

研究简报

非均相类 Fenton 法降解硝基苯化工废水的效能及其机制

蒋胜韬^{1,2}, 祝建中², 管玉江¹, 白书立¹, 姚俊³, 唐天菲¹

(¹浙江台州学院环境工程系, 浙江 台州 318000; ²河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;

³浙江新农化工股份有限公司, 浙江 台州 317300)

摘要: 以实验室制备的 3A-Fe 型分子筛为催化剂, 并利用扫描电镜、能谱分析和 XRD 技术对催化剂进行了表征。在 3A-Fe 型分子筛与 H₂O₂ 构建的非均相类 Fenton 催化体系内对硝基苯的降解效能和机制进行了研究, 讨论了体系 pH 值、H₂O₂ 的投加量、催化剂投加量、硝基苯废水浓度对硝基苯降解率和反应速率的影响, 并初步揭示了硝基苯的降解机理。结果表明: 3A-Fe 分子筛作为催化剂的类 Fenton 反应, 在 pH 值 2~10 之间都具有较好的处理效果; 类 Fenton 体系氧化降解反应过程是一种非均相的界面微观反应; 3A-Fe 类 Fenton 催化剂性能优越, 对硝基苯废水中硝基苯的去除率为 94.1%, COD_{Cr} 和 TOC 的去除率分别为 78.6%和 60.5%。

关键词: 类 Fenton; 沸石; 废水; 过氧化氢; 降解

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.04.045

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 04—1488—07

Performance of heterogeneous Fenton-like system for degradation of nitrobenzene-containing wastewater

JIANG Shengtao^{1,2}, ZHU Jianzhong², GUAN Yujiang¹, BAI Shuli¹, YAO Jun³, TANG Tianfei¹

(¹Department of Environmental Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, Zhejiang, China; ²College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, Jiangsu, China; ³Zhejiang Xinnong Chemical Industry Co., Ltd., Taizhou 317300, Zhejiang, China)

Abstract: A heterogeneous Fenton-like catalytic system, consisted of 3A-Fe zeolite catalyst that was prepared in the laboratory and characterized by SEM, EDS and XRD, and H₂O₂ was used for degradation of nitrobenzene-containing wastewater. The effects of pH, H₂O₂ and nitrobenzene concentration, and catalyst dose on degradation of nitrobenzene were studied. An attempt to reveal the degradation mechanism was also done. The results showed that nitrobenzene had been significantly degraded in this Fenton-like system provided that pH value of wastewater was in the range of 2 to 10. No dissolved Fe(II/III) was detected for the Fenton-like system, indicating that nitrobenzene was directly degraded on surface of 3A-Fe zeolite catalyst rather than by the aqueous Fenton system. The 3A-Fe zeolite catalyst exhibited good stability in repeat use and the degradation rate of nitrobenzene could reach 94.1%, and the removal rate of COD_{Cr} and TOC, under the optimal conditions, were 78.6% and 60.5% respectively.

2013-08-05 收到初稿, 2013-11-01 收到修改稿。

联系人及第一作者: 蒋胜韬 (1980—), 男, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究计划项目 (2013C33020); 台州市科技项目 (111KY03); 浙江省环保科技计划项目 (2013B018); 浙江省博士后科研项目择优项目(BSH1301012)。

Received date: 2013-08-05.

Corresponding author: JIANG Shengtao, jst80@126.com

Foundation item: supported by the Public Technology Applied Research Fund of Zhejiang Province Science Technology Department (2013C33020), the Science & Technology Project of Taizhou (111KY003), the Scientific Research Fund of Zhejiang Environmental Protection Bureau (2013B018) and the Postdoctoral Sustentation Foundation of Zhejiang Province (BSH1301012).

Key words: Fenton-like system; zeolite; wastewater; hydrogen peroxide; degradation

引言

硝基苯类已被我国列入水中优先控制污染物黑名单^[1]。该类废水毒性强, 危害大, 具有潜在致癌性, 且这种化合物化学结构比较稳定, 不易分解, 因此可生化性差。国内外采用化学氧化技术处理硝基苯废水的研究较为热门, Fenton 技术应用较多^[2], 它适合于去除难生物降解或一般化学氧化难奏效的有机污染物^[3-5]。但对于传统的均相 Fenton 体系 pH 值在 2~4 之间, 含铁污泥多, 后处理复杂^[6-9]。近年来, 研究者把更多精力投入到对催化剂的改性和反应条件的改进两方面, 非均相 Fenton 技术成为新的研究热点^[10-13]。国内外研究人员将铁离子固定在载体上成为固相催化剂, 构成非均相的类 Fenton 体系, 以拓宽反应的 pH 值范围, 实现催化剂的反复利用, 大大改善均相 Fenton 技术的不足^[14-16]。

