

文章编号 1672-6634(2022)02-0052-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2021060010

FeS₂ 改性及其非均相 Fenton 研究进展

熊志国, 江吉周, 廖国东, 邓文明, 白赛帅, 邹菁

(武汉工程大学 环境生态与生物工程学院、化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要 黄铁矿(FeS₂)因其资源丰富、价格低廉和具有可作为潜在的非均质 Fenton 试剂受到广泛关注。但 FeS₂ 具有比表面积小、Fe(II)/Fe(III)循环途径较少、循环使用次数低等缺陷,无法进一步满足实际应用的要求。本文综述了常见的改性 FeS₂ 非均相类 Fenton 优化技术,主要包括引入外场、改变催化剂载体、非均相 Fenton 反应过程中引入其他物质等三大方向并分析了它们的优缺点,以及 FeS₂ 非均相 Fenton 的机理和应用,展望了改性 FeS₂ 非均相 Fenton 反应未来的重点研究方向,为进一步完善改性 FeS₂ 非均相类 Fenton 技术优化方案,开发出低成本、高性能的非均相 Fenton 水处理方向提供新的思路。

关键词 FeS₂; 非均相 Fenton; 改性; 水处理

中国分类号 O614.81

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Recent Advance of FeS₂ Modification and Its Heterogeneous Fenton

XIONG Zhiguo, JIANG Jizhou, LIAO Guodong,
DENG Wenming, BAI Saishuai, ZOU Jing

(School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan 430205, China)

Abstract Pyrite (FeS₂) has attracted wide attention because of its abundant resources, low price and potential as a heterogeneous Fenton reagent. However, FeS₂ has the disadvantages of small specific surface area, low Fe(II)/Fe(III) cycles, and low cycle times, which cannot further meet the requirements of practical applications. In this review, the common optimization technology for modified FeS₂ heterogeneous Fenton are summarized, mainly including introducing external fields, changing the catalyst support, and adding other substances in the heterogeneous Fenton system. The advantages and disadvantages of these technologies are also analyzed, as well as the mechanism and application of heterogeneous Fenton. The future key research directions of the modified FeS₂ heterogeneous Fenton reaction are further suggested. The review provides new ideas to further improve the modified FeS₂ heterogeneous Fenton, and to develop a low-cost, high-efficiency heterogeneous Fenton water treatment technology.

Key words FeS₂; heterogeneous Fenton; modification; water treatment

收稿日期: 2021-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(62004143);中央引导地方科技发展专项资金项目(2020ZYDD033);武汉工程大学第十一届研究生教育创新基金(CX2019194)资助

通讯作者: 江吉周,男,汉族,博士,特聘教授,硕士生导师,研究方向:新型二维材料的制备及其光电应用, E-mail: 027wit@163.com; 邹菁,女,汉族,博士,二级教授,博士生导师,研究方向:功能性微纳米材料的制备及其光电催化, E-mail: jingzou@wit.edu.cn.

0 引言

随着工业和农业的快速发展,人类赖以生存的自然环境不断被破坏,其中水污染当前亟需解决的环境问题^[1]。科学家不断研发新型的绿色高效、经济环保的水处理技术。由于高级氧化技术可以生成羟基等强氧化活性物质,所以广泛用于水处理^[2,3]。在所有高级氧化技术中,Fenton 反应利用 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 产生 ·OH,由于其高效率、简单、无毒性和成本效益,被认为是一种很有前途的有机废水处理方法^[4]。Fenton 反应过程中 H₂O₂ 受到 Fe²⁺ 催化活化而产生强氧化性得羟基自由基(·OH),而 ·OH 可氧化绝大部分有机污染物使其矿化成 CO₂ 和 H₂O 等无害物质^[5]。然而,传统 Fenton 反应存在一些固有的缺点,如操作 pH 范围窄,产生的铁污泥量大,所需 Fe²⁺ 量过高等。这些缺点,加上高污染负荷下的成本效益差,仍然影响了 Fenton 反应的广泛应用^[6]。

铁系硫化物由于其独特的结构而表现出特殊的物理化学性质,这使得其在磁学、光学、光电转换和传感等方面有广泛的应用^[7,8]。其中,黄铁矿(FeS₂)无毒无害,在自然环境中的储量丰富,是地壳中含量最高的硫铁矿,在有机农药,重金属离子和有机染料有广泛的应用^[9]。黄铁矿也可以使用作为潜在的非均质 Fenton 试剂。非均相催化反应在 2~10 的 pH 范围内仍有较高的催化活性,比传统 Fenton 反应更有优势^[10]。

目前,FeS₂ 常用的制备方法水热法备受关注^[11],但水热法制备的 FeS₂ 由于具有比表面积小、Fe(II)/Fe(III)循环途径较少、循环使用次数低等不利因素。为了改进这些缺陷,有必要对 FeS₂ 进行改性后用于非均相 Fenton 体系以提高降解效率。

1 引入外场

非均相反应中用于还原 Fe³⁺ 的途径单一,电子随着反应的进行,物种将逐渐耗尽,一些研究集中在将引入外部能量,如紫外可见光、电、超声等以增强还原性电子产生以及原位产生 H₂O₂ 等效果。随着这些电子对 Fe(III) 的还原,以及额外生成的 H₂O₂ 等可以最大限度地减少用于生产 Fe²⁺ 的 H₂O₂ 消耗,提高 Fe²⁺ 浓度,从而大大提高 H₂O₂ 的利用效率。

