

网络出版时间:2012-12-21 17:30

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20121221.1730.023.html>

紫外光助类 Fenton 氧化法催化 1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷脱氟反应的研究

邱贞龙^{1a}, 李立², 丁利群², 孟昭福^{1b}, 闫晓艺^{1a}, 孟祥至^{1a}, 赵君楠^{1a}

(1 西北农林科技大学 a 理学院, b 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2 陕西延长石油集团氟硅化工有限公司, 陕西 西安 710075)

[摘要] **【目的】**针对 1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷(F112)具有高能量碳氟键,很难被光解、水解及微生物降解的特点,研究紫外光条件下类 Fenton 氧化法催化 F112 脱氟的最佳条件,旨在为含氟有机物的降解提供参考。**【方法】**在紫外线高压汞灯的作用下,以类 Fenton 氧化法中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 为催化剂,研究溶液初始 pH、 Fe^{3+} 投加量、 H_2O_2 投加量、反应温度、紫外光源与溶液距离对 F112 脱氟率的影响。**【结果】**在溶液初始 pH=1、 Fe^{3+} 投加量为 7.5 mmol/L、 H_2O_2 投加量为 500 mmol/L、反应温度 40 °C、紫外光源与液面距离为 12 cm 的条件下,F112 脱氟率均最大,脱氟效果均最佳。**【结论】**得到了紫外光条件下类 Fenton 氧化法催化 F112 脱氟的最佳条件,为含氟有机物的降低提供了参考。

[关键词] 紫外光;类 Fenton 氧化法; $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$;脱氟率;1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷

[中图分类号] X78

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2013)01-0103-06

Defluorination reaction of 1,2-difluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane catalyzed by UV light-assisted Fenton method

QIU Zhen-long^{1a}, LI Li², DING Li-qun², MENG Zhao-fu^{1b},
YAN Xiao-yi^{1a}, MENG Xiang-zhi^{1a}, ZHAO Jun-nan^{1a}

(1 a College of Science, b College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Fluorine & Silicon Chemicals Co. Ltd, Shaanxi Yanchang Petroleum Group, Xi'an, Shaanxi 710075, China)

Abstract: **【Objective】**As the high-energy carbon-fluorine bond in 1,2-difluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane (F112) is extremely difficult be degraded by photolysis, hydrolysis, or biodegradation, this study under UV light Fenton oxidation catalysis aimed to attain the best F112 defluorination conditions. **【Method】**In this paper, defluorination of F112 was conducted using $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ of Fenton oxidation as catalyst with the presence of ultraviolet high-pressure mercury lamp. The effects of initial pH, amount of Fe^{3+} , H_2O_2 added, reaction temperature, distance from the UV light sources to F112 defluorination rates were studied. **【Result】**Results shows that best F112 defluorination rate was obtained with initial pH=1, Fe^{3+} added 7.5 mmol/L, H_2O_2 added 500 mmol/L, temperature=40 °C, and the distance of reaction surface to light source =12 cm. **【Conclusion】**The experiment obtained the best conditions under UV light Fenton oxidation catalysis for F112 photocatalytic defluorination.

Key words: UV light; Fenton method; $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$; defluorination rate; 1,2-difluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane

[收稿日期] 2012-05-14

[基金项目] 陕西杨凌现代农业研究项目; 陕西延长石油(集团)有限责任公司科研攻关项目(ycsy2011ky-B-52)

[作者简介] 邱贞龙(1987—), 男, 山东莱州人, 在读硕士, 主要从事有机氟废水降解研究。E-mail: qzlxn2008@126.com

[通信作者] 孟昭福(1968—), 男, 辽宁盖州人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境污染及修复研究。E-mail: zfmeng1996@263.net