本文将制备的 3A-Fe 型分子筛与过氧化氢构成非均相类 Fenton 催化氧化废水处理体系, 以实现硝基苯废水的高效去除与矿化。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

硝基苯、硫酸亚铁(上海恒信化学试剂有限公司), 氢氧化钠(浙江中星化工试剂有限公司), 其他化学试剂均为分析纯。3A 分子筛(天津南化催化剂有限公司)。实验所用硝基苯废水由硝基苯加入纯净水配制而成。

仪器: UV-7504 (A) 型紫外-可见分光光度计、DELTA-320 型 pH 计、恒温磁力搅拌仪、KYC-1102C 型空气恒温摇床、TOC 岛津测量仪、日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜、D8 advance 型 X 射线衍射仪。

1.2 催化剂制备与表征

1.2.1 3A-Fe 型分子筛催化剂的制备 在搅拌状态下, 将 Na_2CO_3 粉末缓慢投入适量 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液中, 维持钠离子与铁离子的摩尔比在(1:1.1)~(1:2)之间, 继续用搅拌器快速搅拌 1~1.2 h 得到 Na_2CO_3 和 FeSO_4 混合体系; 3A 型分子筛经 400°C 高温焙烧活化 1 h, 冷却; 将活化后 3A 型分子筛投入到 Na_2CO_3 和 FeSO_4 混合体系中, 室温慢速搅拌 5~6 h 得混合物料; 抽滤, 去离子水洗涤沉淀物 2~3 次, 干燥, 即得 3A-Fe 型分子筛^[17]。

1.2.2 3A-Fe 型分子筛催化剂的表征 催化剂的形貌和能谱分析在日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)上进行, 催化剂的晶体结构在 D8 advance 型 X 射线衍射仪(XRD)上测定。

1.3 分析方法

硝基苯的浓度采用还原-偶氮光度法测定, COD 采用重铬酸钾法测定, TOC 用岛津 TOC 分析仪测定。水中铁离子浓度采用邻菲罗啉光度法测定, pH 值用 pH 计测定。

1.4 基准条件的定义

实验中, 非均相 Fenton 反应的基准条件定义为: 500 ml 硝基苯溶液, 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 Q_{th} (理论投加量), 催化剂投加量为 0.50 g, 反应温度为常温。 H_2O_2 理论投加量定义为: 将污染物彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 所需的 H_2O_2 的量。根据式(1)计算, 在基准条件下 $1Q_{\text{th}}$ 所需浓度为 30% (质量分数) 的 H_2O_2 溶液为 $0.61 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

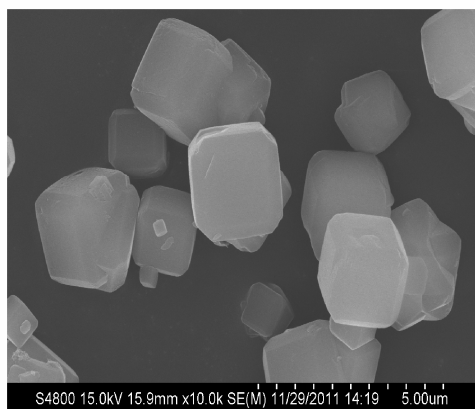
图 1 为 3A 分子筛及 3A 分子筛载铁后 SEM 图。从图 1 可以看出, 3A 分子筛形貌是立方体结构, 在负载 Fe 后, 催化剂的粒径和形貌发生明显改变, 表面相对于未负载时较粗糙, 颗粒之间相互粘连, 呈现无规则状态, 结合图 2(b) 3A-Fe 分子筛能谱图可说明 Fe 成功负载在催化剂载体表面。

图 2 为 3A 及 3A-Fe 分子筛的能谱图, 从两幅能谱图上可以看到在 3A-Fe 分子筛能谱图有铁元素的波峰; 同时根据表 1 元素质量分数, 可知制备的 3A-Fe 比 3A 分子筛多了 Fe 元素, Fe 元素占了总元素质量的 11.03%。由此可以说明铁元素成功负载到了 3A 分子筛上。

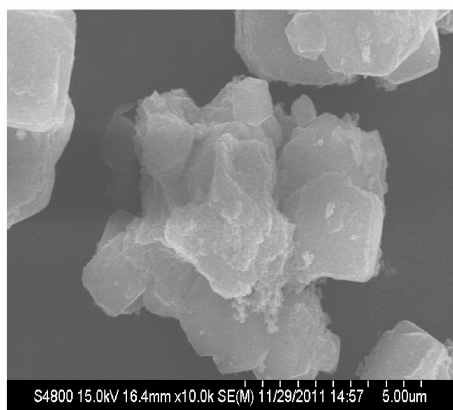
从图 3 的 XRD 图谱可以看出, 3A 及 3A-Fe 有 6 个明显的衍射峰, 分别在 21.7° 、 24.0° 、 27.1° 、 29.9° 、 32.5° 和 34.1° , 说明 3A 及 3A-Fe 具有良好的结晶形