1.1 光-非均相 Fenton

光-非均相 Fenton 法将紫外光、可见光等光源引入到非均相 Fenton 反应中形成 UV-非均相 Fenton 系统,紫外光和 FeS₂ 对 H₂O₂ 催化分解存在协同效应,可以在很大程度上改善非均相 Fenton 试剂的氧化性^[12]。例如,张敬东课题组^[13]利用黄铁矿研究了非均相 Fenton 和 Photo-Fenton 过程的活性来对硝基苯酚的氧化反应进行了评价。黄铁矿-光-Fenton (Pyrite-PF) 体系可在 4 min 内实现完全的超快速氧化,而在黄铁矿-Fenton (Pyrite-F) 体系中则为 10 min。Pyrite-PF 的优良氧化性能可能是由于铁离子与亚铁离子在可见光下的加速循环,提高了活性氧(ROS)的生成,如图 1 所示。

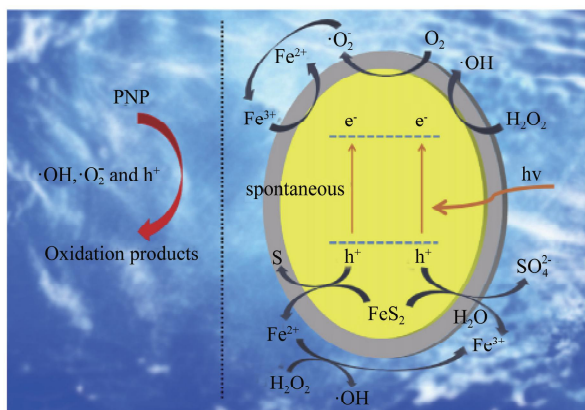


图 1 Pyrite-F 和 Pyrite-PF 体系中 PNP 的催化降解机理^[13]

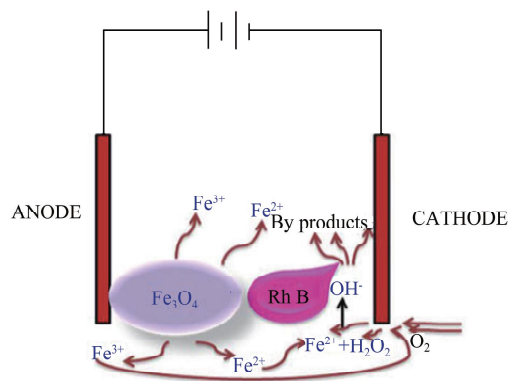


图 2 电-非均相 Fenton 反应原理示意图^[16]

此外,曾令玉等^[14]研究了可见光对 FeS₂ 异相 Fenton 体系的影响,研究发现:一方面,FeS₂ 能够高效地吸收可见光,激发出电子(e⁻)和空穴(h⁺),进一步氧化溶解氧和水生成 ·O₂⁻ 和 ·OH,另一方面,可见光

能直接加快反应体系中的铁循环,使降解过程能快速有效地进行。但是光-Fenton 技术在高效氧化降解废水的同时,却也存在太阳能利用率低,能耗大,设备费用高的缺点^[15]。

1.2 电-非均相 Fenton

电-非均相 Fenton 主要反应机理是在阴极电极上发生氧化还原反应产生 H_2O_2 ,含铁阳极失去电子生成 Fe^{2+} 或者通过外来铁源投加生成,然后非均相 Fenton 反应生成氧化性强的 $\cdot OH$ 降解有机污染物^[16]。原理图如图 2 所示。

电-非均相 Fenton 法在不需另外的化学试剂,且处理后产物无污染,是一种效率高、处理快、无污染的高级氧化法^[17]。与光-非均相 Fenton 法相比,它有很多独特的优点:首先是产生 H_2O_2 的途径更加多样化,其次,除了利用 $\cdot OH$ 的强氧化性降解有机物,还可以通过电化学吸附、电混凝、电化学氧化等共同实现对污染物的降解。

王祎等^[18]将水热法制备的 FeS_2 用于电芬顿的非均相催化体系 (FeS_2 -EF) 来探究降解双氯芬酸钠的效果。pH 为中性条件下, FeS_2 -EF 体系的催化效果依旧很好,即当双氯芬酸钠的浓度为 200 mg/L 时,只需降解 8 min,其去除率超过 82%,TOC 去除率达到 70% (3 h),如图 3 所示。

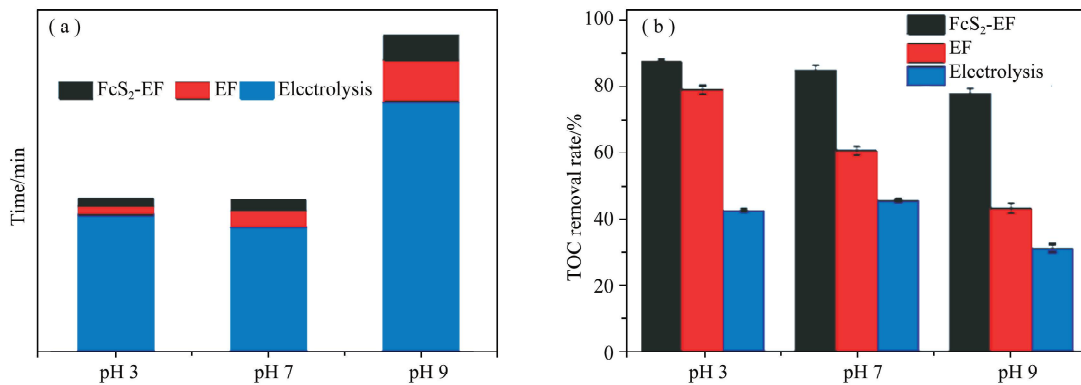


图3 DCF在不同条件下降解93%所需要的时间(a)TOC去除率;(b)操作条件:电流0.1 A,50 mg/L DCF^[18]