近年来,随着氟化学工业的发展,有机氟被广泛应用于催化剂、润滑剂、杀虫剂、表面活性剂及合成药物、树脂、氟橡胶的中间体等领域,与之伴随的生产过程中产生的“三废”被大量排放。有机氟化合物具有化学惰性及良好的耐性,其中氟原子本身具有半径小($1.47\text{\AA}$)、电负性强(4.0)^[1]、碳氟键能大等特性,以致强酸、强碱、高温等外界条件都很难破坏或降解有机氟化合物,因此有机氟化合物对环境具有累积性和持久性的影响。据报道,许多有机氟严重影响人体健康,主要表现为抑制酶活性、破坏细胞膜结构、影响能量传递等,从而引起癌症等重大疾病发生^[2]。故研究有机氟化合物的脱氟降解技术具有重要意义。

目前,关于有机氟化合物降解的研究已有报道。有机氟主要分为挥发性和不挥发性 2 种。关于挥发性有机氟降解的研究主要针对氟利昂,近年来的研究发现,利用催化分解法,可以将氟利昂催化生成 HCl、HF 和 CO_2 ,该方法具有分解温度低、热力学易反应、无二噁英生成等优点^[3];此外有研究还发现,可以利用燃烧法对挥发性有机氟进行降解,反应条件易控制、机理简单,但破坏率高;邹金宝等^[4]将氟利昂、液化石油气、水蒸气和空气混合燃烧,得到产物 HCl、HF 和 CO_2 等,以碱性溶液吸收其分解产物,可以对氟利昂进行初步处理。不挥发性有机氟降解主要分为部分氟代有机物和全氟类化合物降解 2 种。夏明芳等^[5]以改性二氧化钛(TiO_2)、丙烯酸改性有机硅树脂、聚氨酯分别作为光催化剂、粘合剂和固化剂,制作固化的光催化涂料层,并将其放置于光催化反应器中,在紫外光作用下研究了其对废水中有机氟化合物的降解作用;陈静等^[6]研究发现,在 185 nm 光照下全氟羧酸发生脱羧反应,脱羧反应产生的自由基与水反应生成了少 1 个碳原子的全氟羧酸和氟离子,从而达到降解有机氟的目的。

Fenton 氧化法是研究有机物降解较为常规的方法^[7-9]。但由于大量 Fe^{2+} 的存在,该方法中 H_2O_2 利用率较低,且有机物降解不完全。为了克服 Fenton 氧化法的不足,人们尝试以 Fe^{3+} 代替 Fe^{2+} ,发现 Fe^{3+} 也可以催化分解 H_2O_2 ,产生羟基自由基^[10],此方法称为类 Fenton 氧化法。在类 Fenton 氧化法中,用 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理含酚^[11]、氯酚^[12]或活性染料的废水^[13]都取得了较好的效果。目前,关于类 Fenton 氧化法降解有机氟化合物的研究鲜有报道。

本试验以 1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷(F112)

为目标物,采用类 Fenton 氧化法,在紫外光的作用下,研究 F112 的最佳脱氟条件,旨在为含氟有机物的降解提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

含 F112 的有机物由陕西延长石油集团氟硅化工有限公司提供,体积分数 30% H_2O_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 、NaOH、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 等试剂均为国产分析纯。

主要仪器包括:ULTRA-PolarisQ 气质联用仪(美国热电公司)、PHS-3D 实验室 pH 计(上海三信仪表厂)、MP523-04 氟离子浓度计(上海三信仪表厂)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司)和 GGZ-直管型紫外线高压汞灯(上海亚明飞亚照明电器有限公司)。

1.2 气质联用仪的条件

(1)色谱条件。色谱柱:TR-1-MS 型毛细色谱柱;载气:高纯氮气;进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:0 min $\rightarrow$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 80 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 230 $^{\circ}\text{C}$;5 min。

(2)质谱条件。离子化方式:电子轰击电离(EI);质谱扫描范围:30~550 amu;离子源温度:200 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 试验方法

