal Sulfides as Excellent Co-Catalysts for H₂O₂ Decomposition in Advanced Oxidation Processes[J]. *Chem*, 2018, 4(6): 1359–1372.
- [5] ZHU Y P, ZHU R L, XI Y F, et al. Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A Review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117739.
- [6] PACHAMUTHU M P, KARTHIKEYAN S, MAHESWARI R, et al. Fenton-Like Degradation of Bisphenol a Catalyzed by Mesoporous Cu/TUD-1[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 67–73.
- [7] ZANG C J, YU K F, HU S Y, et al. Adsorption-Depended Fenton-Like Reaction Kinetics in CeO₂-H₂O₂ System for Salicylic Acid Degradation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 553: 456–463.
- [8] FAHEEM M, JIANG X B, WANG L J, et al. Synthesis of Cu₂O-CuFe₂O₄ Microparticles from Fenton Sludge and Its Application in the Fenton Process: The Key Role of Cu₂O in the Catalytic Degradation of Phenol[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(11): 5740–5748.
- [9] FENTON H J H. Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Ion[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1884, 65: 1279–1288.
- [10] GALLARD H, DE LAAT J. Kinetic Modelling of Fe(III)/H₂O₂ Oxidation Reactions in Dilute Aqueous Solution Using Atrazine as a Model Organic Compound[J]. *Water Research*, 2000, 34(12): 3107–3116.
- [11] NEYENS E, BAEYENS J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1/2/3): 33–50.
- [12] MIRZAEI A, CHEN Z, HAGHIGHAT F, et al. Removal of Pharmaceuticals from Water by Homo/Heterogeneous Fenton-Type Processes: A Review[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 665–688.
- [13] THOMAS N, DIONYSIOU D D, PILLAI S C. Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124082.
- [14] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1–84.
- [15] LIN S S, GUROL M D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 1998, 32(10): 1417–1423.
- [16] HUSSAIN S, ANEGGI E, GOI D. Catalytic Activity of Metals in Heterogeneous Fenton-Like Oxidation of Wastewater Contaminants: A Review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(3): 2405–2424.
- [17] LI H P, CHENG R Q, LIU Z L, et al. Waste Control by Waste: Fenton-Like Oxidation of Phenol over Cu Modified ZSM-5 from Coal Gangue[J]. Science of the Total Environment, 2019, 683: 638–647.
- [18] KIRCHON A, ZHANG P, LI J L, et al. Effect of Isomorphous Metal Substitution on the Fenton and Photo-Fenton Degradation of Methylene Blue Using Fe-Based Metal-Organic Frameworks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(8): 9292–9299.
- [19] YANG X, CHEN W, HUANG J, et al. Rapid Degradation of Methylene Blue in a Novel Heterogeneous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}/\text{TiO}_2$ -Catalyzed Photo-Fenton System[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 10632.
- [20] XU X M, CHEN W M, ZONG S Y, et al. Magnetic Clay as Catalyst Applied to Organics Degradation in a Combined Adsorption and Fenton-Like Process[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 140–149.
- [21] BILGIN SIMSEK E, TUNA Ö, BALTA Z. Construction of Stable Perovskite-Type LaFeO_3 Particles on Polymeric Resin with Boosted Photocatalytic Fenton-Like Decaffeination Under Solar Irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116384.
- [22] WANG L, ZHAO Q, HOU J, et al. One-Step Solvothermal Synthesis of Magnetic Fe_3O_4 -Graphite Composite for Fenton-Like Degradation of Levofloxacin[J]. Journal of Environmental Science and Health: Part A, 2016, 51(1): 52–62.
- [23] WANG Z H, LIU Q Z, YANG F, et al. Accelerated Oxidation of 2, 4, 6-Trichlorophenol in $\text{Cu(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cl}^-$ System: A Unique “Halotolerant” Fenton-Like Process? [J]. Environment International, 2019, 132: 105128.
- [24] CHEN X, LIU X, WANG H B, et al. Ce^{3+} Triggers Fenton-Like Processes in Neutral Solutions for Effective Catechol Degradation[J]. Environmental Engineering Research, 2022, 27(1): 200519.
- [25] SHI X L, DALAL N S. Evidence for a Fenton-Type Mechanism for the Generation of $\cdot\text{OH}$ Radicals in the Reduction of Cr(VI) in Cellular Media[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1990, 281(1): 90–95.
- [26] CHENG M, ZENG G M, HUANG D L, et al. Efficient Degradation of Sulfamethazine in Simulated and Real Wastewater at Slightly Basic pH Values Using Co-SAM-SCS/ H_2O_2 Fenton-Like System[J]. Water Research, 2018, 138: 7–18.
- [27] VAN GENUCHTEN C M, PEÑA J. Mn(II) Oxidation in Fenton and Fenton Type Systems: Identification of Reaction Efficiency and Reaction Products[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2982–2991.
- [28] ANEGGI E, TROVARELLI A, GOI D. Degradation of Phenol in Wastewaters via Heterogeneous Fenton-Like Ag/CeO_2 Catalyst[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 1159–1165.
- [29] BARRADO E, PRIETO F, MEDINA J, et al. Characterisation of Solid Residues Obtained on Removal of Cr from Waste Water[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 335(1/2): 203–209.
- [30] ZHANG Y T, LIU C, XU B B, et al. Degradation of Benzotriazole by a Novel Fenton-Like Reaction With Mesoporous Cu/MnO_2 : Combination of Adsorption and Catalysis Oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 447–457.
- [31] XU D Y, CHENG F, LU Q Z, et al. Microwave Enhanced Catalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Solution over CuO/CeO_2 Catalyst in the Absence and Presence of H_2O_2 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(7): 2625–2632.
- [32] GAN G Q, LIU J, ZHU Z X, et al. A Novel Magnetic Nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Composite Prepared by Oxidation-Precipitation Process and Its Application for Degradation of Orange G in Aqueous Solution as Fenton-Like Heterogeneous Catalyst[J]. Chemosphere, 2017, 168: 254–263.
- [33] ZHANG L L, TU J J, LYU L, et al. Enhanced Catalytic Degradation of Ciprofloxacin over Ce-Doped OMS-2 Microspheres[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 561–569.
- [34] ZHANG X Y, DING Y B, TANG H Q, et al. Degradation of Bisphenol a by Hydrogen Peroxide Activated with CuFeO_2 Microparticles as a Heterogeneous Fenton-Like Catalyst: Efficiency, Stability and Mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 251–262.
- [35] LEE H, LEE H J, SEDLAK D L, et al. pH-Dependent Reactivity of Oxidants Formed by Iron and Copper-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide[J]. Chemosphere, 2013, 92(6): 652–658.
- [36] HAMMOUDA S B, ZHAO F P, SAFAEI Z, et al. Reactivity of Novel Ceria-Perovskite Composites $\text{CeO}_2\text{-LaMO}_3$ (M Cu, Fe) in the Catalytic Wet Peroxidative Oxidation of the New Emergent Pollutant “Bisphenol