曾令玉等^[14]研究了电对 FeS_2 异相 Fenton 体系的影响,研究发现:引入电场,石墨阴极上可以产生 H_2O_2 ,电能也能直接还原 Fe^{3+} ,促进铁循环,从而促进反应进行。当电压逐渐加大时, H_2O_2 的生成速率和 Fe^{2+} 的再生速率增加,为体系提供了更多的氧化剂和催化剂,降解效率逐渐增大。因此,外加电压为反应体系提供了能量来源,是影响污染物降解效率的重要因素。

2 催化剂载体的选择

$Fe(II)$ 的低生成速度是非均相 Fenton 反应的限速步骤。因此,近年来大量研究集中在直接将富电子材料与非均相 Fenton 催化剂结合,这些材料中的电子可以加速 $Fe(II)$ 的生成,从而产生较高的非均相 Fenton 反应活性。催化剂载体可能的局限性包括,载体的稳定性以及载体可能会消耗自由基,导致活性有所下降。

2.1 无机材料

无机材料主要有沸石、碳材料、氧化铝、分子筛等。由于这些材料比铁材料更廉价易得、拥有较高的比表面积及较多的活性位点,反应后易于回收等优点。最近,Diao 等^[19]成功制备的 FeS_2/SiO_2 微球与 FeS_2 活化的 H_2O_2 系统相比具有更好的 CIP 降解性能和固体铁催化剂的高可重复使用性,CIP 降解性能的提高主要归因于吸附和氧化过程之间的协同作用,如图 4 所示。

姜艳丽等^[20]采用电沉积法在钛网表面沉积了 Fe_3O_4/FeS_2 固定化膜层。苯酚初始浓度 35 mg/L、反应温度 30 °C 的条件下降解 60 min,可将 98% 的苯酚去除。研究发现:较大的比表面积提供更多的活性位点参与苯酚降解;硫元素的引入可促进 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化还原循环,同时提供合适的酸性微环境,最终显著改善该催化剂在近中性条件下的催化活性。

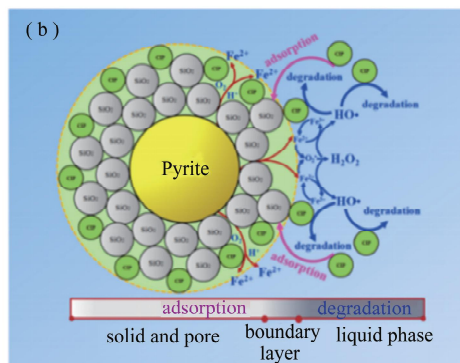
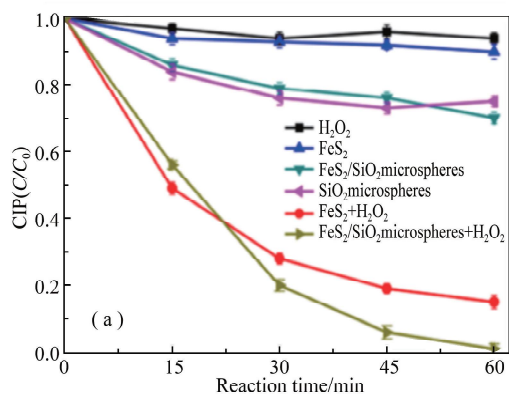


图 4 (a)不同系统对 CIP 的降解反应条件 [CIP]₀=1×10⁻⁴ mol/L, [H₂O₂]₀=3×10⁻³ mol/L, [catalyst]₀=1.25 g/L, pH=3.0; (b)FeS₂/ SiO₂ 微球催化降解 CIP 的机理^[19]

2.2 有机材料

有机材料指的是成分为有机化合物的材料,最基本的组成要素是都含碳元素,日常见的比较多的棉、麻、化纤、塑料、橡胶等都属于此类。这些材料价格便宜、拥有较高的比表面积及较多的官能团活性位点,同时也易于回收的。加稳定的含碳有机材料具有以下优势和特点: (1) 高结晶性; (2) 多孔性和大比表面积; (3) 具有规律的孔道结构; (4) 具有较高的热稳定性和化学稳定性。因此含碳有机材料在光催化和非均相 Fenton 等多个领域均有广泛研究^[21-23]。

Diao 等^[24]以膨润土负载的 nZVI(B-nZVI) 为催化剂,在 FeS₂ 存在下活化 H₂O₂ 降解阿特拉津(ATZ),如图 6 所示。结果表明,引入 FeS₂ 能显著促进 B-nZVI/H₂O₂ 工艺对 ATZ 的降解,在最佳条件下,B-nZVI/FeS₂/H₂O₂ 工艺在 60 min 内可降解约 98% 的 ATZ。B-nZVI/FeS₂/H₂O₂ 工艺的降解率远高于 B-nZVI 和 FeS₂/H₂O₂ 工艺的总和。实验证明联合有机膨润土修饰 nZVI 吸附还原技术与非均相 Fenton 氧化技术去除 ATZ 具有很大的潜力。