采用单因素试验,在紫外光辐射条件下,选取溶液初始 pH 值、 Fe^{3+} 投加量、 H_2O_2 投加量、反应温度以及紫外光源与溶液的距离(以下简称光源距离)5 个因素作为变量,研究不同反应条件下,F112 脱氟率的变化,探讨类 Fenton 氧化法催化 F112 脱氟的最佳条件。

1.3.1 溶液初始 pH 对 F112 脱氟率的影响

$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂须在酸性条件下才能产生大量的羟基自由基,从而进行自由基反应,因此控制溶液的初始 pH 非常重要。固定溶液中 Fe^{3+} 的浓度为 7.5 mmol/L, H_2O_2 的浓度为 500 mmol/L,反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,光源距离为 12 cm,反应时间为 120 min,调节溶液初始 pH 值,使其分别为 1,2,3,4,5,6,在紫外线高压汞灯照射下,进行脱氟反应,测定溶液中的氟离子质量浓度,计算脱氟率。

1.3.2 Fe^{3+} 投加量对 F112 脱氟率的影响 调节溶液初始 pH 为 1,固定溶液中 H_2O_2 的浓度为 500 mmol/L,反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,光源距离为 12 cm,反应时间为 120 min, Fe^{3+} 的投加量分别设为 1,3,5,

7.5 和 9 mmol/L,在紫外线高压汞灯照射下,进行脱氟反应,测定溶液中的氟离子质量浓度,计算脱氟率。

1.3.3 H₂O₂ 投加量对 F112 脱氟率的影响 调节溶液初始 pH 为 1,固定溶液中 Fe³⁺ 投加量为 7.5 mmol/L,反应温度为 30 ℃,光源距离为 12 cm,反应时间为 120 min,H₂O₂ 的投加量分别为 200,300,400,500,600 和 700 mmol/L,在紫外线高压汞灯照射下,进行脱氟反应,测定溶液中的氟离子质量浓度,计算脱氟率。

1.3.4 反应温度对 F112 脱氟率的影响 调节溶液初始 pH 为 1,固定溶液中 Fe³⁺ 投加量为 7.5 mmol/L,H₂O₂ 投加量为 500 mmol/L,光源距离为 12 cm,反应时间为 120 min,改变反应温度,使其分别为 25,30,40,50 和 60 ℃,在紫外线高压汞灯照射下,进行脱氟反应,测定溶液中的氟离子质量浓度,计算脱氟率。

1.3.5 光源距离对 F112 脱氟率的影响 调节溶液初始 pH 为 1,固定溶液中 Fe³⁺ 投加量为 7.5

mmol/L,H₂O₂ 投加量为 500 mmol/L,反应温度为 30 ℃,反应时间为 120 min,光源距离分别为 12,17,22,27 和 32 cm,在紫外线高压汞灯照射下,进行脱氟反应,测定溶液中的氟离子质量浓度,计算脱氟率。

1.4 测定项目及方法

氟离子质量浓度:采用 MP523-04 氟离子浓度计测定。

脱氟率的计算方法如下:

$$\eta=(m\times M_{(F112)})/(2M_{(F)}\times\rho V)\times100。$$

式中: η 为 F112 脱氟率(%), m 为反应后溶液中氟离子的质量(g), $M_{(F112)}$ 为 F112 的分子质量, $M_{(F)}$ 为氟的相对原子质量, ρ 为 F112 的质量浓度(g/mL), V 为 F112 的体积(mL)。本研究中 F112 的体积和质量浓度分别为 0.1 mL 和 1.644 7 g/mL。