表 1 3A 及 3A-Fe 元素含量

Table 1 Element mass percentage of 3A and 3A-Fe/%							
Zeolite	Fe	C	O	Na	Al	Si	K
3A	0	13.11	52.69	5.69	11.04	12.31	5.16
3A-Fe	11.03	16.52	46.34	4.04	8.60	9.68	3.79



(a) SEM pattern of 3A



(a) SEM pattern of 3A-Fe

图 1 3A 及 3A-Fe 的 SEM 图

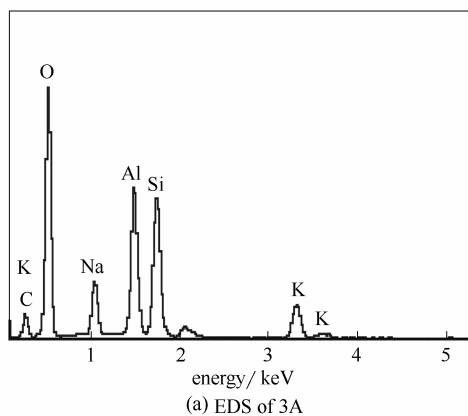
Fig.1 SEM patterns of 3A and 3A-Fe

态。3A-Fe 在特征峰位置衍射峰强度比 3A 大很多，但在其他位置衍射峰强度比 3A 弱，说明铁元素分散在 3A 分子筛上，没有形成晶体堆积。

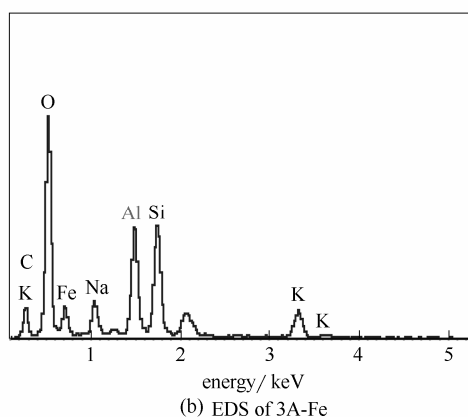
2.2 非均相 Fenton 反应的影响因素

2.2.1 pH 对硝基苯去除的影响 3A-Fe 型分子筛催化剂与 H₂O₂ 构成非均相类 Fenton 体系，在基准条件下，pH 值分别为 2、4、6、8、10 时，对硝基苯废水进行了降解实验，试验结果如图 4 所示。

由图 4 (a) 可见，pH 值在 2~10 范围内，非均相 Fenton 体系对硝基苯的降解效果都较好，其中 pH 为 4 时，降解效率为 100%，而在 pH 值为 2、6、8、10 时的降解效率分别为 94.1%、91.7%、88.4%、87.3%。相关研究表明^[18-20]类 Fenton 反应在氧化有机物的过程中遵循一级反应动力学方程 $\ln(C/C_0) = -kt$ 。本研究用一级动力学方程对类 Fenton 氧化硝基苯废水的反应速率进行了研究，结果如图 4(b) 所示。从降解的反应速率来看，反应速率在 0.017~0.038 min⁻¹ 之间，均远大于刘淼等^[21]改性 Ti/SnO₂-



(a) EDS of 3A



(b) EDS of 3A-Fe

图 2 3A 及 3A-Fe 分子筛能谱图

Fig.2 EDS of 3A and 3A-Fe

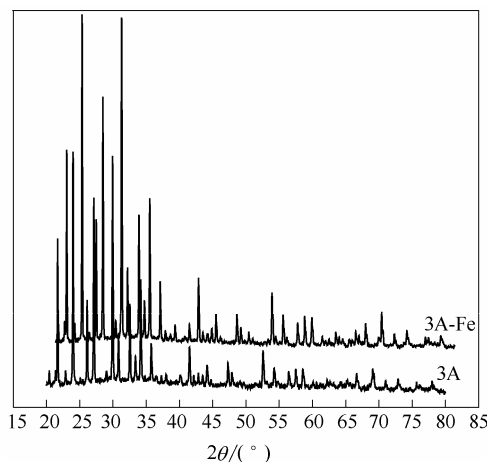


图 3 3A 及 3A-Fe 催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of 3A and 3A-Fe catalysts

Sb 电极降解硝基苯废水的反应速率，也大于张进保等^[22]催化氧化 2,4-DNT 的反应速率。降解效率及反应速率由大到小顺序为 pH 4 > pH 2 > pH 6 > pH 8 > pH 10，实验结果表明类 Fenton 反应，pH 值在 2~10 之间都具有较好的处理效果，相比传统 Fenton 反应，非均相类 Fenton 反应对 pH 值适应范围更广。