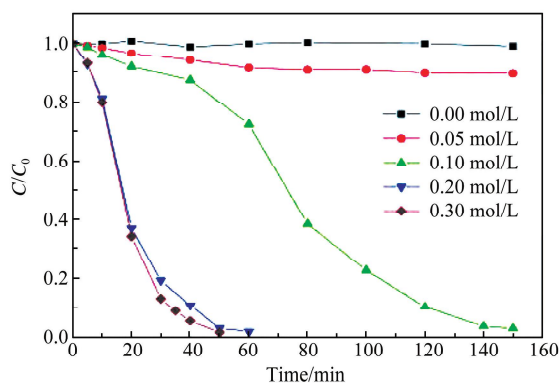


图 5 不同硫源浓度下制备的 Fe₃O₄/FeS₂ 降解苯酚曲线^[20]

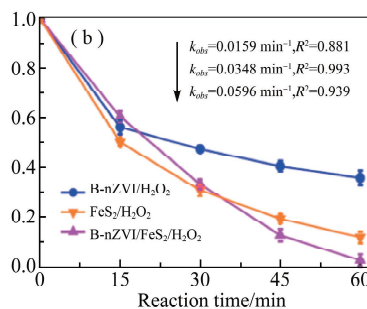
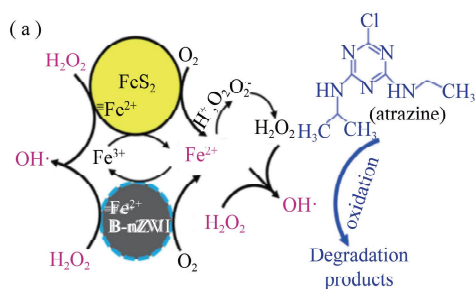


图 6 (a) B-nZVI/FeS₂/H₂O₂ 工艺降解阿特拉津的可能反应机理; (b) B-nZVI/H₂O₂、FeS₂/H₂O₂ 和 B-nZVI/FeS₂/H₂O₂ 降解 ATZ 曲线^[24]

Wei 等^[25]通过简单的水热法将 FeS₂ 与 g-C₃N₄ 偶联制备了光合 Fenton 杂化催化剂,在可见光照射下, RhB 可以在 60 min 内完全降解。研究表明:FeS₂ 和 g-C₃N₄ 之间的异质结构可以缩短带隙,并加速光激发电荷载流子的分离和运输,促进 Fe²⁺ 通过催化 H₂O₂ 生成 ·OH,增强 ·O²⁻ 向 O₂ 的转化,以及生成的光致空穴均有助于提高降解效率(图 7)。

3 非均相 Fenton 反应过程中引入其他物质

引入掺杂金属或者还原性有机物等,可以显著促进 Fenton 反应。一些多价金属可以在 Fenton 反应过

程中通过类 Haber-Weiss 机制促进 H_2O_2 的分解,还可以参与 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的氧化还原循环,而还原性物质可以有效还原 Fe^{3+} 成 Fe^{2+} 促进反应的进行。首先,还原性物质可以将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,生成更多的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成更多的羟基自由基;其次,还原性物质具有一定的吸附作用,效果会更高。但需要注意的是,虽然引入其他物质可以带来不错的效果,但有可能导致新的污染或者二次污染。

3.1 引入有机物

如图 8 所示,He 等^[26]提出了黄铁矿/ H_2O_2 /羟胺(HA)体系来处理罗丹明 B(RhB),结果表明:在其最佳条件下 RhB 达到了近乎完全的脱色和 52.8% 的矿化度。降解反应主要由溶液中 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成的中心点 $\cdot\text{OH}$ 控制。HA 可通过其强还原性来增强 RhB 脱色,从而加速 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环;在黄铁矿表面,HA 可以通过抑制黄铁矿的氧化来改善黄铁矿的连续反应性。

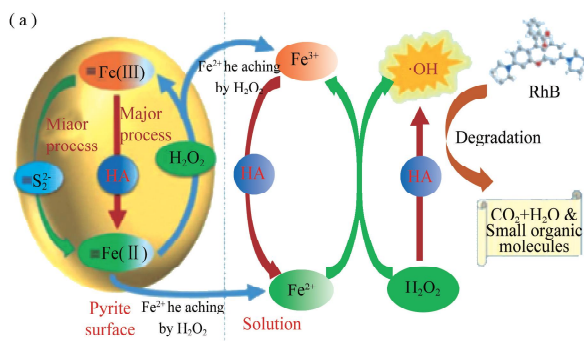


图 8 (a) 黄铁矿/ H_2O_2 /HA 系统降解 RhB 的可能反应机理;(b) 不同系统的 RhB 脱色效率^[26]

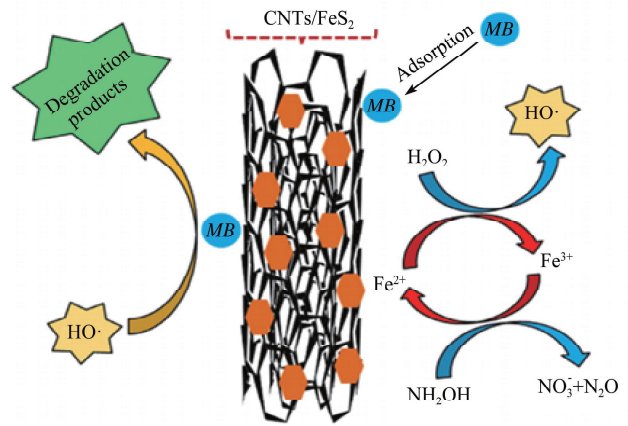
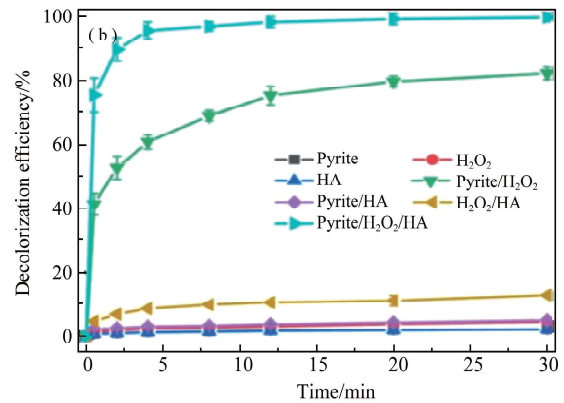