2 结果与分析

2.1 有机物中 F112 含量的测定

采用气质联用仪测定有机物中 F112 的含量,结果见图 1。

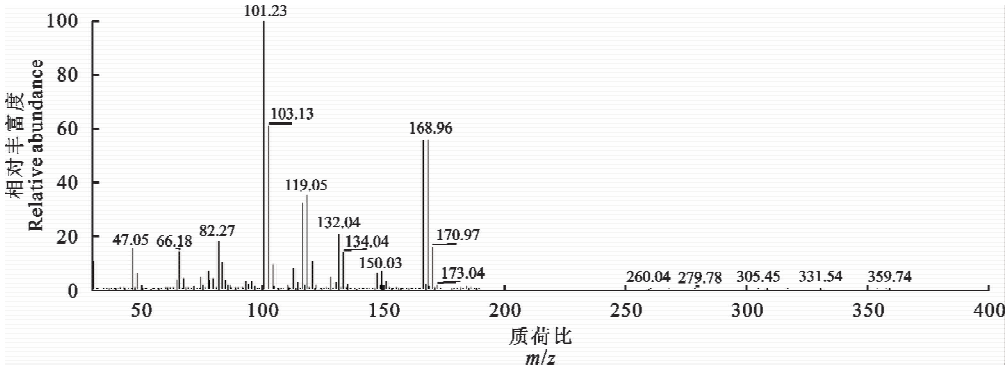


图 1 有机物中 F112 出峰时间的质谱图
Fig.1 F112 peak time in the mass spectrum of organic

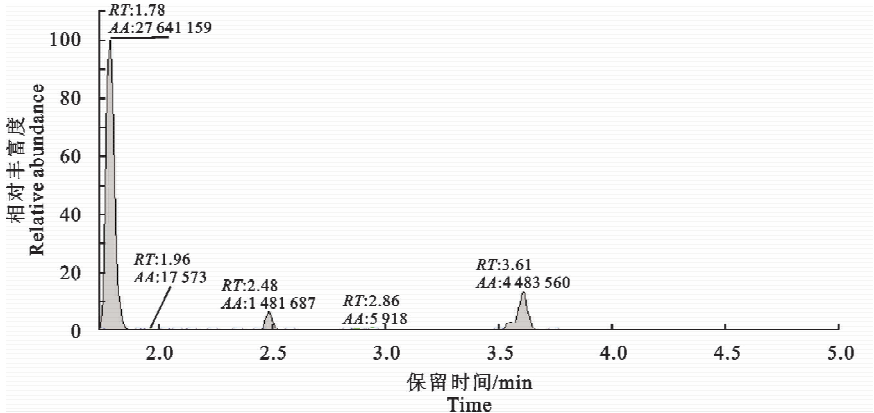


图 2 有机物中不同物质的保留时间(RT)及峰面积(AA)
Fig.2 Time and peak area of organic matter outflow

图 1 和图 2 显示,经气质联用仪器测定,可知有机物中含有 F112, F112 的保留时间(RT)为 3. 61 min,峰面积(AA)为 4 483 560。通过归一化法可得有机物中 F112 的含量为 133.2 g/kg。

2.2 紫外光助类 Fenton 氧化法中不同条件对 F112 脱氟率的影响

2.2.1 溶液初始 pH 图 3 显示,在 pH=1 时, F112 脱氟率最大,当 pH 在 1~3 时,随着溶液 pH 值的增大, F112 的脱氟率急剧减小;当溶液初始 pH 为 3~6 时, F112 的脱氟率下降较缓慢, F112 脱氟率 < 5%。这主要是由于当 pH=3. 4 时, $C_{(H^+)} = 10^{-3.4}$ mol/L,由公式 $K_w = C_{(H^+)} \times C_{(OH^-)}$ 可以得出, $C_{(OH^-)} = 10^{-10.6}$ mol/L,再由公式 $K_{sp}(Fe(OH)_3) = C_{(Fe^{3+})} \times (C_{(OH^-)})^3 = 10^{-37}$ mol/L 得出, $C_{(Fe(OH)_3)} = 10^{-5.2}$ mol/L。一般在分析化学中,当离子浓度小于 10^{-5} mol/L 时,表明这种离子已经被除尽或者沉淀完全了。由此可知,当溶液初始