2.2.2 H₂O₂ 投加量对硝基苯去除的影响 3A-Fe 型

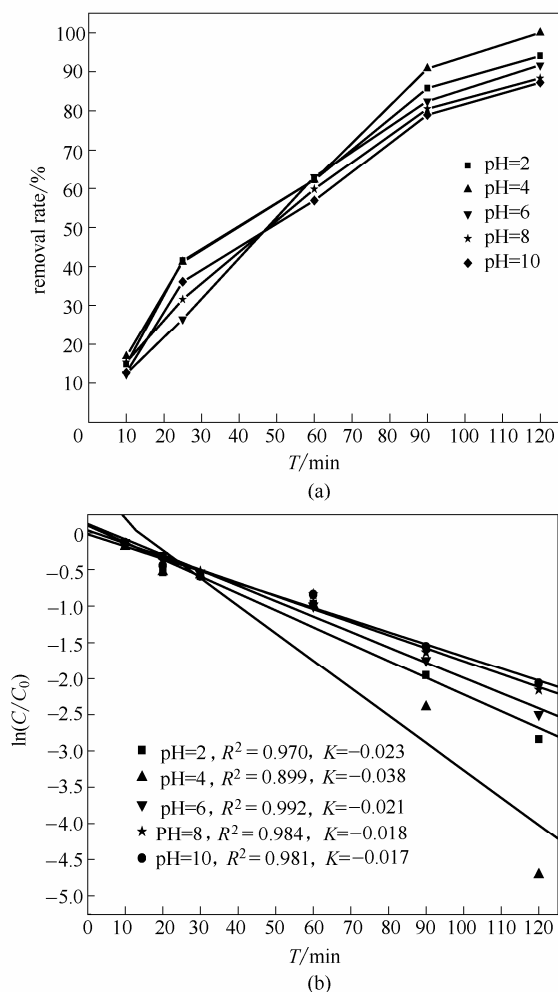
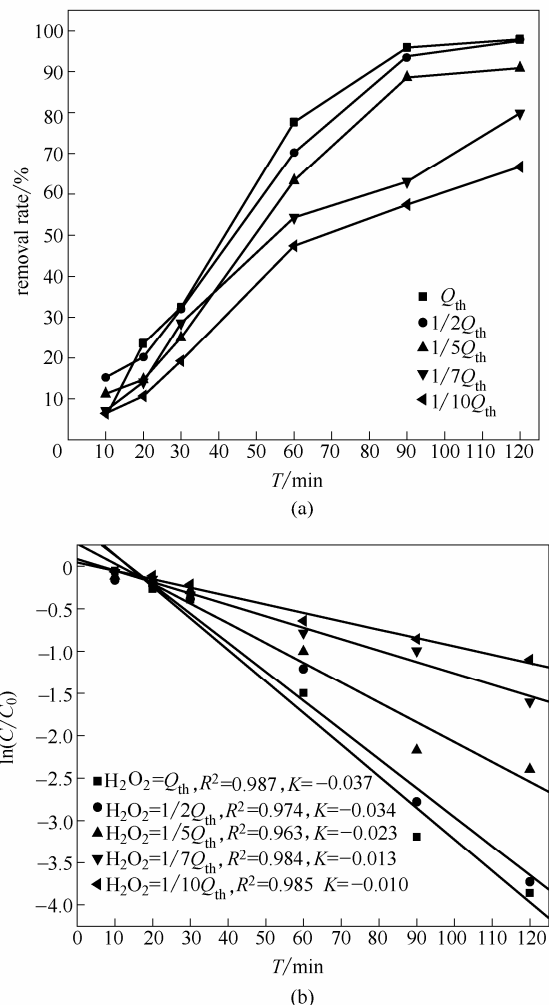


图4 pH值对硝基苯降解的影响

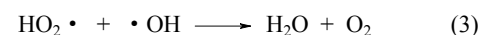
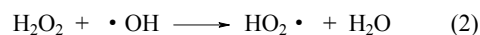
Fig.4 Effects of pH values on degradation of nitrobenzene

分子筛催化剂与 H_2O_2 构成非均相 Fenton 体系, 在催化剂用量为 0.5 g, pH 值为 10, 改变 H_2O_2 投加量, 对 500 ml 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯废水进行了降解实验, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, H_2O_2 投加量为 Q_{th} 、 $1/2Q_{th}$ 、 $1/5Q_{th}$ 、 $1/7Q_{th}$ 和 $1/10Q_{th}$, 反应 120min 后, 硝基苯的降解效率分别为 97.9%、97.6%、90.9%、79.7%和 66.7%; 降解反应速率分别为 0.037、0.034、0.023、0.013 和 0.010 min^{-1} 。在 H_2O_2 投加量较少 ($1/10Q_{th}$) 时, 120 min 时硝基苯的降解率也达到了 60%以上, 这说明在类 Fenton 反应体系中即使是较低的 H_2O_2 投加量, 仍对硝基苯具有很强的降解能力; 随着 H_2O_2 投加量的增大, 硝基苯的降解速率和反应速率也随之增大; 当 H_2O_2 的投加量为理论投加量的 1/2 时硝基苯的降解率为相对投加量 1/2 时提高了 0.3 个百分点。 H_2O_2 投加量越多, 与类 Fenton 催化剂表面发生界面反应的传质动力越大, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 越快量越多,

