



异相类Fenton催化剂降解废水中抗生素研究进展及发展趋势

邱述兴 韩星 张梅 郭敏

Research progress and development trends in heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of antibiotics in wastewater

QIU Shu-xing, HAN Xing, ZHANG Mei, GUO Min

引用本文:

邱述兴, 韩星, 张梅, 郭敏. 异相类Fenton催化剂降解废水中抗生素研究进展及发展趋势[J]. 工程科学学报, 2021, 43(4): 460–474. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.29.002

QIU Shu-xing, HAN Xing, ZHANG Mei, GUO Min. Research progress and development trends in heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of antibiotics in wastewater[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(4): 460–474. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.29.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.29.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

从腐泥土型红土镍矿制备共掺杂 MgFe_2O_4 物相转化规律及催化性能

Phase transformation and catalytic performance of metal-doped MgFe_2O_4 prepared from saprolite laterite

工程科学学报. 2019, 41(5): 600 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.05.006>

核壳结构 Fe_3O_4 @C粒子在UV-Fenton氧化去除VOCs过程中的吸附-催化作用

Fabrication of Fe_3O_4 @C core-shell particles and its application in UV-Fenton oxidize removal of VOCs

工程科学学报. 2017, 39(8): 1166 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.08.005>

废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展

Status and research progress on recovery of platinum group metals from spent catalysts

工程科学学报. 2020, 42(3): 257 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.11.26.001>

赤泥基光催化材料降解水中有机污染物的应用现状及发展趋势

Review on the application and development of red mud-based photocatalytic materials for degradation of organic pollutants in water

工程科学学报. 2021, 43(1): 22 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.07.30.003>

MOF材料在水环境污染去除方面的应用现状及发展趋势 (II)

Review on the application of MOF materials for removal of pollutants from the water (II)

工程科学学报. 2020, 42(6): 680 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.12.08.003>

钯掺杂 $\alpha\text{-MnO}_2$ 无溶剂下催化氧化苯甲醇的性能

Catalytic performance of Pd-doped $\alpha\text{-MnO}_2$ for oxidation of benzyl alcohol under solvent-free conditions

工程科学学报. 2019, 41(2): 230 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.02.010>

异相类 Fenton 催化剂降解废水中抗生素研究进展及发展趋势

邱述兴, 韩 星, 张 梅, 郭 敏[✉]

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

摘 要 水中抗生素具有成分复杂、毒性高和难于生物降解等特点, 成为近些年水处理领域的研究热点。均相 Fenton 氧化技术($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系)因其反应快速、简单高效而备受青睐。而异相类 Fenton 氧化技术采用铁基固体催化剂代替液相 Fe^{2+} , 能够有效减少含铁污泥的生成, 同时拓宽反应的 pH 值范围, 且催化剂可以回收利用, 在近些年得到了快速发展, 将其应用于抗生素的降解也取得了理想的效果。从异相类 Fenton 催化原理出发, 综述了异相类 Fenton 催化剂降解抗生素的研究进展。基于异相类 Fenton 催化剂的核心问题, 重点阐述了改善催化性能的方法、措施以及新的观点。针对异相类 Fenton 技术降解抗生素存在的问题提出了今后的发展方向。

关键词 抗生素; 水处理; Fenton 氧化; 异相类 Fenton 催化剂; 催化性能

分类号 X131.2; O643.3

Research progress and development trends in heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of antibiotics in wastewater

QIU Shu-xing, HAN Xing, ZHANG Mei, GUO Min[✉]

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

ABSTRACT China is one of the major antibiotic producing and consuming countries in the world and demand for and output of antibiotics are increasing year by year. The wastewater produced during the production of antibiotics is of complex composition, high chemical oxygen demand, high concentrations of toxic and harmful substances and strong resistance to biodegradation. This is problematic for the process of pharmaceutical wastewater treatment. Additionally, due to the extensive use of antibiotics, a variety of antibiotics are constantly released into the environment, with adverse effects on aquatic organisms. Although antibiotic concentrations in wastewater are low, the accumulation of low-dose, long-duration antibiotics can lead to the development of drug-resistant strains that threaten human health and the entire ecosystem. Therefore, how to effectively remove antibiotic residues in water is an important challenge toward ensuring the safety of water quality, the environment, and ecology. Advanced oxidation technology (AOP), which has an extremely high oxidation potential, can generate hydroxyl radicals in the reaction process, and can degrade organic compounds rapidly without secondary pollution. Therefore, it exhibits clear advantages in the treatment of antibiotics in water. As a kind of AOP, homogeneous Fenton oxidation technology ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system) has attracted considerable attention owing to its rapid reaction, simplicity, and high degradation efficiency. Heterogeneous Fenton-like oxidation technology using an iron-based solid catalyst instead of Fe^{2+} ions can effectively reduce the formation of iron-containing sludge and broaden the pH reaction range to overcome the shortcomings

收稿日期: 2020–10–29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1810205); 国家 973 资助项目(2014CB643401)

of Homogeneous Fenton. Moreover, recycling of the catalyst has been developed rapidly in recent years and has achieved ideal results when applied to the degradation of antibiotics. In this paper, research progress in heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of antibiotics was reviewed. Based on the core issues of heterogeneous Fenton-like catalysts, the methods, measures, and new viewpoints for improving catalytic performance were expounded upon. Aiming at the problems of heterogeneous Fenton-like technology in degrading antibiotics, future development directions were presented.

KEY WORDS antibiotics; water treatment; Fenton oxidation; heterogeneous Fenton-like catalyst; catalytic performance

我国是世界上主要的抗生素生产和消费国家之一,产品需求和产量呈现逐年递增的趋势。抗生素化学成分复杂,按结构可分为大环内酯类、磺酰胺类、氨基糖苷类、酰胺醇类、喹诺酮类、 β -内酰胺类和四环素类等^[1]。就目前制药技术而言,抗生素的筛选、生产及菌种选育等方面还存在一定的难度,出现了药物生产效率低下、废水中抗生素浓度高等诸多问题,引发了系列环境污染。抗生素生产过程中产生的废水具有成分复杂、化学需氧量(COD)值高、有毒有害物质浓度高、抗生物降解性强等特点,是制药废水治理过程中的重点和难点。此外,由于人类在医药、水产和农业领域对抗生素的大量使用,各种各样抗生素化合物不断被释放到环境中,对水生生物产生了不良的影响。尽管此类废水中抗生素浓度低,但低剂量、长周期的抗生素累积可引发耐药菌株的产生,甚至出现了许多药物无法治疗的超级细菌,导致微生物菌群改变,进而威胁人类健康及整个生态系统^[2-4]。因此,如何有效去除水体中的抗生素残留是确保水质安全、环境和生态安全所面临的重要挑战。

目前抗生素废水处理的主要方法有物理吸附^[5]、生物降解^[6]和高级氧化技术(AOPs)^[7]等。物理吸附法操作安全且成本较低,但它不能直接分解抗生素分子,对于吸附了抗生素的吸附剂还需进一步处理。生物降解方法通常适合处理低浓度的抗生素废水,且处理过程需要耗费较长时间。高级氧化技术的特点是在反应过程中产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)作为降解有机化合物的氧化剂。 $\cdot\text{OH}$ 具有极高的氧化电位($E^\ominus=2.80\text{ V/SHE}$ (标准氢电极))和很快的反应速率,可将有机化合物分子快速、无选择性地氧化成小分子化合物,甚至彻底矿化成 CO_2 、 H_2O 或其他矿物盐,并且不产生二次污染。高级氧化技术能够用于处理高浓度的有机废水,因此对水中抗生素的处理具有明显优势。

高级氧化技术主要包括光催化氧化法、臭氧氧化法、湿式催化氧化法、电化学氧化法和 Fenton 氧化法等^[7-8]。光催化氧化是通过光子提供能量激发电子并在催化剂作用下形成 $\cdot\text{OH}$ 分解有机物的

方法,其反应条件温和、适应性广泛,但存在光量子产率低、耗时长缺点。臭氧氧化存在两种途径,一是臭氧直接氧化,二是臭氧经过分解形成 $\cdot\text{OH}$ 进行氧化。臭氧氧化的优势在于氧化能力强,反应速率快,无二次污染;其缺点为设备复杂、维护成本高,能耗高,臭氧产率和利用率低。湿式催化氧化是在传统的湿式氧化体系中加入催化剂进一步发展而来的方法,即在高温、高压与催化剂存在的条件下,废水中有机物经空气氧化分解。湿式催化氧化的反应速率快,具有较好的适用性,但存在设备要求高、投资成本高等不足。电化学氧化主要依靠水分子在阳极表面放电生成 $\cdot\text{OH}$ 从而氧化分解水中污染物。环境相容性、多功能性和工艺灵活是电化学氧化的主要优点,但电极材料的消耗与电化学反应器的设计阻碍了其大规模应用。

Fenton 氧化技术是一种常用的高级氧化工艺,它具有 Fenton 试剂安全无毒、操作简单且反应高效的特点。Fenton 反应于 1894 年被最早发现,在 20 世纪 70 年代被广泛应用于水中有机物的降解并取得了较好的效果。尽管均相 Fenton 氧化技术的优点诸多,但反应体系的 pH 区间窄(2.5~3.5),特别是大量含铁污泥的产生,很大程度上限制了其广泛应用。为了克服均相 Fenton 氧化技术的缺点,异相类 Fenton 氧化技术采用含铁的固体催化剂代替溶液中的 Fe^{2+} ,可以在有效减少含铁污泥生成的同时拓宽反应的适用 pH 值范围,使得异相类 Fenton 催化剂广泛应用于有机污染物的去除,在近 30 年得到了快速发展。然而采用异相类 Fenton 催化剂降解水中抗生素的研究主要集中于近 10 年。文献调研显示,异相类 Fenton 反应发生在液固界面,缓慢的传质过程恶化了催化剂表面 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化,进而降低其催化活性。如何加速反应过程中 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 之间的氧化还原循环,提高抗生素降解速率是异相类 Fenton 催化剂需要解决的关键问题,材料复合(如与半导体材料复合^[9-10]、与碳材料复合^[11-13]、与金属有机骨架材料(MOFs)复合^[14-17]),多金属离子掺杂^[18-22],外场辅助(如光辅