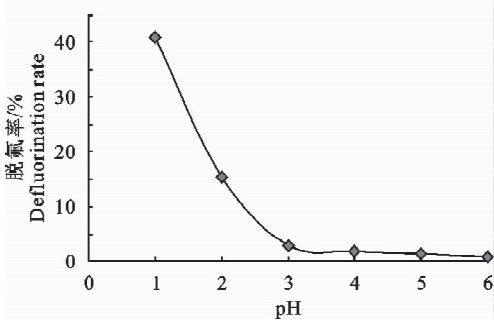
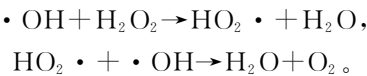


图 3 溶液初始 pH 对 F112 脱氟率的影响
Fig. 3 Effect of pH to F112 defluorination rate

2.2.3 H₂O₂ 投加量 图 5 显示,当 H₂O₂ 投加量为 200~500 mmol/L 时,随着溶液中 H₂O₂ 投加量的增加, F112 脱氟率呈增加趋势;当 H₂O₂ 投加量达到 500 mmol/L 时, F112 脱氟率达到最大值;之后随着 H₂O₂ 投加量的增加, F112 脱氟率逐渐下降。这主要是因为随着溶液中 H₂O₂ 投加量的增加,反应体系中的羟基自由基浓度增加,有助于 F112 氧化,碳氟键断裂,从而提高了脱氟率;当 H₂O₂ 投加量高于 500 mmol/L 时, F112 脱氟率反而下降,这可能是由于发生了如下反应^[14]:



结果导致 H₂O₂ 发生无效的分解,使溶液中的羟基自由基数量减少^[15],从而使 H₂O₂ 氧化效率降低,脱氟率减小。由以上研究可知,溶液中 H₂O₂ 投加量以 500 mmol/L 为宜。

pH>3 时,Fe³⁺ 已经完全沉淀,溶液中 Fe³⁺ 的浓度急剧下降,从而影响 F112 脱氟率。以上结果表明,溶液初始 pH 以 1 为宜。

2.2.2 Fe³⁺ 投加量 图 4 显示,当 Fe³⁺ 投加量为 1~7.5 mmol/L 时,随着 Fe³⁺ 投加量的增加, F112 脱氟率也随之增大;当 Fe³⁺ 投加量达到 7.5 mmol/L 时,脱氟率达到最大值;之后随着 Fe³⁺ 投加量的增大, F112 脱氟率下降。表明溶液中 Fe³⁺ 投加量以 7.5 mmol/L 为宜。分析原因主要是由于当 Fe³⁺ 投加量较低时,在紫外光照射下,Fe³⁺ 与水中含 OH⁻ 的复合离子反应产生羟基自由基及 Fe²⁺,而 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 进一步反应也可生成羟基自由基,而且 H₂O₂ 在紫外光照射下也能直接分解生成羟基自由基,而羟基自由基能促进碳氟键断裂,从而提高脱氟率;但是当 Fe³⁺ 投加量过大时, H₂O₂ 会迅速分解产生大量的羟基自由基,而部分羟基自由基来不及与 F112 反应,从而导致脱氟率下降。

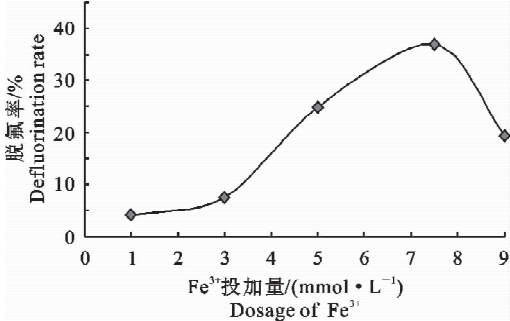


图 4 Fe³⁺ 投加量对 F112 脱氟率的影响
Fig. 4 Effects of Fe³⁺ dosage to F112 defluorination rate