图5 H_2O_2 投加量对硝基苯降解的影响Fig.5 Effects of H_2O_2 concentration on degradation of nitrobenzene

从而提高了催化降解硝基苯的反应速率和效果; 但当 H_2O_2 投加量达到一定量后 ($1/2Q_{th}$), 反应速率和降解效果增加并不明显。根据林志荣等^[23]的研究, H_2O_2 浓度过高时, H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 反应产生氧化活性低的 $HO_2\cdot$ [式(2)], $HO_2\cdot$ 会捕获、消除 $\cdot\text{OH}$ [式(3)], 进而降低降解效率。本研究中, 由于 H_2O_2 的投加量小, H_2O_2 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获产生的影响可忽略。从经济和效率角度综合考虑, 实际应用中, H_2O_2 的最佳投加量为 $1/2Q_{th}$ 。



2.2.3 催化剂投加量对硝基苯去除的影响 3A-Fe 型分子筛催化剂与 H_2O_2 构成非均相 Fenton 体系, 在 H_2O_2 投加量为 $1/5Q_{th}$, pH 值为 10, 改变 3A-Fe 型分子筛催化剂用量, 对 500 ml 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯废水进行了降解实验, 结果如图 6 所示。

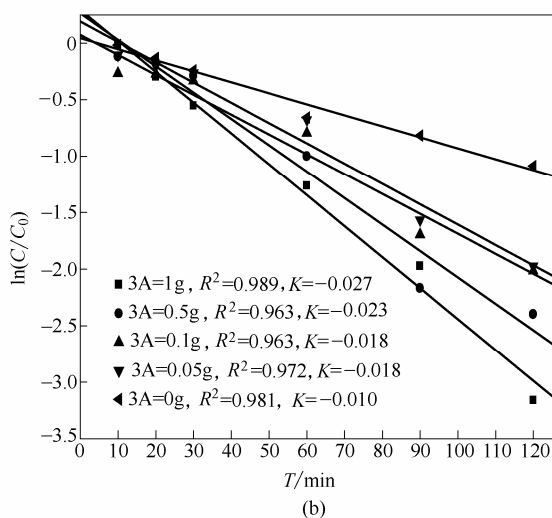
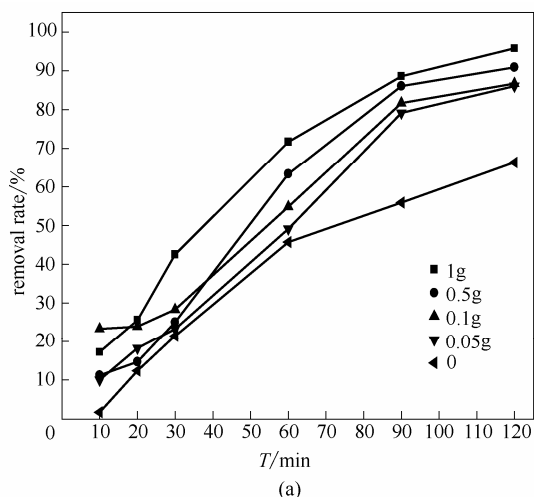


图 6 3A-Fe 投加量对硝基苯降解的影响

Fig.6 Effects of 3A-Fe dosage on degradation of nitrobenzene

当不投加催化剂时,降解效率分别为 66.3%;当催化剂用量分别为 0.05、0.1、0.5、1 g 时,硝基苯废水的降解效率分别为 86.1%、86.7%、90.9%、95.8%,反应速率为 0.018~0.027 mol · (L · s)⁻¹,催化剂投加量越大,降解效果越好,反应速率越快。

根据 Arends 等^[24]和沈吉敏等^[25]研究的非均相 Fenton 的反应机理,有机物和 H₂O₂ 分子首先扩散到催化剂内表面的活性中心被吸附,然后 H₂O₂ 在 Fe³⁺ 的催化作用下产生 HO ·,HO · 引发自由基反应氧化降解有机物,降解产物从催化剂内表面脱附,扩散到水溶液中。3A-Fe 型分子筛作为 H₂O₂ 氧化降解硝基苯的催化剂,增加反应体系中 3A-Fe 型分子筛的量,则可以增加单位体积活性点位,其与 H₂O₂ 分子碰撞的概率增大,从而更容易较快地产生更多的羟基自由基 (HO ·)^[23],最终使得硝基苯降解速率提高。