图 7 Fenton 过程中 MB 降解的合理反应机理^[25]



3.2 引入离子

Wu 等^[27]通过组合 Fe^{3+} 和 $\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 的新型系统来增强氯霉素 (CAP) 的降解,研究表明:表观速率常数的增加归因于 Fe^{3+} 产生的自催化作用。 Fe^{3+} 从开始反应的 5 mg/L 在 90 min 内下降到 0.9 mg/L 以下,而 Fe^{2+} 浓度上升至 4.5 mg/L。因此, Fe^{3+} 的添加极大地提高了 FeS_2 对 H_2O_2 分解的催化活性,从而促进亚铁的生成,产生更多的羟基自由基加快 CAP 氧化。Sun 等人的研究发现^[28], Cu^+ 可以在催化剂的表面和体相中生成,是生成 $\cdot\text{OH}$ 最活跃的物种。并制备了 Cu^+ 占主导地位的催化剂 $\text{Cu}@\text{SiO}_2\text{-R200}$ 表现出最高的降解率,在 10 min 内去除了超过 95% 的 RhB(10 ppm)。结合包括原位光谱和密度泛函理论计算在内的多种技术,可以得出结论, Cu^+ 作为主要活性物质,在激活 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 并随后降解污染物方面的效率最高。

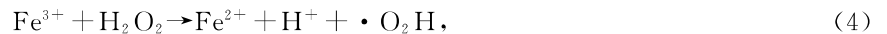
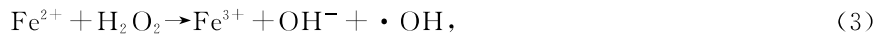
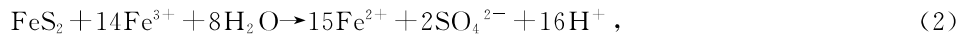
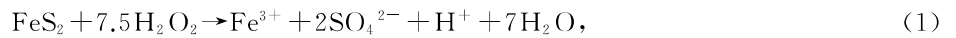
一些还原物种,如 HA,可以还原许多电子受体,如 H_2O_2 、 Fe(III) 和 Cu(II) 。此外,Chen 等人^[29]证明,HA 由于其高还原性,可以分解 H_2O_2 生成不含过渡金属的 $\cdot\text{OH}$ 。考虑到这些还原物种的性质,近年来许多研究人员在非均相 Fenton 反应中添加了 HA、硫代硫酸钠和亚硫酸钠,以加速 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的氧化还原循环^[30-32]。Wu 等人^[31]添加了不同的还原剂。将 HA、硫代硫酸钠、抗坏血酸、抗坏血酸钠和亚硫酸钠添加到过硫酸盐/ Fe(II) 系统中,以加速 Fe(II) 的再生,发现 HA 是三氯乙烯降解中最有效的物种。Hou 等人^[32]利用 HA、针铁矿和 H_2O_2 ($\alpha\text{-FeOOH-HA}/\text{H}_2\text{O}_2$) 构建了一个表面 Fenton 系统来降解各种污染物,他们发现 HA 可以加速 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 氧化还原循环,极大地促进了 H_2O_2 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面上的分解,从而在 Fenton 反应过程中产生 $\cdot\text{OH}$,而不会释放任何可检测到的铁离子。

表 1 Fenton 优化技术手段对比总结

优化手段	优点	缺点	
引入外场	光-非均相 Fenton	快速有效	太阳能利用率低、设备费用高
	电-非均相 Fenton	效率高、无污染	处理成本高、能耗大
催化剂载体的选择	无机材料	廉价易得	载体稳定性
	有机材料	价格低、官能团多	可能会消耗自由基
反应过程中引入其他物质	引入有机物	加速循环	带来二次污染
	引入离子	提高催化活性	带来二次污染