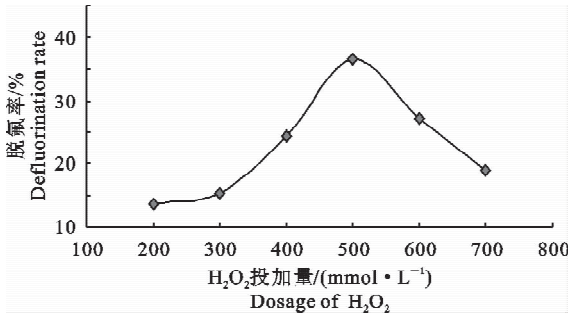


图 5 H₂O₂ 投加量对 F112 脱氟率的影响
Fig. 5 Effect of H₂O₂ dosage to F112 defluorination rate

2.2.4 反应温度 图 6 显示,当反应温度为 25~40 ℃时,随着反应温度的升高, F112 脱氟率逐渐升高;当反应温度为 40 ℃时,脱氟率达到最大;之后温度继续升高,脱氟率逐渐下降。这说明在一定范围内,温度升高有利于 F112 脱氟反应发生,当温度过高(>40 ℃)时 F112 的脱氟反应反而受到了抑制。其

可能的原因是:温度升高有利于溶液中羟基自由基的生成,促进了 F112 的脱氟反应;而当反应温度过高,导致 H_2O_2 的热分解速度加快,使得 H_2O_2 发生了无效分解^[16],溶液中羟基自由基减少,从而影响 F112 的脱氟反应。由此可知 40 °C 为最佳脱氟反应温度。

2.2.5 光源距离 图 7 显示,当光源距离为 12~22 cm 时,随着光源距离的增大,F112 脱氟率迅速

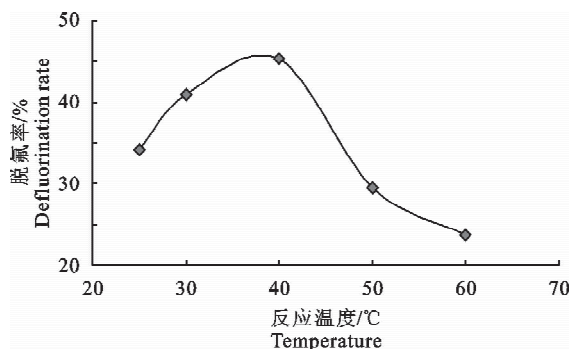
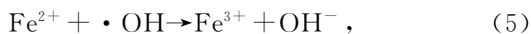
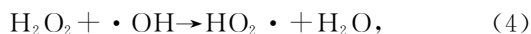
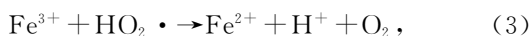
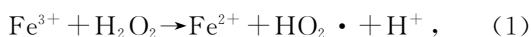


图 6 反应温度对 F112 脱氟率的影响

Fig. 6 Effect of reacting temperature to F112 defluorination rate

3 讨论

紫外光催化氧化反应的机理主要是由于产生了臭氧^[17],臭氧具有较高的氧化电势(2.07 V)^[18],可以氧化分解多数有机物和无机物。紫外光作用下, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂催化氧化主要是由于产生了 $\cdot\text{OH}$ 。类 Fenton 氧化法产生 $\cdot\text{OH}$ 的机理如下^[19]:



反应(5)的速率常数 k 为 $(1.4 \sim 4.3) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ^[20],其与反应(6)竞争反应生成的 $\cdot\text{OH}$,采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的优点是即时生成的 Fe^{2+} 可与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$,从而减少了 $\cdot\text{OH}$ 被 Fe^{2+} 还原的可能性,提高了 $\cdot\text{OH}$ 的利用率。

在紫外光照射下, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 可以极大地提高有机物的降解速度,并且 H_2O_2 的利用率也可以得到提高^[21]。鉴于类 Fenton 氧化法中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 在反应过程中能生成大量 $\cdot\text{OH}$,而 $\cdot\text{OH}$ 同样具有