- F[•] : Characterization, Kinetic and Mechanism Studies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 119–136.
- [37] WANG A M, ZHANG Y Y, HAN S S, et al. Electro-Fenton Oxidation of a B-Lactam Antibiotic Cefoperazone: Mineralization, Biodegradability and Degradation Mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129486.
- [38] THANGAMANI R, VIDHYA L, VARJANI S. Electrochemical Technologies for Wastewater Treatment and Resource Reclamation[M]//KUMAR A, SINGH V K, MISHRA V K. *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*. Amsterdam: Elsevier, 2021: 381–389.
- [39] NIE M X, LI Y L, HE J Y, et al. Degradation of Tetracycline in Water Using Fe₃O₄ Nanospheres as Fenton-Like Catalysts: Kinetics, Mechanisms and Pathways[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(7): 2847–2857.
- [40] BAKBOLAT B, DAULBAYEV C, SULTANOV F, et al. Recent Developments of TiO₂-Based Photocatalysis in the Hydrogen Evolution and Photodegradation: A Review[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1790.
- [41] WANG X N, ZHANG X C, ZHANG Y, et al. Nanostructured Semiconductor Supported Iron Catalysts for Heterogeneous Photo-Fenton Oxidation: A Review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15513–15546.
- [42] BRILLAS E, SIRÉS I, OTURAN M A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6570–6631.
- [43] NAIR K M, KUMARAVEL V, PILLAI S C. Carbonaceous Cathode Materials for Electro-Fenton Technology: Mechanism, Kinetics, Recent Advances, Opportunities and Challenges[J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 129325.
- [44] JUSOH R, JALIL A A, TRIWAHYONO S, et al. Photodegradation of 2-Chlorophenol over Colloidal α -FeOOH Supported Mesostructured Silica Nanoparticles: Influence of a Pore Expander and Reaction Optimization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 149: 55–64.
- [45] HUO S H, NECAS D, ZHU F F, et al. Anaerobic Digestion Wastewater Decolorization by H₂O₂-Enhanced Electro-Fenton Coagulation Following Nutrients Recovery via Acid Tolerant and Protein-Rich Chlorella Production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127160.
- [46] FAYAZI M, GHANEI-MOTLAGH M. Electrochemical Mineralization of Methylene Blue Dye Using Electro-Fenton Oxidation Catalyzed by a Novel Sepiolite/Pyrite Nanocomposite[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 17(11): 4541–4548.
- [47] GHONEIM M M, EL-DESOKY H S, ZIDAN N M. Electro-Fenton Oxidation of Sunset Yellow FCF Azo-Dye in Aqueous Solutions[J]. *Desalination*, 2011, 274(1/2/3): 22–30.
- [48] MCNAMARA W B, DIDENKO Y T, SUSLICK K S. Sonoluminescence Temperatures During Multi-Bubble Cavitation[J]. *Nature*, 1999, 401: 772–775.
- [49] SUSLICK K S. Sonochemistry[J]. *Science*, 1990, 247(4949): 1439–1445.
- [50] LORIMER J P, MASON T J, CUTHBERT T C, et al. Effect of Ultrasound on the Degradation of Aqueous Native Dextran[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1995, 2(1): S55–S57.
- [51] REHOREK A, TAUBER M, GÜBITZ G. Application of Power Ultrasound for Azo Dye Degradation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11(3/4): 177–182.
- [52] SALIMI M, ESRAFILI A, GHOLAMI M, et al. Contaminants of Emerging Concern: A Review of New Approach in AOP Technologies[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, 189(8): 414.
- [53] 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.
- [54] GARCIA-COSTA A L, ZAZO J A, RODRIGUEZ J J, et al. Microwave-Assisted Catalytic Wet Peroxide Oxidation. Comparison of Fe Catalysts Supported on Activated Carbon and γ -Alumina[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 637–642.
- [55] HORIKOSHI S, OSAWA A, ABE M, et al. On the Generation of Hot-Spots by Microwave Electric and Magnetic Fields and Their Impact on a Microwave-Assisted Heterogeneous Reaction in the Presence of Metallic Pd Nanoparticles on an Activated Carbon Support[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(46): 23030–23035.
- [56] HORIKOSHI S, SERPONE N. Role of Microwaves in Heterogeneous Catalytic Systems[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5): 1197.
- [57] OU B, WANG J X, WU Y, et al. Treatment of Polyaniline Wastewater by Coupling of Photoelectro-Fenton and Heterogeneous Photocatalysis with Black TiO₂ Nanotubes[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 9664–