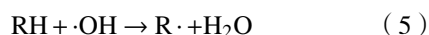
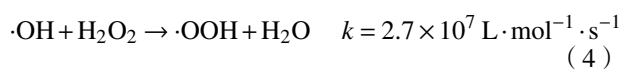
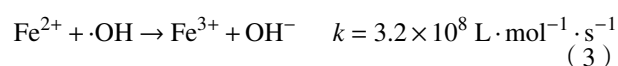
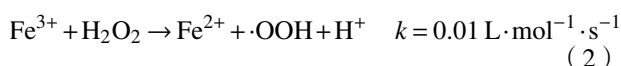
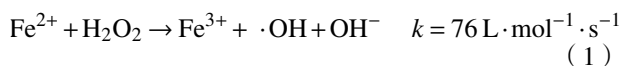
助^[23-26]、电辅助^[27-28]、微波辅助^[29-30]、超声辅助^[31-32]), 以及新型催化体系的构建(如过硫酸盐^[33-34]、过氧单硫酸盐体系^[35]、螯合剂体系^[36-38])等均被证明为有效的手段。

本文基于异相类 Fenton 体系催化氧化机理, 总结了异相类 Fenton 催化剂用于降解抗生素过程中存在的不足, 重点阐述了改善异相类 Fenton 催化剂性能的方法、措施以及新的观点, 包括化学成分调控、外场辅助、开发设计新型催化体系等。此外, 综述了利用矿物及固废原料制备异相类 Fenton 催化剂降解水中抗生素的研究进展。最后指出了目前异相类 Fenton 催化剂降解水中抗生素依旧存在的主要问题, 并对今后的研究方向提出了建议。

1 异相类 Fenton 氧化技术的概述

1.1 异相类 Fenton 氧化技术的优势

传统 Fenton 法是一种均相催化氧化法, 在酸性条件下, Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应可产生高活性的羟基自由基, 生成的 Fe^{3+} 可被 H_2O_2 还原再生为 Fe^{2+} , $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性, 能非选择性地降解大部分有机污染物, 并将其最终矿化为 CO_2 和 H_2O ^[39-41]。主要反应机理如式(1)~(5)所示, 其中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化是 Fenton 反应的主要限制环节(k 表示反应速率常数)。

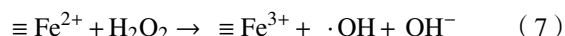
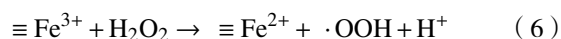


但是, 均相 Fenton 也存在许多不足之处, 如产生大量铁泥、反应体系的 pH 响应范围窄和 Fenton 试剂消耗量大等。为了克服均相 Fenton 的缺点, 开发出了使用固体催化剂的异相类 Fenton 技术。与均相 Fenton 相比, 异相类 Fenton 法的金属浸出量低, 避免了大量金属污泥的产生; pH 适应范围广, 有些催化剂在碱性条件下也有很好的活性; 催化剂可回收, 能够重复使用, 减少了原料的消耗。因此异相类 Fenton 工艺具有更好的应用前景^[29, 42]。

1.2 异相类 Fenton 氧化技术存在的问题与改进措施

异相类 Fenton 催化剂表面的 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 活化 H_2O_2

产生 $\cdot\text{OH}$ 的主要反应如式(6)~(7)所示。



异相类 Fenton 技术虽然克服了均相 Fenton 的缺点(如酸性 pH 值、形成大量含铁污泥和难以重复使用等), 但仍然存在不足之处:

(1) 活性不高。

在异相类 Fenton 反应中, $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原循环依然是制约反应进行的主要限制过程, 而且异相类 Fenton 反应发生在固液界面, 传质过程又进一步恶化了 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 向 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 的转化, 因此与均相 Fenton 反应相比异相类 Fenton 的反应速率更为缓慢。此外, 催化剂表面活性物质组成与赋存状态的不同会影响氧化自由基的产生与消耗, 因此不同异相类 Fenton 体系所需 H_2O_2 用量会存在较大差异。

(2) 回收利用率不佳。

是否能够高效回收催化剂并循环使用是衡量异相类 Fenton 催化剂性能的一大重要指标。纳米催化剂具有比表面积大、活性强、效率高的特点, 目前多将催化剂加工成纳米级颗粒, 但纳米颗粒的回收较为困难, 如若回收分离不充分不仅会造成催化剂损失, 还可能成为新的污染物。

(3) 稳定性差。

虽然使用固体催化剂的异相类 Fenton 技术与均相 Fenton 技术相比大大减少了金属污泥的产生, 但仍有部分催化剂有较高的金属离子浸出, 金属离子的不断浸出会导致催化剂失活, 从而降低其使用寿命^[43]。另外, 在催化过程中一些杂质或是反应中间体可能会毒化催化剂活性中心, 造成催化剂活性下降^[44]。

针对异相类 Fenton 技术的这些问题, 人们开发了许多策略来改进异相类 Fenton 催化剂的催化性能。通过以上分析可知, $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 与 H_2O_2 反应转化成 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 的过程是催化降解链式反应的主要限制性环节, 如何促进 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 向 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 的转化且使 H_2O_2 更多地生成 $\cdot\text{OH}$ 是提高异相类 Fenton 催化活性的核心问题, 目前常用的方法是通过金属离子掺杂或与其他材料复合来进行化学成分调控和引入物理外场来改善异相类 Fenton 体系的活性。离子掺杂可以改变催化剂的比表面积, 一些掺杂的金属还能作为新的活性位点参与反应, 而与其他材料复合可利用复合材料的有利特性, 如光活性、表面基团、富电子等促进 Fenton 反应进行。添加外场也是常用的提升异相类 Fenton 工艺催化氧化性能的

方法,目前许多有关异相类 Fenton 的研究都引入了外场,外场不同其作用机理也有所区别,但它们都能起到加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原循环、促进 H_2O_2 分解产生活性自由基的作用,然而需要注意的是外场的引入同时也增加了成本,这可能会限制其实际应用。此外,新型催化体系的构建也受到了研究者们的关注,如使用基于硫酸根自由基的过硫酸盐与过氧单硫酸盐作为氧化剂或是在反应体系中加入草酸盐等螯合剂,经研究表明这些新型催化体系具有优良的催化氧化性能。

针对催化剂高效回收利用的问题,磁性纳米颗粒通过施加磁场即可回收,这极大简化了催化剂的回收与重复利用过程,而且其比表面积大、稳定性高,因此将其作为异相类 Fenton 催化剂的研究受到广泛关注,但磁性纳米粒子由于粒径小且本身具有磁性容易发生团聚,从而影响催化活性。如今多将磁性纳米粒子负载于多孔载体上,可以提高纳米粒子的分散性和稳定性,还为复合催化剂提供了高比表面积,且制得的催化剂易于回收便于重复使用。

迄今为止的报道表明,金属离子的浸出无法完全避免。催化剂的自身结构、制备方法、Fenton 反应条件、催化体系的选择都对催化剂金属离子的浸出有不同程度的影响,设计稳定性高、重复利用性好、活性强、适应性良好的新型高效异相类 Fenton 催化剂是研究者们一直以来的努力方向。

以下部分我们将重点综述通过与其他材料复合及金属离子掺杂进行化学成分调控、引入物理外场、构建新型异相类 Fenton 体系等方法,改善异相类 Fenton 催化剂催化性能的研究进展。

2 改善异相类 Fenton 催化剂催化性能的措施

2.1 化学成分调控

2.1.1 单一组分的异相类 Fenton 催化剂

一些单一组分的含过渡金属材料常被用来作为异相类 Fenton 催化剂,如零价铁、铁氧化物、或是单一组分其他过渡金属化合物等。通过控制 Fenton 反应影响因素,如催化剂用量、pH 值、 H_2O_2 用量和温度来探究催化剂的最佳反应条件,便于充分发挥催化剂的催化活性以求达到最佳反应效果。

Zha 等^[45]以纳米零价铁(nZVI)为异相类 Fenton 催化剂降解抗生素阿莫西林,在 H_2O_2 用量为 $6.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、nZVI 用量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、阿莫西林

用量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 3.0、温度为 30°C 的条件下,25 min 后阿莫西林的降解率为 86.5%,COD 去除率为 71.2%。Gao 等^[46]制备了三维有序介孔 CuFe_2O_4 并将其应用于降解磺胺甲恶唑,催化剂用量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 用量为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 约为 6.7,300 W 氙灯照射 2 h,对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磺胺甲恶唑的降解效率可达 96%,总有机碳(TOC)去除率为 31.42%,且 5 次循环后效率无明显差异。Wang 等^[47]制备了 MnFe_2O_4 用于去除诺氟沙星,在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量浓度的诺氟沙星、 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 H_2O_2 、 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnFe_2O_4 用量,pH 为 6.6,温度为 25°C 的最佳条件下,180 min 的诺氟沙星去除率为 90.6%,连续反应 5 个周期后去除率仍可达 80%。

2.1.2 复合型异相类 Fenton 催化剂

早期研究表明,直接使用单一组分的异相类 Fenton 催化剂,它们对 H_2O_2 的活化和有机降解的催化活性并不令人满意。目前主要研究方向是将活性组分与其他材料结合来合成纳米复合材料。以下我们主要介绍与半导体材料、碳材料、金属有机骨架材料结合的复合材料作为异相类 Fenton 催化剂的研究。

与半导体材料复合:将半导体材料(例如 TiO_2 、 Ag_3PO_4 、 BiVO_4 、CdS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$)与异相类 Fenton 催化剂结合,利用半导体在光照下产生的光生电子使催化剂表面的 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ,促进 Fenton 反应进行。另一方面, Fe^{3+} 作为电子受体抑制了光生电子-空穴对的复合,改善了半导体材料的光催化活性,从而发挥 Fenton 反应与光催化的协同作用。