4 FeS₂ 非均相 Fenton 机理进展

众所周知氧气 (O₂) 和三价铁 (Fe³⁺) 是自然环境中黄铁矿的常见氧化剂。因此,有必要总结黄铁矿在 H₂O₂ 氧化生成 ·OH 的机理。



多相催化剂和 H₂O₂ 之间有两条主要的反应路线:(i) 不可避免地 从催化剂中浸出的铁与 H₂O₂ 的反应(式(3)、式(4)),和(ii) 表面铁的反应(≡含 H₂O₂ 的 Fe(III))(式(5)、式(6))。H₂O₂ 与 Fe²⁺ 水溶液通过 Fenton 反应(式 4.3)主要产生 ·OH^[33],在高氧化还原电位下,·OH 可以以非选择性方式强力降解大多数有机污染物^[34]。在酸性条件下^[35],黄铁矿首先被 H₂O₂ 氧化(式(1))生成 Fe³⁺ 和硫酸盐(SO₄²⁻)。Fe³⁺ 在黄铁矿的作用下(式(2))将其还原为 Fe²⁺,然后 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 反应生成 ·OH^[36,37]。当暴露于空气中时,O₂ 氧化黄铁矿可能会生成 Fe²⁺,而 Fe²⁺ 的循环再生则是产生更多 ·OH 的关键步骤^[38]。例如,Wu 等^[39]指出由于黄铁矿还原 Fe³⁺ 会增加 Fe²⁺ 的生成,因此添加 Fe³⁺ 会增强氯霉素的氧化作用。除黄铁矿的氧化溶解外^[40],非氧化溶解还会产生 Fe²⁺,这很可能有助于 ·OH 的产生。尽管黄铁矿催化 H₂O₂ 氧化生成 ·OH 的机理很早就发现了,关于氧气的影响机理还有待探究,张礼知课题组等^[10]研究了 水热合成的 FeS₂(syn-FeS₂) 与商品化黄铁矿(com-FeS₂) 的活性区别及详细机理(图 9)。实验发现 syn-FeS₂ 表面吸附态 Fe²⁺ 更多,单电子活化分子氧生成 ·O₂⁻ 与催化剂表面吸附态 Fe²⁺ 浓度较高有很大关系。·O₂⁻ 会将 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺ 有助于表面 Fe(III)/Fe(II) 的循环,因此会让 Fenton 反应更多 ·OH 来降解和矿化甲草胺。同时研究还显示,当反应 pH 在 3.2~9.2 之间,pH 变化对污染物降解速率几乎没有影响。

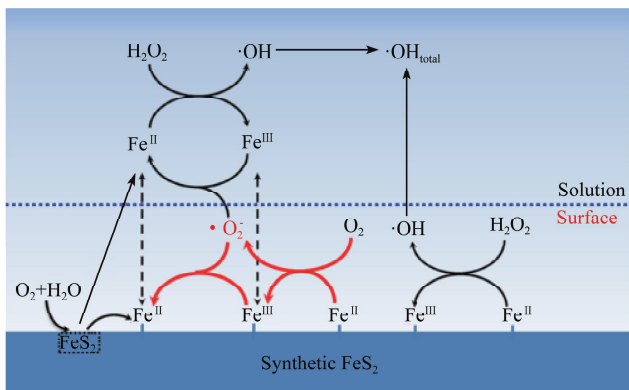


图 9 syn-FeS₂/H₂O₂ 系统中的非均相 Fenton 机理^[10]

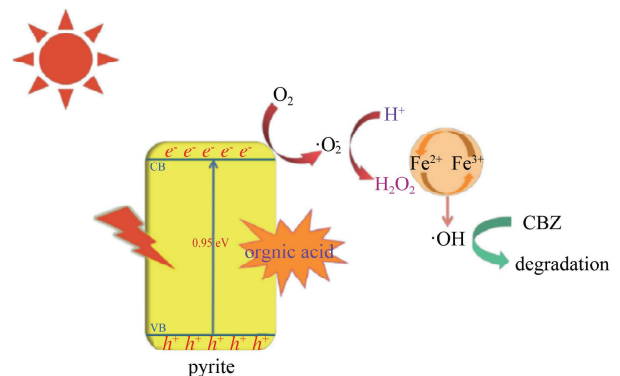


图 10 硫铁矿基绿光 Fenton 体系机理^[43]

5 改性 FeS₂ 非均相 Fenton 的应用

以 FeS₂ 为代表的铁系硫化物都是高效的非均相类 Fenton 催化剂,具有易分离回收、可重复使用等突出优点。据报道,黄铁矿 FeS₂ 作为多相催化剂之一,可以有效地降解一些有机污染物。FeS₂ 微晶可以高效吸附或光催化降解一些有机染料^[41]。FeS₂/Fe₂O₃ 复合材料可以是活化 H₂O₂ 的更好的催化剂,用于有机物污染物的氧化^[42]。此外,FeS₂/SiO₂ 微球可以通过控制 Fe²⁺ 从 FeS₂ 中的释放来促进环丙沙星的降解,使 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 水溶液的反应顺利进行,从而提高了 H₂O₂ 的利用率^[19]。Guo 等^[43] 利用模拟阳光和天然有机酸原位生成 H₂O₂,在不调节 pH 的条件下,构建了硫铁矿基绿光 Fenton 体系处理卡马西平 (CBZ)。酒石酸 (TA)、柠檬酸 (CA)、抗坏血酸 (AA) 等有机酸的加入可与黄铁矿中的铁形成络合物,促进 Fe(II) 溶解。辐照后,黄铁矿可被激发产生光电子,通过有机酸辅助的两步反应,使氧气还原生成 H₂O₂,如图 10 所示。模拟的阳光和有机酸促进了 H₂O₂ 和 Fe(II) 物种的原位生成,维持了高效的 Fenton 反应。

如图 11 所示,Khataee 等^[44] 利用氩等离子体从天然黄铁矿 (NP) 中制备出等离子体处理的黄铁矿 (PTP) 纳米结构,异相声 Fenton 法处理活性红 84 (RR84) 时,PTP 的处理效果比 NP 提高约 30%。主要操作参数的最佳用量为 PTP 4 g/L,染料初始浓度 10 mg/L,pH 5,反应时间 120 min 后超声功率 300 W。