9672.

Journal, 2020, 380: 122427.

[58] DU Z L, LI K J, ZHOU S X, et al. Degradation of Ofloxacin with Heterogeneous Photo-Fenton Catalyzed by Biogenic Fe-Mn Oxides[J]. Chemical Engineering

(责任编辑: 邓 彬)

Research on Mechanism and Technology of Heterogeneous Fenton Catalyst

ZHENG Shuqin^{1,2}, YANG Zizhen¹, WANG Siya¹, CHEN Ou¹, XU Jundong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang Hunan 414006, China; 2. Key Laboratory of Fine Petrochemicals Catalysis and Separation of Hunan Province, Yueyang Hunan 414006, China)

Abstract: Heterogeneous Fenton technology is an effective method to degrade organic pollutants in water. Compared with the classical Fenton reaction, the heterogeneous Fenton reaction had the advantages of recyclable, wide pH response range, no iron sludge, and easy solid-liquid separation. However, the heterogeneous Fenton catalytic system had the bottleneck of low activity under neutral conditions, poor catalyst stability and low hydrogen peroxide utilization rate. In order to solve the above bottlenecks, excellent heterogeneous Fenton catalysts were coupled with multiple active centers and co-synergism with multiple technologies to enhance catalytic activity. In order to further expand the application of Fenton technology, the study of Fenton reaction needs to be carried out from several aspects: improving the pH application range, enhancing the catalytic activity and stability, and developing heterogeneous Fenton catalysts with low cost and high degradation efficiency.

Keywords: heterogeneous Fenton; catalyst; catalytic mechanism; advanced oxidation process; organic pollutant