Yu 等^[9]通过水热合成法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 层状多孔复合材料,用于降解四环素, TiO_2 产生的光生电子可以提高 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环效率,Fenton 反应中的 Fe^{3+} 作为电子受体抑制了光生电子-空穴复合, TiO_2 骨架为四环素分子的积累提供了丰富的微环境,60 min 即有 98% 的四环素被去除,120 min 后矿化率可达 64.2%,且催化剂在 5 次循环后仍保持 90% 以上的降解性能。Guo 等^[10]合成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,在 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 催化剂用量, $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 用量,100 W LED 灯,pH 为 5.5,温度为 25°C 的最佳反应条件下,60 min 内 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的四环素降解率为 92%。该催化剂在 2.11 ~ 9.09 的宽 pH 范围内都表现出很好的催化性能,且经过 5 次循环后仍有良好的稳定性和催化活性。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在可见光照射下产生了光生电子和空穴,而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合形成了 Z 型异质结,有利于光生电子与空穴的分离,从而促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环。

与碳材料复合: 碳材料由于富电子性、环境友好性、广泛可获得性被广泛应用于异相类 Fenton 反应^[11], 常用的碳材料如活性炭(AC), 碳纳米管(CNT), 氧化石墨烯(GO), 生物炭(BC)等, 将碳材料与异相类 Fenton 催化剂结合可以显著提高 Fenton 反应活性, 因为它们具有很强的电子转移能力, 可以加速 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 此外, 碳材料的吸附能力也有利于异相类 Fenton 反应的进行。

Nawaz 等^[12]将镍铁氧体与多壁碳纳米管(MWCNTs)相结合成功制备出 NiFe_2O_4 -MWCNTs 复合材料, 与纯 NiFe_2O_4 相比, MWCNTs 与 NiFe_2O_4 的复合显著提高了磺胺甲恶唑的降解效率, 120 min 即可将 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲恶唑完全降解, TOC 去除率为 68%, 而纯 NiFe_2O_4 的 TOC 去除率

仅为 39%, 这主要是由于多壁碳纳米管具有高电导率, 促进了光生电荷的有效分离, 从而有利于氧化自由基的形成。Zhou 等^[13]制备了粉末活性炭(PAC)和四氧化三铁纳米催化剂(FONC)组成的复合材料(C@FONC), 对于质量分数为 150×10^{-6} 的四环素, 在 pH 为 3.0、催化剂质量浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 H_2O_2 浓度为 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 180 min 的反应时间内可获得 97.9% 的最大去除率, TOC 去除率为 52.7%, 其反应机理如图 1 所示。研究表明, 粉末活性炭对四环素的吸附, 以及与异相类 Fenton 过程之间发生的协同作用使得四环素的去除效率大大提高, 催化剂最大铁浸出率低于 $0.036 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 且 9 次循环后四环素的去除率仍可达到 85.8%, 说明该反应体系具有较高的稳定性及重复利用性。

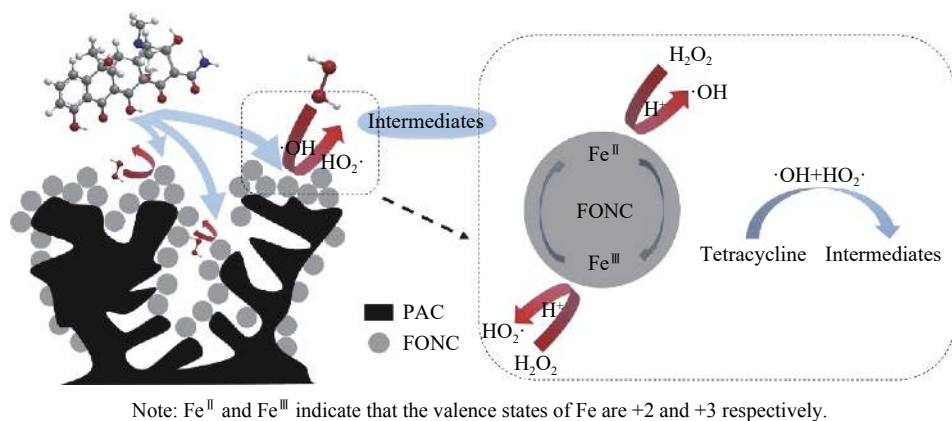


图 1 $\text{C@FONC}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中四环素降解反应机理示意图^[13]

Fig.1 Schematic of the reaction mechanisms of TC degradation in the $\text{C@FONC}/\text{H}_2\text{O}_2$ system^[13]

与金属有机骨架材料复合: 金属有机骨架材料是包含金属离子和有机连接基的晶体材料, 离子和连接基通过配位键组装, 该类材料的高比表面积、大孔容和化学稳定性使其具有很大的吸引力。MOF 复合材料由于具有永久的孔隙率和可调的开放金属中心, 其作为异相类 Fenton 催化剂受到越来越多的关注^[14-15], 但这一领域的研究还处于初级阶段, 且用于处理抗生素的研究也较少。

ZIF-8($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$, MeIM: 2-甲基咪唑)是一种金属有机骨架材料, 在水溶液中具有热稳定性和化学稳定性, Wang 等^[16]用水热法制备了 ZIF-8/ MnFe_2O_4 复合材料, ZIF-8 改性的 MnFe_2O_4 形成了 Zn-O-Fe 结构, 促进了晶体结构的形成, 增加了对可见光的吸收, 有利于光生载体的产生和分离。ZIF-8 可以作为电子给体为 MnFe_2O_4 提供电子, 且其表面丰富的活性位有利于 H_2O_2 的活化。反应体系在 300 W 氙灯照射下, 90 min 可降解 92% 的四环素, 第五次连续实验去除效率依然可达 82.5%,

该催化剂在 3 ~ 11 的 pH 范围内对四环素都有很好的降解效果。Hou 等^[17]将纳米零价铁(nZVI)负载到金属有机骨架 MIL-101(Cr) 中制备了 nZVI/MIL-101(Cr) 复合材料, nZVI/MIL-101(Cr) 有巨大的比表面积, 对四环素最大吸附量为 $625.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, MIL-101(Cr) 的强大吸附性可以有效“捕获”四环素, 而 nZVI 作为活性位点活化 H_2O_2 产生活性自由基对四环素进行“破坏”, MOFs 和 nZVI 的结合对四环素产生了强烈的“捕获和破坏”效应, 最终四环素去除效率可达 96%。研究表明 nZVI/MIL101(Cr) 具有稳定的类 Fenton 反应活性和较少的铁浸出, 120 min 铁浸出量为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 次循环对四环素的去除率均在 90% 以上。

2.1.3 离子掺杂型异相类 Fenton 催化剂

离子掺杂也是一种提高催化剂性能的有效方法, 若掺杂金属电对的氧化还原电位小于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对($E^\ominus=1.776 \text{ V}$)时, 这些金属离子能够直接作为活性位点催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$; 而氧化还原电

位小于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对 ($E^\ominus=0.770\text{ V}$) 的金属离子, 可还原 Fe^{3+} 进而促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环, 同时掺杂的金属离子对也能分解 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 。此外, 通过离子的掺杂还能起到增大催化剂比表面积、减小半导体带隙的作用。

Du 等^[18] 采用简单的溶剂热法制备了 Fe/Si 共掺杂的 TiO_2 , 催化剂用量为 0.3 g , H_2O_2 为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 降解质量分数为 6×10^{-6} 的甲硝唑, 在 pH 为 7.0 , 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 220 W 氙气灯照射的条件下, 50 min 降解效率可达到 93% , 比未掺杂的 TiO_2 降解效果好得多。Fe 和 Si 的掺杂使 TiO_2 的带隙变窄, 促进了光生电子从 TiO_2 到 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 的转移, 还增加了催化剂的比表面积。Hu 等^[19] 通过水热法制得 W/Mo 氧化物 (WMoO_x) 超薄纳米线催化剂用于降解四环素, 在催化剂用量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 用量为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 四环素浓度为 $400\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 4.0 , 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 60 min 可除去 91.75% 的四环素。其中电子可以被掺杂的 Mo 所捕获, 而不是在晶格上离域, 这有利于电子在氧化还原过程中转移到吸附

物中。Nguyen 等^[20] 通过一锅溶剂热法制备了掺杂锌的 Fe_3O_4 空心亚微球 (图 2), 并用于在室温和可见光下降解头孢氨苄, 经过 180 min 后约 90% 的头孢氨苄被降解, TOC 去除率为 62% , 且经过十次连续循环的降解效率也没有明显变化, 而未掺杂的纯 Fe_3O_4 催化剂在相同条件下对头孢氨苄的降解效率仅有 18% 。这是由于 Zn 的掺杂加速了 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 和 H_2O_2 之间的电子转移过程, 导致 H_2O_2 的高分解率, 从而产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ 。Sharma 等^[21] 合成了掺杂稀土金属 (Ce^{3+} 和 La^{3+}) 的 CoFe_2O_4 , 并探究了稀土金属掺杂对其催化活性的影响。研究表明, 与未掺杂的 CoFe_2O_4 相比, 稀土金属掺杂的 CoFe_2O_4 的光 Fenton 活性显著增强, 这是由于 Ce^{3+} 和 La^{3+} 占据了八面体位, 而且稀土金属的掺杂减小了带隙并增大了催化剂的比表面积。Vinosha 等^[22] 通过共沉淀法合成了 Zn 取代的 NiFe_2O_4 纳米晶体, 随着 Zn 掺杂量的增加, 合成的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粒径逐渐减小、比表面积逐渐增大, 使得光催化活性得到提升。