2.2.4 硝基苯初始浓度对硝基苯去除的影响 在 pH 值为 10,催化剂投加量为 0.5 g, H₂O₂ 为 0.12 mL · L⁻¹ 的条件下,对硝基苯初始浓度在 100~600 mg · L⁻¹ 范围内进行实验,实验结果见图 7。在不改变 Fenton 试剂投量条件下,体系对 100~600 mg · L⁻¹ 浓度的硝基苯溶液均有一定的降解效果,其中 100 mg · L⁻¹ 的降解效果最佳。随着进水浓度的增加,降解效率随之减小,从 91%下降到 68.3%。这是因为当 H₂O₂ 加入量为定值时,其产生有效活性物质 ·OH 的量也是固定的^[14],所以其对硝基苯降解的性能也是有限的。因此,硝基苯浓度越大则其降解率越小。

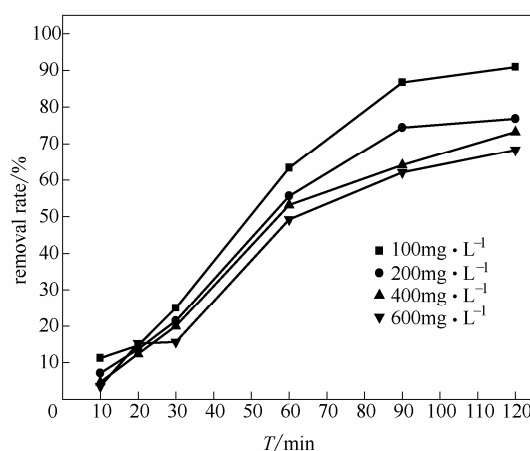


图 7 初始浓度对硝基苯降解的影响

Fig.7 Effects of initial concentration on degradation of nitrobenzene

2.2.5 催化剂重复利用性 在 pH 值为 10、H₂O₂ 为 1/5Q_{th},催化剂投加量为 0.5 g 的条件下,对 500 ml 浓度为 100 mg · L⁻¹ 的硝基苯废水进行了催化剂重复利用降解实验。每次反应 120 min,然后将上一次使用过的催化剂过滤分离后,不经任何处理直接用于下一次实验,如此重复利用,实验结果如图 8 所示。从图可以看出,不经任何处理重复使用 6 次后,催化降解效果没有明显的下降,硝基苯的降解率依然可达 90%左右。在实验中采用邻菲罗啉光度法对铁的溶出情况进行了测定,整个降解过程中未能检测出铁离子的浓度值(最低检测线 0.03 mg · L⁻¹),说明实验过程中 Fe 负载在 3A 分子筛上稳定牢固,3A-Fe 催化剂在循环使用中性能稳定,可循环使用,性能优良。

2.2.6 硝基苯废水 COD_{Cr} 和 TOC 的去除效果 500 ml 浓度为 100 mg · L⁻¹ 硝基苯废水,在 pH 值为 10、H₂O₂ 为 1/5Q_{th},催化剂投加量为 0.5 g 的条件下,

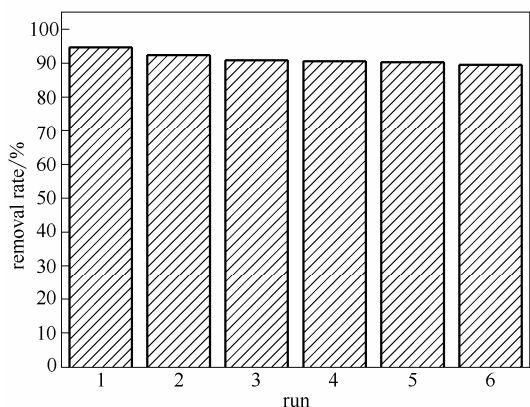
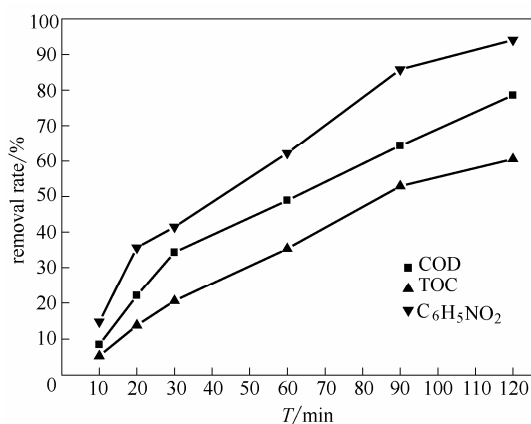