6 结论与展望

基于 FeS₂ 非均相 Fenton 反应可以将很多有机化合物如羧酸、醇、酚类氧化物化为无机态,反应具有去除难降解有机污染物的能力,在许多难降解工业废水处理方面有广泛应用。传统均相 Fenton 反应,将 Fe²⁺ 作为催化剂,此时 H₂O₂ 的利用率较低,且 pH 值需控制在 2~5 之间,低 pH 状态难以维持,操作困难,Fe²⁺ 的价格也较高,而在基于 FeS₂ 非均相类 Fenton 反应过程中几乎无需调整 pH 值,且替代合成 FeS₂ 的铁矿价格较为低廉。所以现在很多研究将焦点集中在基于 FeS₂ 的非均相 Fenton 反应上,通过引入外场、改变催化剂载体、非均相 Fenton 反应过程中引入其他物质等方式。除了以上方式,在对 FeS₂ 的改性过程中,对 FeS₂ 本身的反应活性位点的探究,增大反应活性面积,寻求更多加快改善 Fe(II)/Fe(III) 循环方式,提高产生超氧自由基等方法可进一步提高 H₂O₂ 的反应效率,使非均相类 Fenton 反应在处理难降解、成分复杂的工业废水处理得到进一步应用和推广。

此外,近年来在非均相类 Fenton 反应方面的一些新进展,包括构建双反应中心和合成单原子催化,可以显著提高非均相类 Fenton 反应活性。具有原子分布活性金属中心的单原子催化剂是近年来在各种催化反应中为获得最大原子效率而出现的一个新的研究前沿;但是,很少有研究涉及 Fenton 或类 Fenton 反应。一些过渡金属,如 Fe、Co、Cu 等,可以作为非均相 Fenton 或类 Fenton 催化剂,因为它们可以激发 H₂O₂ 生成 ·OH。因此,含有这些具有均相活性金属中心的过渡金属的单原子催化剂可能是用于废水处理的新型且有效的非均相 Fenton 或类 Fenton 催化剂。

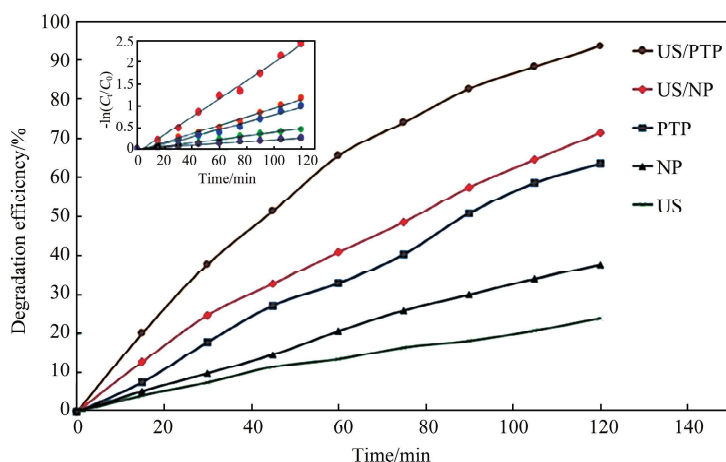


图 11 不同工艺对 RR84 去除效率的比较;[RR84]₀ = 10 mg/L, [PTP] = 4 g/L,超声功率 = 300 W,pH = 5。

插图显示提到的过程遵循伪一级动力学^[44]