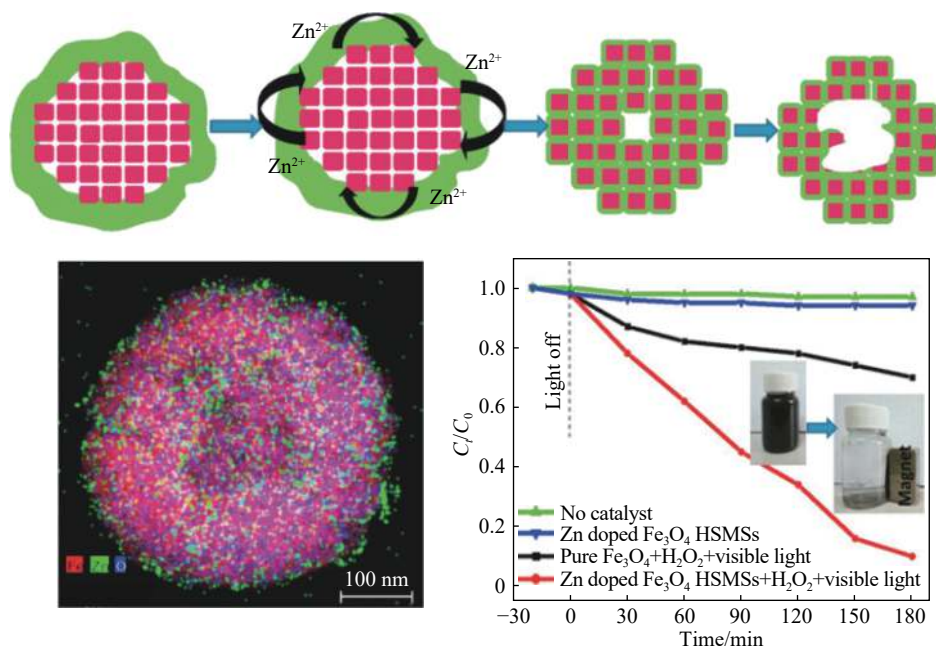


图 2 Zn 掺杂 Fe_3O_4 空心亚微球介晶形成过程示意图及不同条件下对头孢氨苄的降解(插图为外加磁场下回收催化剂)^[20]

Fig.2 Schematic of the formation process for Zn-doped Fe_3O_4 hollow submicrosphere mesocrystals and degradation of cephalexin under different conditions (illustration shows the recovery of the catalyst under an external magnetic field)^[20]

掺杂与复合型异相类 Fenton 催化剂降解水中抗生素的研究实例如表 1 所示。

2.2 添加外场辅助

将光、电、超声和微波等外场引入异相类 Fenton 体系中来增强异相类 Fenton 反应的研究已引起了广泛关注, 各种外场辅助的优势如表 2 所示, 以此开发了异相光 Fenton、异相电 Fenton、异相微波和

异相超声 Fenton 等工艺。

2.2.1 光辅助

光辅助可利用光提供的能量将三价铁络合物 (酸性条件下三价铁存在形式为 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) 还原为亚铁并产生 $\cdot\text{OH}$ (式 8), 而且 H_2O_2 的直接光解还能产生部分 $\cdot\text{OH}$ 促进 Fenton 反应进行 (式 9)。一些具有光催化活性的半导体材料在光照下还会产

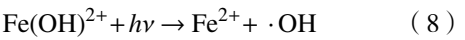
表 1 掺杂与复合型异相类 Fenton 催化剂降解水中抗生素研究实例

Table 1 Study of degradation of antibiotics in water with doped and composite heterogeneous Fenton-like catalysts				
Catalyst	Antibiotic	Reaction condition	Degradation effect	Reusability
Fe/Si codoped TiO ₂ ^[18]	Metronidazole 0.0006%	0.3 g catalyst, 10 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 220 W Xenon lamp, pH 7.0, 25 °C	93%/50 min	Fifth cycles / 80%
WMO-x ^[19]	Tetracycline 400 μmol·L ⁻¹	0.8 g·L ⁻¹ catalyst, 20 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH 4.0, 25 °C	91.75%/60 min	Fifth cycles/ 89.9%
Zn-doped Fe ₃ O ₄ ^[20]	Cephalexin 10 mg·L ⁻¹	0.10 g catalyst, 0.1 mL H ₂ O ₂ , 350 W Xenon lamp	90%/180 min, 72.3% TOC/180 min	
α-Fe ₂ O ₃ @g-C ₃ N ₄ ^[10]	Tetracycline 40 mg·L ⁻¹	0.5 g·L ⁻¹ catalyst, 10 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 100 W LED lamp, pH 5.5, 25 °C	92%/60 min	Fifth cycles/ 80%
FeCu@C ^[48]	Sulfamethazine 20 mg·L ⁻¹	0.25 g·L ⁻¹ catalyst, 1.5 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH 3.0, 25 °C	100% /90 min, 72.3% TOC/240 min	Third cycle/ 90.1%
TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ ^[9]	Tetracycline 50 mg·L ⁻¹	0.3 g·L ⁻¹ catalyst, 10 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 10 W UVC lamp, 23 ± 1 °C, pH 7.0	98%/60 min, 64.2% TOC/120 min	Fifth cycles/ 90%
rGO-APTMS-FMBO ^[49]	Sulfamethoxazole 0.039 mmol·L ⁻¹	0.2 g·L ⁻¹ catalyst, 2.4 mmol·L ⁻¹ CaO ₂ , pH 7.0, 22 ± 2 °C	95.4% /120 min	Fifth cycles/ 75.6%
Zn-Fe-CNTs ^[50]	Sulfamethoxazole 25 mg·L ⁻¹	0.6 g·L ⁻¹ catalyst, 400 mL·min ⁻¹ O ₂ , pH 1.5, 25 °C	100%/10 min, 51.3% TOC/10 min	
NiFe ₂ O ₄ -MWCNT ^[12]	Sulfamethoxazole 5 mg·L ⁻¹	0.025 g·L ⁻¹ catalyst, 1 μL·mL ⁻¹ H ₂ O ₂ , 100 W Mercury lamp, 25 °C	100%/120 min, 68% TOC/120 min	Fifth cycles/ 80%
C@FONC ^[13]	Tetracycline 0.015%	0.5 g·L ⁻¹ catalyst, 5.0 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH 3.0	97.9%/180 min, 52.7% TOC/180 min	Ninth cycles/ 85.8%
ZIF-8/MnFe ₂ O ₄ ^[16]	Tetracycline 20 mg·L ⁻¹	0.3 g·L ⁻¹ catalyst, 50 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 300 W Xenon lamp	92%/90 min	Fifth cycle/ 82.5%
nZVI/MIL-101(Cr) ^[17]	Tetracycline 200 mg·L ⁻¹	0.20 g·L ⁻¹ catalyst, 50 mmol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 25 °C	93%/120 min	Fifth cycle/ 87.34%

表 2 外场辅助的类型及其优势

Table 2 Types and advantages of outfield assistance	
Types	Mechanism and advantages
Light assisted ^[23-26]	1) Photolysis of hydrogen peroxide increases the production of hydroxyl radicals; 2) Rapid regeneration of ferrous ion from iron complex under illumination; 3) Semiconductor materials produce photogenerated electron / hole pairs under illumination
Electrical assisted ^[27-28]	1) Hydrogen peroxide generated <i>in situ</i> by electrolysis; 2) Regeneration of ferrous ion by cathodic reduction; 3) Suitable for wide pH range
Ultrasound assisted ^[31-32]	1) More hydroxyl radicals are produced in solution by acoustic cavitation; 2) Promote the regeneration of ferrous ions; 3) Production of hydroxyl radical and hydrogen peroxide by ultrasonic radiation; 4) Improve interfacial mass transfer
Microwave assisted ^[29-30]	1) Generate a large number of “hot spots” to accelerate the reduction of iron ions to ferrous ions; 2) Promote the decomposition of hydrogen peroxide to generate active free radicals; 3) Improve interfacial mass transfer

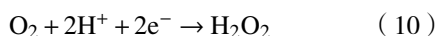
生电子-空穴对,促进了·OH 的生成且加快了 Fe³⁺/Fe²⁺ 的循环^[23]. Li 等^[24] 在模拟太阳光照射下,探究了二茂铁对磺胺甲恶唑的降解效果,结果表明,与黑暗条件相比,在模拟太阳光下二茂铁对磺胺甲恶唑的降解效果可显著提升. Xue 等^[25] 通过水热法制备了 BiFeO₃ 用于光 Fenton 降解四环素,在 500 W 氙气灯照射下,四环素在 60 min 内即可被降解. Zhu 等^[26] 制备了多面体 Fe₃O₄ 纳米粒子用于紫外光辅助的异相 Fenton 降解四环素,在 10 W UVC 灯, 0.3 g·L⁻¹ 催化剂用量, 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 用量, pH 值为 7.0 的条件下, 90 min 四环素(50 mg·L⁻¹)的降解效率为 98%, 120 min 后 TOC 去除率达到 56.5%.



2.2.2 电场辅助

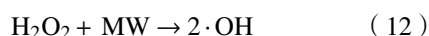
在电 Fenton 过程中 H₂O₂ 可通过电化学还原阴极上的 O₂ 原位生成(式(10)),从而避免了 H₂O₂ 的运输和储存,再通过阴极还原三价铁生成亚铁离子(式(11))与 H₂O₂ 发生 Fenton 反应. Rahmatinia^[27] 研究了纳米 Fe₃O₄ 的异相电 Fenton 工艺从水溶液中去除甲硝唑,在 200 mA 的外加电流作用下, 30 min 降解效率可达 92.26%,且第七次运行的降解效率仍能达到 81.6%. Özcan 等^[28] 研究了 Fe₂O₃ 改性高岭土(Fe₂O₃-KLN)对依诺沙星的异相电 Fenton 降

解, 在 300 mA 的外加电流下, 0.3 g 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-KLN}$ 完全降解 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 依诺沙星仅需 15 min, 处理 420 min 后, TOC 去除率为 98%.



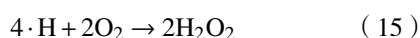
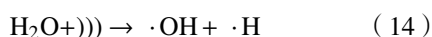
2.2.3 微波辅助

微波辐射会在催化剂表面产生大量“热点”, 促进催化剂表面电子转移, 加速 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\equiv\text{Fe}^{2+}$, 而且微波会促使 H_2O_2 自分解产生羟基自由基(式(12)). 此外, 微波使反应物分子剧烈运动, 增强了化学反应^[29]. Qi 等^[30] 制备了松针状 CuCo_2O_4 纳米催化剂在微波辅助下降解美他环素, 最佳反应条件为 10 mg 催化剂、500 μL H_2O_2 、400 W 微波功率和 90 $^\circ\text{C}$ 的温度, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 美他环素在 4 min 内即可被完全降解, 且 5 个循环后降解效率保持在 86.4%.