图8 催化剂循环利用效果

Fig.8 Efficiency of 3A-Fe after recycling

图9 COD_{Cr}和TOC的去除效果比较Fig.9 Comparison of COD_{Cr} and TOC removal efficiency

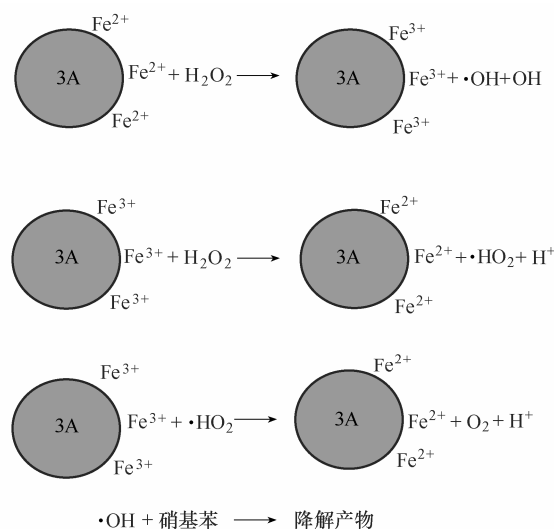
3A-Fe 分子筛催化剂对废水 COD_{Cr} 和 TOC 的去除效果如图 9 所示。TOC 的变化, 说明类 Fenton 不仅能使硝基苯的苯环结构破坏分解, 而且还能够催化这些分解产物进一步矿化转化为 CO₂ 和 H₂O。硝基苯的降解率大于 COD_{Cr} 的去除率, COD_{Cr} 的去除率大于 TOC 的去除率, 说明硝基苯在反应过程中并未完全矿化为 CO₂, 一部分转化为了其他有机物质, 如草酸、丙二酸等。

2.3 降解机制研究

非均相 Fenton 反应机理目前有两种理论, 一种认为类 Fenton 催化剂在酸性条件下溶出 Fe²⁺, 发生传统的均相 Fenton 反应降解目标污染物; 另一种理论是类 Fenton 催化剂吸附 H₂O₂ 和目标污染物后, 在类 Fenton 催化剂表面发生氧化还原反应, 从而使目标污染物降解^[23,26]。吴德礼等^[27]和 Chou 等^[28]认为当溶液中总铁的浓度小于 0.07 mmol · L⁻¹, 即 3.92 mg · L⁻¹ 时, 类 Fenton 反应以非均相反应为主。本实验采用邻菲罗啉光度法对实验中铁的溶出情况进

行了测定, 整个降解过程中未能检测出铁离子的浓度值 (最低检测线 0.03 mg · L⁻¹), 说明实验过程中没有铁的溶出。由此可以认为 3A-Fe 催化剂催化降解目标物硝基苯, 不是传统的均相 Fenton 反应, 而应该是非均相类 Fenton 反应, 是一种界面微观反应。

3A 分子筛负载的 Fe(II) 和 Fe(III) 可以与 H₂O₂ 产生自由基 ·OH 和 ·HO₂, 但是 ·HO₂ 的氧化性较 ·OH 的氧化性弱, 且在溶液中存在的时间极短^[29], 因此可以认为类 Fenton 体系氧化降解主要是由 ·OH 引起的。因此 3A-Fe 类 Fenton 催化剂催化有机物的反应机理如下



3 结论

(1) 3A-Fe 分子筛作为催化剂的类 Fenton 反应, 在 pH 值 2~10 之间都具有较好的处理效果, 突破了传统 Fenton 反应 pH 需控制在酸性范围的限制性。

(2) 3A-Fe 催化剂催化降解目标物硝基苯, 不是传统的均相 Fenton 反应, 是非均相类 Fenton 反应。类 Fenton 体系氧化降解主要是由 3A 分子筛负载的 Fe(II) 和 Fe(III) 与 H₂O₂ 产生自由基 ·OH 引起, 反应过程是一种界面微观反应。

(3) 3A-Fe 类 Fenton 催化剂性能稳定, 可循环使用。500 ml 浓度为 100 mg · L⁻¹ 硝基苯废水, 在 pH 值为 10、H₂O₂ 为 1/5Q_{th}, 催化剂投加量为 0.5 g 的条件下, 3A-Fe 分子筛催化剂对废水硝基苯、COD_{Cr} 和 TOC 的去除效果分别为 94.1%、78.6% 和 60.5%。类 Fenton 不仅能使硝基苯的苯环结构破坏分解, 而且还能够催化这些分解产物进一步矿化转化为 CO₂ 和 H₂O。