下降;当光源距离大于 22 cm 时,F112 脱氟率 < 2%,几乎不发生脱氟反应。说明随着光源与溶液距离的增大,紫外光强度减弱,F112 脱氟反应受到了抑制。主要是因为只有在紫外光照射条件下,F112 才能和催化剂 Fe^{3+} 发生脱氟反应,光源与溶液距离越近,光强度越大,越有利于 F112 脱氟反应进行。在本试验条件下,紫外光源与溶液距离为 12 cm 时,最有利于 F112 脱氟反应进行。

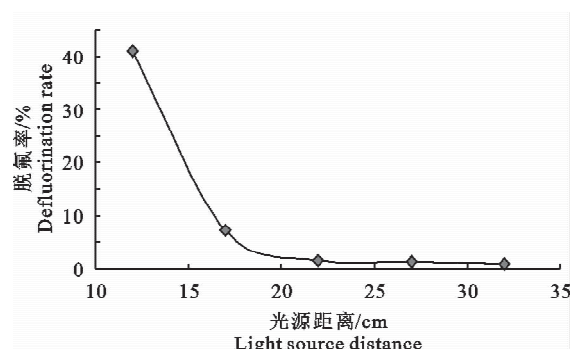


图 7 光源距离对 F112 脱氟率的影响

Fig. 7 Effect of the light source distance to F112 defluorination rate

较高的氧化电势(2.80 V)^[18],可以氧化分解大多数有机物和无机物,故在紫外光照射下,F112 的脱氧率较高。

本研究发现,在单一条件下(仅紫外光照射或者仅 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂催化氧化),F112 未发生脱氟反应,主要是因为无论是臭氧的氧化电势(2.07 V),还是 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电势(2.80 V),都小于碳氟键断键所需要的最小氧化电势(2.90 V),所以在单一条件下 F112 未发生脱氟反应。

本研究结果表明,只有将紫外光与 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂相结合,并同时作用于 F112 脱氟反应时,才可以使碳氟键断裂,发生脱氟反应。从而可以推断出,在紫外光与 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂共同作用时,产生的氧化电势至少大于 2.90 V,从而使碳氟键断裂,F112 发生脱氟反应。这为今后其他含氟有机物的降解研究提供了新思路。

4 小结

本试验探讨了紫外光条件下类 Fenton 氧化法中溶液初始 pH、 Fe^{3+} 投加量、 H_2O_2 投加量、反应温度和光源距离对 F112 脱氟效果的影响,结果表明,当溶液初始 pH=1、 Fe^{3+} 投加量为 7.5 mmol/L、 H_2O_2 投加量为 500 mmol/L、反应温度 40 °C、光源距离溶液 12 cm 时,F112 的脱氟率均较高。

[参考文献]