2.2.4 超声波辅助

超声波会导致声空化, 空化气泡破裂时会释放大能量, 有利于产生高活性物质, 如促进 H_2O_2 和 H_2O 自分解产生羟基自由基(式(13)~(14)), 式中“)))”表示超声波, 原位生成 H_2O_2 (式(15)), 而且超声引入还可改善界面传质, 使氧化自由基与处理对象充分接触, 促进 $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ 循环, 加快反应速率. Hou 等^[31] 利用超声辅助的磁铁矿作为异相类 Fenton 催化剂去降解四环素, 超声功率为 80 W, Fe_3O_4 用量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 用量为 $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 3.7, 温度为 22 $^\circ\text{C}$, 60 min 可将 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四环素降解 93.6%, TOC 去除率为 31.8%. Ma 等^[32] 在超声辅助下以纳米零价铜(nZVC)活化 H_2O_2 降解诺氟沙星 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), nZVC 用量为 $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25 ± 2 $^\circ\text{C}$, 超声功率为 240 W, 频率为 20 kHz, 处理 30 min 后去除率可达 91.5%, TOC 去除率为 31.8%, 而未引入超声辅助的 nZVC/ H_2O_2 体系对诺氟沙星的去除率仅为 46.68%.



大量研究表明, 外场的引入对异相类 Fenton 工艺催化效果的提升作用显著, 但添加外场的同时也增加了操作成本, 这可能会限制其大规模应用. 与其他外场辅助手段相比, 利用太阳光的光 Fenton 类型操作简单、经济环保, 能更充分地利用太

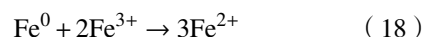
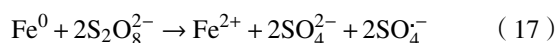
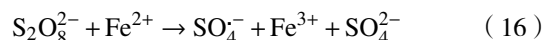
阳能促进催化氧化反应, 具有更广阔的应用前景.

2.3 新型催化体系的选择

2.3.1 过硫酸盐作为 Fenton 反应的氧化剂

由于过氧化氢不稳定, 难以储存, 而且反应时往往用量较大, 目前, 越来越多的研究者选择用过硫酸盐(PS , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)替代过氧化氢作为 Fenton 反应的氧化剂, 过硫酸盐作为氧化剂主要是靠硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)来进行反应, 与羟基自由基($E^\ominus=1.7\sim 2.8 \text{ V}$)相比, 硫酸根自由基具有更高的氧化电势($E^\ominus=2.5\sim 3.1 \text{ V}$), 它的半衰期(30~40 μs)远大于羟基自由基(<1 μs), 可以在复杂多变的环境中获得更持久的存留时间, 而且可以在 2~8 的宽 pH 范围内与有机化合物有效反应^[51]. 过硫酸盐被亚铁离子活化生成硫酸根自由基的反应如式(16)所示.

Ding 等^[33] 研究了用磁铁矿纳米粒子活化过硫酸钾来降解诺氟沙星, 催化剂用量为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 过硫酸盐用量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 诺氟沙星用量为 $15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 4.0, 温度为 20 ± 1 $^\circ\text{C}$, 60 min 降解率可达 96.4%, 30 min 的 TOC 去除率约为 83%; 此外, 磁铁矿/过硫酸盐体系在 pH 为 6.4 时对诺氟沙星的降解率依然可达 89.3%. Pulicharla 等^[34] 利用零价铁活化过硫酸钠降解金霉素, 零价铁用量为 $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 过硫酸盐浓度为 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 金霉素浓度为 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 3.0, 温度为 20 $^\circ\text{C}$ 时, 2 h 的降解效率为 94%, 而且在宽 pH 范围内都具有较好的降解效果, pH 为 10.0 时仍有 78% 的降解率. 零价铁活化过硫酸盐产生硫酸根自由基的反应如式(17)所示, 而生成的 Fe^{2+} 又通过式(16)获得硫酸根自由基和 Fe^{3+} , Fe^0 再将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (式(18))^[52].



除了过硫酸盐外, 过氧单硫酸盐(PMS , HSO_5^-)也能被活化生成硫酸根自由基(式(19)), 近年来活化过氧单硫酸盐处理水中有机污染物的研究也备受关注, 将其作为异相类 Fenton 体系的氧化剂应用于水中抗生素的降解具有很好的效果.



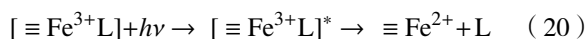
Wang 等^[35] 以过氧单硫酸盐为氧化剂, 在模拟太阳光照射下, 成功地实现了介孔 $\text{MnO}@ \text{MnOx}$ 微球对抗生素左氧氟沙星的高效快速降解, $\text{MnO}@ \text{MnOx}$ 催化剂在辐照 30 min 后, 左氧氟沙星的降解率和矿化率分别达到 98.1% 和 81.4%. Liu 等^[53] 合成了 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 用于活化过氧单硫酸盐降解左氧氟

沙星, 在 60 min 内左氧氟沙星的降解率为 86.5%。同时, 还活化了过硫酸盐、过氧化氢进行对照实验, 结果表明 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{PMS}$ 体系对左氧氟沙星的去除效果最好。

作为硫酸根自由基的两个主要来源, PS 和 PMS 具有成本低, 水溶性高和对环境友好的优势, 而且它们是相对稳定的固体, 易于大规模存储和运输, 这使得它们优于液体的 H_2O_2 ^[54]。因此, 基于硫酸根自由基的过硫酸盐和过氧单硫酸盐可以作为 Fenton 氧化中过氧化氢的良好替代品。

2.3.2 添加螯合剂

研究表明一些螯合剂的加入可以改善金属氧化物的光催化性能。常用的有机金属离子螯合剂如草酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸及其盐; 无机金属离子螯合剂如多磷酸盐等。这些螯合剂会与催化剂表面的 $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 形成配合物 $[\equiv\text{Fe}^{3+}\text{L}]$, 在光照作用下配体中电子转移到催化剂表面的 $\equiv\text{Fe}^{3+}$, 进而促进 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 的生成(式(20)), 加快异相 Fenton 反应速率。



Huang 等^[36]研究了 Fe_3O_4 /草酸盐异相光化学体系($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{O}_x$)对诺氟沙星的降解, 其反应机理如图 3 所示($\text{Fe}_{\text{tet}}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_{\text{oct}}^{2+/3+}$ 分别表示四面体位及八面体位的铁物种), 在 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe_3O_4 , $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸盐, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 诺氟沙星, 9 W 紫外灯, pH 为 3.0, 温度为 30°C 的最佳反应条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{O}_x$ 体系可以快速降解诺氟沙星分子。Wang 等^[37]制备了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 并与草酸组合构建了针铁矿-草酸体系在紫外光照射下降解磺胺嘧啶, 在 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\alpha\text{-FeOOH}$, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺嘧啶, $4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸, 8 W UV 灯, pH 为 3.5, 温度为 30°C 的最佳条件下, 40 min 对磺胺嘧啶的去除率为 97%。

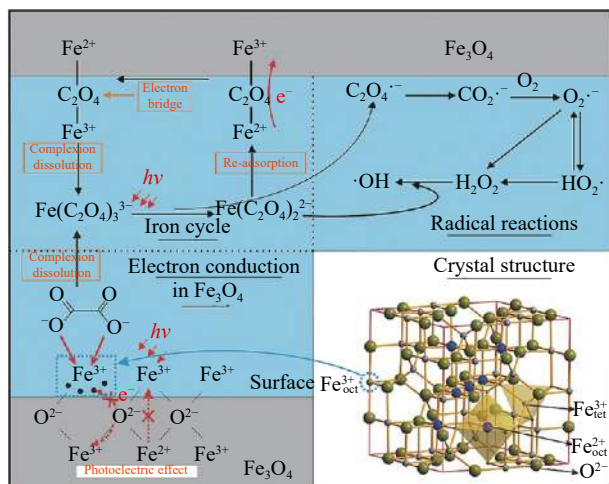


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{O}_x$ 体系的反应机理^[36]

Fig.3 Reaction mechanism of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{O}_x$ system^[36]

另外, Pan 等^[38]探究了乙二胺四乙酸(EDTA)、草酸盐和磷酸盐对零价铁活化 O_2 去除磺胺二甲嘧啶的影响, 无螯合剂加入的 Fe^0/O_2 体系在零价铁用量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 4.0, 磺胺二甲嘧啶浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 360 min 仅有 10.5% 的磺胺二甲嘧啶被去除, 而加入 $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 的反应体系($\text{Fe}^0/\text{EDTA}/\text{O}_2$) 在相同条件下 60 min 对磺胺二甲嘧啶的去除率为 70.3%, 加入 $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸盐的反应体系($\text{Fe}^0/\text{Ox}/\text{O}_2$) 180 min 内对磺胺二甲嘧啶的去除率可达 85.2%, 加入 $16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 的反应体系($\text{Fe}^0/\text{磷酸盐}/\text{O}_2$) 360 min 磺胺二甲嘧啶去除率为 77.8%。研究表明螯合剂的加入显著增强了磺胺二甲嘧啶的去除率, 这是由于螯合剂的存在抑制了 Fe^0 表面氧化铁的形成, 并促进了铁离子从固体中释放。此外, 螯合剂还增强了 O_2 的活化性能, 促进了更多的 H_2O_2 和活性氧自由基的产生, 从而提高了磺胺二甲嘧啶的去除率。

3 以矿物与固废原料制备异相类 Fenton 催化剂

目前的催化剂大多使用纯试剂合成, 试剂的成本是必须考虑的一大问题, 为了减少催化剂生产成本, 以矿物原料或废弃物原料制备异相类 Fenton 催化剂值得关注, 与纯试剂合成的催化剂相比, 矿物原料或废弃物原料合成的催化剂大大减少了试剂的消耗, 而且在资源日渐减少、环境问题日益突出的当下, 对矿物和废弃物的综合利用也显得尤为重要。