References

- [1] Wei Chaohai(韦朝海), Chen Chuanhao(陈传好), Wang Gang(王刚), *et al.* Characteristics of nitrobenzene containing wastewater catalytic oxidation degradation by Fenton reagent [J]. *Environmental Sciences(环境科学)*, 2001, **22**(5): 60-64
- [2] Barbara Bianco, Ida De Michelis, Francesco Vegliò. Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**: 1733-1738
- [3] Laa J D, Le G T, Legube B, *et al.* A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**: 715-723
- [4] Li Chunjuan(李春娟). Investigation of removal of contaminants in water by Fenton and Fenton-like oxidation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009
- [5] Arturo A B, Dionysios D D, Makram T S. Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent[J]. *Water Research*, 2008, **42**: 3225-3239
- [6] Deng Jingheng, Jiang Jingyuan, Zhang Yuanyuan, *et al.* FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**:468-473
- [7] He Chun(何纯), Xu Kefeng(徐科峰), Xi Hongxia(奚红霞), *et al.* Catalytic oxidation of wastewater containing phenol by homogeneous and heterogeneous fenton-type catalysts [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition(华南理工大学学报: 自然科学版)*, 2003, **31**(5): 51-55
- [8] Xu Huanyan, Murari Prasad, Yu Liu Schorl. A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**: 1186-1192
- [9] Jae-Min Leea, Ji-Hun Kima, Yoon-Young Chang, *et al.* Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**: 222-230
- [10] Niranjana Panda, Hrushikesh Sahoo, Sasmita Mohapatra. Decolorization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**:359-365
- [11] Gao Zhen(高真), Lei Guoyuan(雷国元), Jiang Chengchun(姜成春). Degradation of reactive red MX-5B by heterogeneous Fenton reaction over Si-FeOOH[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2011, **31**(4):767
- [12] He Liping(何立平), Yang Yingchun(杨迎春), Xu Chenghua(徐成华), *et al.* Degradation of Rhodamine-B wastewater by heterogeneous Fenton-like reaction using active carbon-Fe [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报)*, 2009, **3**(8): 1433-1437
- [13] Fan Xiangqun, Hao Hongyuan, Shen Xingxing, *et al.* Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**: 493-500
- [14] Kasiri M B, Aleboyyeh H, Aleboyyeh A. Degradation of acid blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008, **84**(1/2):9-15
- [15] Zhang Yingjie(张瑛洁), Ma Jun(马军), Chen Lei(陈雷), *et al.* Photo-assisted degradation of dye malachite green solution over Fe³⁺C₂O₄-loaded resin in the presence of H₂O₂[J]. *Environmental Science(环境科学)*, 2009, **30**(12): 3609-3613
- [16] Luo W, Zhu L H, Wang N, *et al.* Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(5): 1786-1791
- [17] Chen Aiyin(陈爱因). Study on preparation and catalytic oxidation of molecular sieve catalysts loaded with iron species [D]. Tianjin: Nankai University, 2008: 70-71
- [18] Nalinrut Masomboona, Chavalit Ratanatamskulb, Ming-Chun Lu. Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**: 347-353
- [19] Shaobin Wang. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolorisation of wastewater[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, **76**: 714-720
- [20] Cai Shaoqing(蔡少卿), Dai Qizhou(戴启洲), Wang Jiayu(王佳裕), *et al.* Heterogeneous catalytic ozone oxidation for pharmaceutical wastewater treatment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2011, **31**(7): 1440-1449
- [21] Liu Miao(刘淼), Leng Su(冷粟), Chen Songyue(陈嵩岳), *et al.* Degradation of nitrobenzene wastewater with modified Ti/SnO₂-Sb electrode [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2013, **34**(8): 1899-1906
- [22] Zhang Jinbao(张进保), Xi Beidou(席北斗), Jiang Yonghai(姜永海), *et al.* Degradation effect and mechanism of 2, 4-DNT by reduction-ZPF catalytic oxidation [J]. *Environmental Science(环境科学)*, 2011, **32**(10): 2937-2942
- [23] Lin Zhirong(林志荣), Zhao Ling(赵玲), Dong Yuanhua(董元华), *et al.* Degradation of PCB28 by goethite-catalyzed hydrogen peroxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2011, **31**(11): 2403-2408
- [24] Arends IWCE, Sheldon R A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **212**: 175-187
- [25] Shen Jimin(沈吉敏), Chen Zhonglin(陈忠林), Li Xueyan(李学艳), *et al.* Effect and mechanism of degradation of nitrobenzene in aqueous solution by O₃/H₂O₂[J]. *Environmental Science(环境科学)*, 2006, **27**(9): 1791-1797
- [26] Liou M J, Lu M C. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2/3): 540-546
- [27] Wu Deli(吴德礼), Duan Dong(段冬), Ma Ruming(马如铭). Fenton-like oxidation of refractory organic contaminants in wastewater using pyrite cinder at neutral pH [J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2010, **61**(4): 1001-1008
- [28] Chou S, Haung C, Huang Y H. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported γ -FeOOH in a fluidized-bed reactor: kinetic approach[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(6): 1247-1251
- [29] Zhang Di(张娣), Wang Yixuan(王懿萱), Niu Hongyun(牛红云), *et al.* Degradation of norfloxacin by nano-Fe₃O₄/H₂O₂ [J]. *Environmental Science(环境科学)*, 2011, **32**(10): 2944-2948