- [1] Pauling L. The nature of the chemical bond [M]. 3rd ed. New York: Cornell University Press, 1960: 45-60.
- [2] Deocampo N D, Upham B L. Fundam appl toxicol [J]. 1996, 30: 1065-1067.
- [3] 马 臻, 陶 泳, 高 滋. 氟利昂水解的催化体系 [J]. 化学世界, 2001(3): 157-160.
Ma Z, Tao Y, Gao Z. The catalyst system of the CFCs' hydrolyzing [J]. Chemistry World, 2001(3): 157-160. (in Chinese)
- [4] 邹金宝, 宁 平, 高 红, 等. 氟利昂的燃烧水解法处理研究 [J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2009, 34(1): 92-94.
Zou J B, Ning P, Gao H, et al. Study on combustion hydrolyzing technology in treating CFCs [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology, 2009, 34(1): 92-94. (in Chinese)
- [5] 夏明芳, 张利民, 王志良. 光催化降解废水中有机氟化物的方法: 中国, 1433972 [P]. 2003-08-06 [2012-05-10].
Xia M F, Zhang L M, Wang Z L. The method of organic fluoride photocatalytic degradation in the wastewater: China, 1433972 [P]. 2003-08-06 [2012-05-10]. (in Chinese)
- [6] 陈 静, 张彭义, 刘 剑. 全氟羧酸 185 nm 真空紫外光下的降解研究 [J]. 环境科学, 2007, 28(4): 772-776.
Chen J, Zhang P Y, Liu J. Photo degradation of perfluorinated carboxylic acids by 185 nm VUV light [J]. Environmental Science, 2007, 28(4): 772-776. (in Chinese)
- [7] Martinez N S S, Fernandez J F, Segura X F, et al. Pre-oxidation of an extremely ponuted industrial wastewater by the Fenton's reagent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 101: 315-322.
- [8] Galvio Sara Amélia O, Mota André L N, Silva Douglas N, et al. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel [J]. Science of the Total Environment, 2006, 36(7): 42-49.
- [9] Kavitha, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005(170): 83-95.
- [10] Yim B, Yoo Y, Maeda Y. Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III) [J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1015-1023.
- [11] 张荣坤, 潘建明. Fe^{3+} 催化 H_2O_2 氧化处理含酚废水 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1992, 31(1): 61-64.
Zhang R K, Pan J M. The treatment of phenol-containing waste-water using the oxidizing-gent hydrogen-peroxide catalysis by ferric ions [J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 1992, 31(1): 61-64. (in Chinese)
- [12] 鲁 军, 刘兆骏, 谭福先, 等. 过氧化氢催化氧化处理含氯酚废水的研究 [J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(1): 31-36.
Lu J, Liu Z J, Tan F X, et al. Treatment of chlorophenol-containing wastewater by catalyzed oxidation with hydrogen peroxide [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1998, 24(1): 31-36. (in Chinese)
- [13] 王松滨, 黄君礼, 张 杰. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ 系统氧化活性染料废水的研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2005, 21(6): 697-701.
Wang S B, Huang J L, Zhang J. Oxidation of reactive dye waste water with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ [J]. Journal of Harbin University of Commerce: Natural Science Edition, 2005, 21(6): 697-701. (in Chinese)
- [14] 黄卫红, 杨 丹, 阮介兵, 等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 71-75.
Huang W H, Yang D, Ruan J B, et al. Photocatalysis coupled with Fenton reagent for degrading p-Nitrophenol [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(12): 71-75. (in Chinese)
- [15] Schlicker O, Ebert M, Fruth M, et al. Degradation of TCE with iron: The role of competing chromate and nitrate reduction [J]. Ground Water, 2000(38): 403-409.
- [16] Anade L, Jose I L, Fernando V, et al. Kinetic study and hydrogen peroxide consumption of phenolic compounds oxidation by Fenton's reagent [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(1): 48-56.
- [17] 钟 菲, 杨 靖, 蔡周祥. 紫外光催化氧化在污水处理厂除臭工程中的应用 [J]. 环境工程, 2011, 29(6): 79-81.
Zhong F, Yang J, Cai Z X. Application of ultraviolet catalytic oxidation for odor treatment in wastewater treatment plant [J]. Environmental Engineering, 2011, 29(6): 79-81. (in Chinese)
- [18] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical process for water treatment [J]. Chemrev, 1993, 93: 671-698.
- [19] Tuba T E, Mirat D G. Oxidation of diethyleneglycol with ozone and modified Fenton processes [J]. Chemosphere, 2002, 47: 293-301.
- [20] Taha M E, Moustafa M E, Hassan M H, et al. Homogeneous degradation of 1, 2, 9, 10-tetrachlorodecane in aqueous solutions using hydrogen peroxide, iron and UV light [J]. Chemosphere, 2002, 47: 343-348.
- [21] 王春敏, 张 捷. 类 Fenton 试剂及其在废水处理中的应用 [J]. 山西化工, 2006, 26(2): 40-43.
Wang C M, Zhang J. Fenton-like reagents and their application in wastewater treatment [J]. Shanxi Chemical Industry, 2006, 26(2): 40-43. (in Chinese)