3.1 矿物直接用作异相类 Fenton 催化剂

Wu 等^[55]将黄铁矿作为异相类 Fenton 催化剂用于降解氯霉素, 在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低 H_2O_2 浓度下, $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 黄铁矿在初始 pH 值为 3.0、反应温度为 25°C 的最佳反应条件下, 可将氯霉素 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 60 min 内几乎完全去除。Munoz 等^[56]探究了以磁铁矿作为异相类 Fenton 催化剂降解磺胺甲恶唑的能力, 结果表明, 在催化剂用量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 投加量为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 25°C 、pH 为 5.0 的条件下, 不到 240 min 的时间内 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲恶唑被完全去除, 矿化率大于 50%, 铁浸出低于 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且三次连续运行对磺胺甲恶唑的氧化速率几乎保持不变。Sun 等^[57]将天然菱铁矿经过粉碎、研磨和筛分后用于降解磺胺嘧啶钠, 在 pH 为 3.0, 温度约为 25°C 的条件下, 60 min 磺胺嘧啶钠的降解率可达 99%, 且四个循环反应效率基本不变。Kamagate 等^[58]用含有针铁矿和赤铁矿矿相的

非洲红土去降解氟甲喹, 在 pH 为 3.0、反应温度为 20 ± 2 °C、24 W UVA 灯照射的条件下, 420 min 氟甲喹降解效率为 $94 \pm 2\%$, TOC 去除率为 $72 \pm 4\%$ 。Ayala-Durán 等^[59]研究了铁矿渣(含有质量分数为 25% 的 Fe_2O_3 和质量分数为 8% 的 CeO_2)作为异相类 Fenton 催化剂对磺胺噻唑的降解效果, 浓铁矿渣质量浓度为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 2.5, 在两个 15 W 黑光灯照射下, 30 min 后磺胺噻唑($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)低于检测极限, 在相同条件下还研究了对磺胺二甲嘧啶的降解, 45 min 可将其降解至低于检测极限。

3.2 以矿物与废弃物为原料制备尖晶石铁氧体作为异相类 Fenton 催化剂

以矿物与废弃物为原料制备尖晶石铁氧体作为异相类 Fenton 催化剂的研究值得我们注意。尖晶石铁氧体具有尖晶石型结构, 其化学性能非常稳定。它是一种优良的软磁材料^[60], 这使得其很容易通过外加磁场进行回收。此外, 尖晶石铁氧体还是一种窄带隙的半导体材料, 因此可以作为一种光催化剂降解有机物。尖晶石铁氧体的稳定性、磁性和光催化活性为其作为光辅助、稳定可回收的异相类 Fenton 催化剂创造了条件^[23, 61-65]。在前面的研究实例中我们也列举了许多尖晶石铁氧体处理水中抗生素的例子, 可以看出尖晶石铁氧体是一种优良的异相类 Fenton 催化剂。从矿物或废弃物中制备尖晶石铁氧体并将其用于降解污染物不仅能节约成本, 而且能综合利用矿物中的金属元素, 具有节约资源和保护环境的双重意义。

Magnago 等^[66]从废旧镍氢电池中成功合成了 NiFe_2O_4 , 研究表明合成的镍铁氧体是一种有效的异相光 Fenton 催化剂, 在 pH 为 5.8、太阳光照射下, 180 min 对质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝脱色效率可达 99.23%。Cao 等^[67]通过煅烧电镀污泥制备了 ZnFe_2O_4 , 研究表明在固体用量为 0.5 g, H_2O_2 浓度为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 3.0、75 W 汞灯照射的条件下, 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝在 120 min 内脱色效率为 88.27%。此外, Li 等^[68]采用微波水热法从富金属的工业废水中也成功制备了 Cr 和 Mn 掺杂的 ZnFe_2O_4 纳米球, 在 pH 值为 6.0、催化剂用量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 用量为 0.1 mol 的条件下、180 min 内 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红脱色效率为 94.6%, 且第三次运行时仍可保留 75.5% 的脱色效率。Han 等^[69]以硫化镍精矿为原料采用酸浸-共沉淀-煅烧法合成金属共掺杂的镍铁氧体 (Ni, Mg, Cu) Fe_2O_4 , 所制备的 (Ni, Mg, Cu) Fe_2O_4 在可见

光/(Ni, Mg, Cu) Fe_2O_4 /草酸体系中对罗丹明 B(RhB) 的降解表现出良好的催化活性, 在最佳反应条件下, 催化剂在 90 min 内的降解率和 TOC 去除率分别高达 97.2% 和 85.6%。这些研究都证明了从矿物或废弃物中制备尖晶石铁氧体的可行性, 但都是针对染料废水的降解, 从矿物与废弃物原料中制备尖晶石铁氧体作为异相类 Fenton 催化剂用于降解废水中抗生素的研究目前还鲜有报道。

本课题组采用常压酸浸法从腐泥土型红土镍矿中提取了金属元素, 再通过水热-煅烧法合成了 (Mg,Ni)(Fe,Al) $_2\text{O}_4$ 作为异相类 Fenton 催化剂, $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂在 H_2O_2 用量为 $98.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 6.5、温度为 45 °C 的最佳反应条件下, 120 min 对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液降解效率达到 96.2%, 且对另外几种典型有机染料分子如亚甲基蓝($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、甲基橙($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、孔雀绿($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)等在 30 ~ 180 min 内降解效率都超过 95%, 证明以腐泥土为原料合成的金属掺杂铁酸镁是一种高效稳定的热辅助异相类 Fenton 催化剂, 可用于有机染料的脱除(图 4)。除此之外, 还探究了对四环素分子($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的降解效果, 结果表明, 在最佳条件下 150 min 对四环素的降解效率可达 98.7%, 表明该催化剂有较强的适应性。

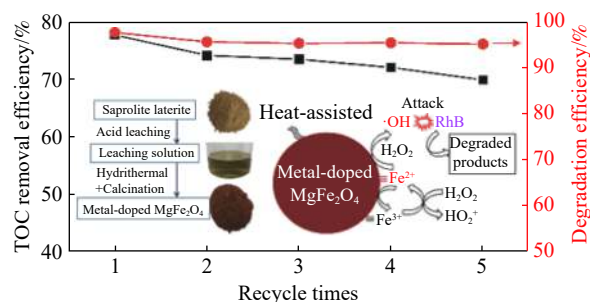


图 4 以腐泥土为原料合成金属掺杂铁酸镁的步骤及其异相类 Fenton 催化反应机理与降解情况示意图

Fig.4 Schematic of the process of synthesizing metal-doped magnesium ferrite synthesized from saprolite laterite and heterogeneous Fenton-like catalytic reaction mechanism and degradation

通过向腐泥土型红土镍矿的浸出液中添加了 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制得了 Cu^{2+} 掺杂的 (Mg,Cu,Ni)(Fe,Al) $_2\text{O}_4$, 研究结果表明, 调节 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的添加量约为 0.68 g 时, Cu^{2+} 可以完全进入尖晶石铁氧体晶格中并主要占据八面体位, 提高煅烧温度到 900 °C 以上更有利于促进 Cu^{2+} 向尖晶石铁氧体结构中的固溶。对于 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加量为 0.68 g、温度为 900 °C 下的煅烧产物, 在 H_2O_2 用量为 $24.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 45 °C、pH 为 6.5 和 500 W 氙灯照射下, 120 min

对四环素有 97.7% 的降解效率。

此外, 通过向浸出液中添加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备了高铁含量的尖晶石铁氧体 $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ ^[70], 不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量的产物 SEM 图如图 5 所示, 当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量为 3.78 g 时, 制得的产物具有最大的比表面积和最大的八面体位 Fe^{3+} 占比. 还构建了 $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{light}$ 体系并用于降解四环素, 其最佳反应条件是催化剂用量为 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用量为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、四环素质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 模拟太阳光强度为 $180 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、

pH 为 6.5、温度为 25°C , 在此反应条件下, $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ /模拟太阳光体系 180 min 对四环素的降解效率为 95.1%. 另外我们还进一步验证了 $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{light}$ 体系的适用性, 各种有机物的降解情况如图 6 所示, 该体系在 90 ~ 180 min 的反应时间内对不同种类的有机染料和四环素分子的降解效果都超过了 90%, 证明 $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{light}$ 是一种适应性强、催化效果优良的异相类 Fenton 催化反应体系.

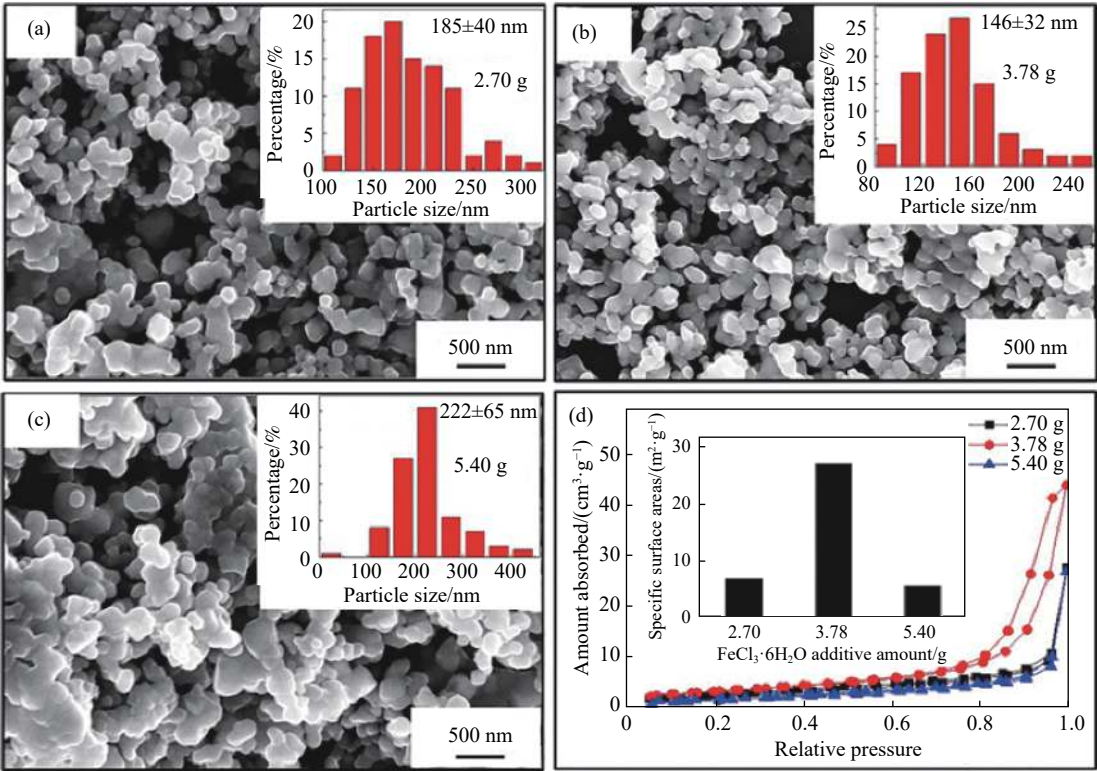


图 5 (a~c)不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量制备产物的 SEM 图(插图为粒径分布图)和(d)不同产物的 N_2 吸附-脱附等温线和 BET 比表面积图^[70]
Fig.5 (a~c) SEM images of products prepared with different $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ additions (insets are particle size distribution diagrams) and (d) N_2 adsorption-desorption isotherms and BET-specific surface area diagrams of different products^[70]