参 考 文 献

- [1] LOPEZ N, PLAZA S, AFKHAMI A, et al. Treatment of diphenhydramine with different AOPs including photo-Fenton at circumneutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 112-120.
- [2] SHARMA R, BANSAL S, SINGHAL S, et al. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe₂O₄) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 6006-6018.
- [3] ZHOU T, LI Y, JI J, et al. Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: kinetic, pathway and effect factors[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 551-558.
- [4] HE J, YANG X, MEN B, et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 39: 97-109.
- [5] WANG C, YU G, CHEN H, et al. Degradation of norfloxacin by hydroxylamine enhanced Fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129408.
- [6] 黄彦旻, 张娟, 王平, 等. 羟胺强化 Fenton 反应降解水中氯酚[J]. *化工环保*, 2018, 38(1): 52-56.
- [7] 王健, 孔凡军, 焦光华, 等. 黄铁矿 FeS₂/石墨烯复合材料的电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(4): 4166-4170.
- [8] 龙飞, 张劲, 张明月, 等. Ni 掺杂黄铁矿型 FeS₂ 的溶剂热合成及其可见光催化活性[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(6): 1119-1124.
- [9] GOLSHEIKH A M, HUANG N M, LIM H N, et al. One-pot hydrothermal synthesis and characterization of FeS₂ (pyrite)/graphene nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 276-284.
- [10] LIU W, WANG Y, ZHANG L, et al. Hydrothermal synthesis of FeS₂ as a high-efficiency Fenton reagent to degrade alachlor via superoxide-mediated Fe(II)/Fe(III) cycle[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28534-28544.
- [11] 官亮亮, 鲁建豪, 连芳. 具有核壳结构的 FeS₂ 微米球与碳纳米管原位复合介孔材料的构建及其在锂离子电池中的应用 [J]. *工程科学学报*, 2019, 41(4): 489-496.
- [12] GOU Y, CHEN P, YANG L. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129481.
- [13] ZENG L, GONG J, DAN J, et al. Novel visible light enhanced pyrite-Fenton system toward ultrarapid oxidation of p-nitrophenol: Catalytic activity, characterization and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 232-240.
- [14] 曾令玉, 杨昌柱, 李双, 等. 黄铁矿光电类 Fenton 处理 PNP 废水[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(9): 142-146.
- [15] 张潇逸, 何青春, 蒋进元, 等. 类芬顿处理技术研究进展综述[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(6): 58-61.
- [16] 邱珊, 曹玉林, 俞涤非, 等. 电-Fenton 技术中 H₂O₂ 积累强化的研究现状及展望[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(10): 3506-3525.
- [17] 包国峰, 蔡旺峰, 王燕. 以铁/活性炭为催化剂的非均相电-Fenton 技术对水中苯酚的去除[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(12): 3280-3289.
- [18] 王祎. 碳纤维电极材料的改性及其电芬顿降解双氯酚的性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- [19] DIAO Z, XU X, DAN J, et al. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with FeS₂/SiO₂ microspheres as heterogeneous Fenton catalyst: Kinetics, reaction pathways and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 327: 108-115.
- [20] 姜艳丽, 张笑, 李欣, 等. 铁网表面 Fe₃O₄/FeS₂ 膜层制备及其类芬顿降解苯酚研究[J]. *材料科学与工艺*, 2021, 29(4): 1-7.
- [21] 李丽丽, 李伟, 廖鸿昊, 等. 高度单分散的 SnO₂/含碳复合材料制备及电化学性质[J]. *化工科技*, 2020, 28(3): 68-73.
- [22] 黄军同, 刘明强, 孙正红, 等. 三辊研磨剥离鳞片石墨制备低碳含碳耐火材料用微/纳米石墨薄片[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(2): 682-687.
- [23] 陆杨, 上官莉, 张慧, 等. 碳自掺杂石墨相氮化碳纳米片的制备及其在可见光照射下的光解水产氢性能[J]. *无机化学学报*, 2021, 37(4): 668-674.
- [24] DIAO Z, CHU W. FeS₂ assisted degradation of atrazine by bentonite-supported nZVI coupling with hydrogen peroxide process in water: Performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142155.
- [25] WEI B, WANG C, HE Y, et al. A novel FeS₂@g-C₃N₄ composite with enhanced photo-Fenton catalytic activity for pollutant degradation [J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100652.
- [26] HE G, ZHONG D, XU Y, et al. Pyrite/H₂O₂/hydroxylamine system for efficient decolorization of rhodamine B[J]. *Water Science & Technology*, 2021, 83(9): 2218-2231.
- [27] WU D, CHEN Y, ZHANG Y, et al. Ferric iron enhanced chloramphenicol oxidation in pyrite (FeS₂) induced Fenton-like reactions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154: 60-67.
- [28] SUN Y, TIAN P, DING D, et al. Revealing the active species of Cu-based catalysts for heterogeneous Fenton reaction[J]. *Applied Catal-*

- ysis B: Environmental, 2019, 258: 117985.
- [29] CHEN L, LI X, ZHANG J, et al. Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hydroxylamine[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17): 10373-10379.
- [30] LIU G, LI X, HAN B, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by the $\text{Fe(II)}/\text{HSO}_5^-$ process enhanced by hydroxylamine: Efficiency and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322(B): 461-468.
- [31] WU X, GU X, LU S, et al. Strong enhancement of trichloroethylene degradation in ferrous ion activated persulfate system by promoting ferric and ferrous ion cycles with hydroxylamine[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 147: 186-193.
- [32] HOU X, HUANG X, JIA F, et al. Hydroxylamine promoted goethite surface Fenton degradation of organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(9): 5118-5126.
- [34] ZHU Y, ZHU R, XI Y, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of bisphenol A over Ag/AgCl/ferrihydrite catalysts under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 567-577.
- [33] DIAO Z, LIN Z, CHEN X, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulphate by natural pyrite for 2,4-dichlorophenol degradation in water: Synergistic effects, pathway and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 389: 123771.
- [35] MCKIBBEN M A, BARNES H L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(7): 1509-1520.
- [36] MOSES C O, HERMAN J S. Pyrite oxidation at circumneutral pH[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1991, 55(2): 471-482.
- [37] PERCAK-DENNETT E, HE S, Converse B, et al. Microbial acceleration of aerobic pyrite oxidation at circumneutral pH[J]. Geobiology, 2017, 15(5): 690-703.
- [38] SCHOONEN M A A, HARRINGTON A D, Laffers R, et al. Role of hydrogen peroxide and hydroxyl radical in pyrite oxidation by molecular oxygen[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(17): 4971-4987.
- [39] DELI W, YUFAN C, YALEI Z, et al. Ferric iron enhanced chloramphenicol oxidation in pyrite (FeS_2) induced Fenton-like reactions[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 154: 60-67.
- [40] GRAHAM A M, BOUWER E J. Oxidative dissolution of pyrite surfaces by hexavalent chromium: Surface site saturation and surface renewal[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 83: 379-396.
- [41] LIU S, LI M, SHU L, et al. Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS_2 [J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 213-217.
- [42] GUO L, FENG C, FAN X, et al. S-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 96(1/2): 162-168.
- [43] GUO Q, ZHU W, YANG D, et al. A green solar photo-Fenton process for the degradation of carbamazepine using natural pyrite and organic acid with in-situ generated H_2O_2 [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 784: 147187.
- [44] KHATAEE A, GHOLAMI P, VAHID B. Heterogeneous sono-Fenton-like process using nanostructured pyrite prepared by Ar glow discharge plasma for treatment of a textile dye[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29: 213-225.