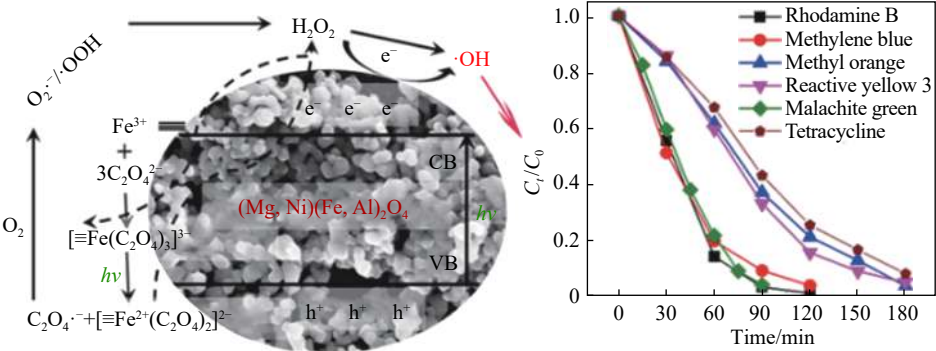


图 6 $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{light}$ 体系产生羟基自由基示意图及其对不同有机染料和四环素的降解曲线
Fig.6 Schematic of hydroxyl radical production in $\text{HF}-(\text{Mg}, \text{Ni})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{light}$ system and its degradation curve for different organic dyes and tetracycline

尖晶石铁氧体由于其优异的性能作为异相类 Fenton 催化剂, 而用于降解有机物已得到了广泛的关注, 根据尖晶石铁氧体的化学式及其化学成分可知, 只要原料中铁与其他金属元素的化学计量比为 2 : 1 即满足合成的条件, 因此尖晶石铁氧体易于制备。虽然根据文献调研显示尖晶石铁氧体作为异相类 Fenton 催化剂的降解过程所需时间可能相对较长, 但其易于制备、结构稳定, 具有良好的软磁性能的同时其催化活性也令人较为满意, 因此尖晶石铁氧体作为稳定可回收的异相类 Fenton 催化剂具有明显优势。然而目前的研究中多将其用于染料废水、酚类废水的处理, 将其用于降解废水中抗生素的研究还较少, 因此尖晶石铁氧体降解抗生素的研究, 特别是以矿物或废弃物原料制备的尖晶石铁氧体作为异相类 Fenton 催化剂来处理废水中抗生素值得进一步研究。

4 总结与展望

抗生素废水由于成分复杂、结构稳定、化学需氧量值高、抗生物降解性强等特点成为了水处理邻域中的重点和难点, 异相类 Fenton 氧化技术作为一种高级氧化工艺具有较低的金属析出、pH 适应范围广且催化剂可回收的优点, 在近些年得到了快速发展, 将其运用于抗生素废水的降解也取得了理想效果, 制备更稳定、催化活性更好、pH 适应范围宽的异相类 Fenton 催化剂是研究者们一直以来不懈努力的方向。在此, 针对异相类 Fenton 催化剂降解抗生素的研究中存在的问题及今后的发展方向进行展望:

(1) 大量研究表明, 通过金属离子掺杂或是材料复合的方式来进行化学成分调控能够有效提高异相类 Fenton 催化剂的催化性能, 今后可进一步探究除单种金属离子外, 多金属离子共掺杂对催化剂催化性能的影响; 另外, 新型复合材料的筛选和制备, 以及不同材料之间协同作用机制的探讨, 都将为高效异相类 Fenton 催化剂的获得提供借鉴。

(2) 以天然矿物和废弃物作为原料制备异相类 Fenton 催化剂可以实现其高值化利用, 相比于纯试剂合成的催化剂具有更高的经济价值, 从环境和经济的角度来看, 此类研究具有重大的科学意义。尖晶石铁氧体具有光反应活性, 且易于回收, 化学稳定性高, 是一种优秀的异相类 Fenton 催化剂, 因此以矿物和废弃物制备尖晶石铁氧体作为异相类 Fenton 催化剂的研究很有发展潜力。但目前将其用来降解抗生素的研究尚少, 今后可聚

焦于此方面的研究。

(3) 硫酸根自由基与羟基自由基相比具有更高的氧化电势、更长的半衰期与更宽的 pH 作用范围, 而且基于硫酸根自由基的过硫酸盐与过氧单硫酸盐具有成本低、易于大规模存储和运输的优势, 是过氧化氢的良好替代品。而添加金属离子螯合剂可改善金属氧化物的光催化性能, 促进铁离子的释放, 从而提高催化氧化性能。因此以过硫酸盐及过氧单硫酸盐或是添加螯合剂来构建新型催化体系正成为异相类 Fenton 催化氧化研究的新选择。

(4) 通过外场辅助, 如紫外光、超声波、微波、电场的加入可有效提高催化降解效果, 但引入外场同时也增加了经济成本, 而直接利用太阳光是一种经济且环保的方法, 因此可对太阳光辅助的异相类 Fenton 氧化技术进行更多关注。此外, 研究表明在多种外场协同作用下可大大提高反应效率与降解效果, 如声光辅助与光电辅助协同等。探究同时引入多种外场时的协同作用, 并在经济成本与降解效率中找到平衡点也可作为今后研究的切入点。

(5) 目前研究中大多使用单种抗生素进行降解, 而现实污水中的成分往往比较复杂, 可进一步研究多种抗生素共存环境下的降解效果来模拟真实条件下污水的复杂情况, 探究各种抗生素分子之间的相互作用, 或是直接使用现实污水进行试验以证明催化剂的真实应用效果。

(6) 在许多研究中对抗生素能达到很高的去除率但矿化率却不高, 而且降解过程的中间产物还可能具有高毒性, 因此今后的研究中应注重提高抗生素的矿化率, 可以考虑通过与其他工艺联用来实现抗生素的完全矿化。

参 考 文 献

- [1] Calvete M J F, Piccirillo G, Vinagreiro C S, et al. Hybrid materials for heterogeneous photocatalytic degradation of antibiotics. *Coord Chem Rev*, 2019, 395: 63
- [2] Brown E D, Wright G D. Antibacterial drug discovery in the resistance era. *Nature*, 2016, 529(7586): 336
- [3] Gensollen T, Iyer S S, Kasper D L, et al. Antibiotic use and its consequences for the normal microbiome. *Science*, 2016, 352(6285): 539
- [4] Aydin S, Ince B, Ince O. Assessment of anaerobic bacterial diversity and its effects on anaerobic system stability and the occurrence of antibiotic resistance genes. *Bioresour Technol*, 2016, 207: 332

- [5] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. *Scie Total Environ*, 2015, 532: 112
- [6] Leng L J, Wei L, Xiong Q, et al. Use of microalgae based technology for the removal of antibiotics from wastewater: a review. *Chemosphere*, 2020, 238: 124680
- [7] Cuerda-Correa E M, Alexandre-Franco M F, Fernández-González C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water: an overview. *Water*, 2020, 12(1): 102
- [8] Wang J L, Xu L J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2012, 42(3): 251
- [9] Yu X D, Lin X C, Feng W, et al. Effective removal of tetracycline by using bio-templated synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ heterojunctions as a UV-Fenton catalyst. *Catal Lett*, 2019, 149(2): 552
- [10] Guo T, Wang K, Zhang G K, et al. A novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst: synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance. *Appl Surf Sci*, 2019, 469: 331
- [11] Qin Y X, Li G Y, Gao Y P, et al. Persistent free radicals in carbon-based materials on transformation of refractory organic contaminants (ROCs) in water: a critical review. *Water Res*, 2018, 137: 130
- [12] Nawaz M, Shahzad A, Tahir K, et al. Photo-Fenton reaction for the degradation of sulfamethoxazole using a multi-walled carbon nanotube- NiFe_2O_4 composite. *Chem Eng J*, 2020, 382: 123053
- [13] Zhou J H, Ma F, Guo H J, et al. Activate hydrogen peroxide for efficient tetracycline degradation via a facile assembled carbon-based composite: synergism of powdered activated carbon and ferrous oxide nanocatalyst. *Appl Catal B Environ*, 2020, 269: 118784
- [14] Cheng M, Lai C, Liu Y, et al. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis. *Coord Chem Rev*, 2018, 368: 80
- [15] Zhu G W, Wang S, Yu Z C, et al. Application of Fe-MOFs in advanced oxidation processes. *Res Chem Intermed*, 2019, 45(7): 3777
- [16] Wang Z H, Lai C, Qin L, et al. ZIF-8-modified MnFe_2O_4 with high crystallinity and superior photo-Fenton catalytic activity by Zn-O-Fe structure for TC degradation. *Chem Eng J*, 2020, 392: 124851
- [17] Hou X H, Shi J D, Wang N N, et al. Removal of antibiotic tetracycline by metal-organic framework MIL-101(Cr) loaded nano zero-valent iron. *J Mol Liq*, 2020, 313: 113512
- [18] Du W, Xu Q, Jin D Q, et al. Visible-light-induced photo-Fenton process for the facile degradation of metronidazole by Fe/Si codoped TiO_2 . *RSC Adv*, 2018, 8(70): 40022
- [19] Hu Y, Chen K, Li Y L, et al. Morphology-tunable WMoO nanowire catalysts for the extremely efficient elimination of tetracycline: kinetics, mechanisms and intermediates. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1047
- [20] Nguyen X S, Zhang G K, Yang X F. Mesocrystalline Zn-doped Fe_3O_4 hollow submicrospheres: Formation mechanism and enhanced photo-Fenton catalytic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10): 8900
- [21] Sharma R, Bansal S, Singhal S. Augmenting the catalytic activity of CoFe_2O_4 by substituting rare earth cations into the spinel structure. *RSC Adv*, 2016, 6(75): 71676
- [22] Vinosha P A, Xavier B, Krishnan S, et al. Investigation on zinc substituted highly porous improved catalytic activity of NiFe_2O_4 nanocrystal by co-precipitation method. *Mater Res Bull*, 2018, 101: 190
- [23] Casbeer E, Sharma V K, Li X Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Sep Purif Technol*, 2012, 87: 1
- [24] Li Y J, Zhang B J, Liu X L, et al. Ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation mechanisms and pathways of antibiotics under simulated sunlight: a case study of sulfamethoxazole. *J Hazard Mater*, 2018, 353: 26
- [25] Xue Z H, Wang T, Chen B D, et al. Degradation of tetracycline with BiFeO_3 prepared by a simple hydrothermal method. *Materials*, 2015, 8(9): 6360
- [26] Zhu G P, Yu X D, Xie F, et al. Ultraviolet light assisted heterogeneous Fenton degradation of tetracycline based on polyhedral Fe_3O_4 nanoparticles with exposed high-energy {110} facets. *Appl Surf Sci*, 2019, 485: 496
- [27] Rahmatinia Z, Rahmatinia M. Removal of the metronidazole from aqueous solution by heterogeneous electro-Fenton process using nano- Fe_3O_4 . *Data Brief*, 2018, 19: 2139
- [28] Özcan A, Özcan A A, Demirci Y, et al. Preparation of Fe_2O_3 modified kaolin and application in heterogeneous electro-catalytic oxidation of enoxacin. *Appl Catal B Environ*, 2017, 200: 361
- [29] Zhu Y P, Zhu R L, Xi Y F, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. *Appl Catal B Environ*, 2019, 255: 117739
- [30] Qi Y, Mei Y Q, Li J Q, et al. Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation of metacycline using pine-needle-like CuCo_2O_4 nanocatalyst. *Chem Eng J*, 2019, 373: 1158
- [31] Hou L W, Wang L G, Royer S, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. *J Hazard Mater*, 2016, 302: 458
- [32] Ma X Y, Cheng Y Q, Ge Y J, et al. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin. *Ultrason Sonochem*, 2018, 40: 763
- [33] Ding D H, Liu C, Ji Y F, et al. Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway. *Chem Eng J*, 2017, 308: 330
- [34] Pulicharla R, Drouinaud R, Brar S K, et al. Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution. *Chemosphere*, 2018, 207: 543
- [35] Wang A Q, Chen Z, Zheng Z K, et al. Remarkably enhanced

- sulfate radical-based photo-Fenton-like degradation of levofloxacin using the reduced mesoporous MnO@MnOx microspheres. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122340
- [36] 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. *Water Res*, 2017, 119: 47
- [37] Wang Y, Liang J B, Liao X D, et al. Photodegradation of sulfadiazine by goethite-oxalate suspension under UV light irradiation. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(8): 3527
- [38] Pan Y W, Zhou M H, Wang Q, et al. EDTA, oxalate, and phosphate ions enhanced reactive oxygen species generation and sulfamethazine removal by zero-valent iron. *J Hazard Mater*, 2020, 391: 122210
- [39] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, 2003, 98(1-3): 33
- [40] Pliego G, Zazo J A, Garcia-Muñoz P, et al. Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: an overview. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2015, 45(24): 2611
- [41] Wang N N, Zheng T, Zhang G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J Environ Chem Eng*, 2016, 4(1): 762
- [42] Jain B, Singh A K, Kim H, et al. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environ Chem Lett*, 2018, 16(3): 947
- [43] Nidheesh P V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Adv*, 2015, 5(51): 40552
- [44] Munoz M, de Pedro Z M, Casas J A, et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. *Appl Catal B Environ*, 2015, 176-177: 249
- [45] Zha S X, Cheng Y, Gao Y, et al. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chem Eng J*, 2014, 255: 141
- [46] Gao J S, Wu S C, Han Y L, et al. 3D mesoporous CuFe_2O_4 as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 524: 409
- [47] Wang G, Zhao D Y, Kou F Y, et al. Removal of norfloxacin by surface Fenton system ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$): Kinetics, mechanism and degradation pathway. *Chem Eng J*, 2018, 351: 747
- [48] Tang J T, Wang J L. MOF-derived three-dimensional flower-like $\text{FeCu}@C$ composite as an efficient Fenton-like catalyst for sulfamethazine degradation. *Chem Eng J*, 2019, 375: 122007
- [49] Amina, Si X Y, Wu K, et al. Mechanistic insights into the reactive radicals-assisted degradation of sulfamethoxazole via calcium peroxide activation by manganese-incorporated iron oxide-graphene nanocomposite: Formation of radicals and degradation pathway. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123360
- [50] Liu Y, Fan Q, Wang J L. Zn-Fe-CNTs catalytic in situ generation of H_2O_2 for Fenton-like degradation of sulfamethoxazole. *J Hazard Mater*, 2018, 342: 166
- [51] Gao Y J, Champagne P, Blair D, et al. Activated persulfate by iron-based materials used for refractory organics degradation: a review. *Water Sci Technol*, 2020, 81(5): 853
- [52] Liang C J, Guo Y Y. Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8203
- [53] Liu Y, Guo H G, Zhang Y L, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin. *Chem Eng J*, 2018, 343: 128
- [54] Xiao S, Cheng M, Zhong H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123265
- [55] Wu D L, Liu Y X, Zhang Z Y, et al. Pyrite-enhanced degradation of chloramphenicol by low concentrations of H_2O_2 . *Water Sci Technol*, 2015, 72(2): 180
- [56] Munoz M, Conde J, de Pedro Z M, et al. Antibiotics abatement in synthetic and real aqueous matrices by H_2O_2 /natural magnetite. *Catal Today*, 2018, 313: 142
- [57] Sun F W, Liu H B, Wang H L, et al. A novel discovery of a heterogeneous Fenton-like system based on natural siderite: A wide range of pH values from 3 to 9. *Sci Total Environ*, 2020, 698: 134293
- [58] Kamagate M, Assadi A A, Kone T, et al. Use of laterite as a sustainable catalyst for removal of fluoroquinolone antibiotics from contaminated water. *Chemosphere*, 2018, 195: 847
- [59] Ayala-Durán S C, Hammer P, Nogueira R F P. Surface composition and catalytic activity of an iron mining residue for simultaneous degradation of sulfonamide antibiotics. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(2): 1710
- [60] Grössinger R, Duong G V, Sato-Turtelli R. The physics of magnetoelectric composites. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320(14): 1972
- [61] Sharma R, Kumar V, Bansal S, et al. Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process. *J Mol Catal A Chem*, 2015, 402: 53
- [62] Amiri M, Eskandari K, Salavati-Niasari M. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application. *Adv Colloid Interface Sci*, 2019, 271: 101982
- [63] Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Enzyme mimetic activities of spinel substituted nanoferrites (MFe_2O_4): a review of synthesis, mechanism and potential applications. *Mater Sci Eng C*, 2019, 99: 1424
- [64] Han X, Yan Z K, Chen T, et al. Phase transformation and catalytic performance of metal-doped MgFe_2O_4 prepared from saprolite laterite. *Chin J Eng*, 2019, 41(5): 600
- (韩星, 闫治开, 陈婷, 等. 从腐泥土型红土镍矿制备共掺杂 MgFe_2O_4 物相转化规律及催化性能. 工程科学学报, 2019, 41(5): 600)

- [65] Liu Y X, Chen T, Han X, et al. Copper doping effect on the preparation of efficient heterogeneous Fenton-like catalyst (Ni, Mg, Cu)Fe₂O₄ from nickel sulfide concentrate. *Chin J Eng*, <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.06.18.002> (刘雅贤, 陈婷, 韩星, 等. Cu掺杂对硫化镍精矿制备高效异相类Fenton催化剂(Ni, Mg, Cu)Fe₂O₄的影响. 工程科学学报, <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.06.18.002>)
- [66] Magnago L B, Rocha A K S, Pegoretti V C B, et al. NiFe₂O₄ synthesized from nickel recycled of spent Ni-MH batteries and their applications as a catalyst in a photo-Fenton process and as an electrochemical pseudocapacitor. *Ionics*, 2019, 25(5): 2361
- [67] Cao Z B, Zhang J, Zhou J Z, et al. Electroplating sludge derived zinc-ferrite catalyst for the efficient photo-Fenton degradation of dye. *J Environ Manage*, 2017, 193: 146
- [68] Li Y, Chen D, Fan S S, et al. Enhanced visible light assisted Fenton-like degradation of dye via metal-doped zinc ferrite nanosphere prepared from metal-rich industrial wastewater. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2019, 96: 185
- [69] Han X, Chen T, Liu Y X, et al. Novel efficient heterogeneous visible light assisted Fenton-like catalyst (Ni, Mg, Cu)Fe₂O₄ from nickel sulfide concentrate. *Mater Lett*, 2019, 253: 1
- [70] Han X, Liu S Y, Huo X T, et al. Facile and large-scale fabrication of (Mg, Ni)(Fe, Al)₂O₄ heterogeneous photo-Fenton-like catalyst from saprolite laterite ore for effective removal of organic contaminants. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122295