

非均相 Fenton 体系中无机助剂对亚甲基蓝脱色的影响

王倩 田森林* 存洁 詹树娇

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

摘要 直接使用有机过渡金属化合物二茂铁作为催化剂,研究了非均相 Fenton 反应中亚甲基蓝的降解,并考虑了实际排放的印染废水中存在的无机助剂,进一步分析了典型无机助剂 CuSO_4 、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2S 的存在对该非均相 Fenton 体系的影响,结果表明:直接使用二茂铁做催化剂反应 120 min 后,亚甲基蓝的剩余率为 0.6%,羟基自由基的表观生成率为 83.4%。 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2S 的加入会阻碍反应的进行,而 CuSO_4 的加入会促进反应的进行。

关键词 二茂铁 非均相 Fenton 亚甲基蓝 无机助剂

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)12-4315-06

Effect of inorganic additives on the removal of Methylene Blue in heterogeneous Fenton system

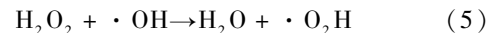
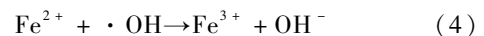
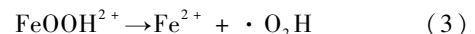
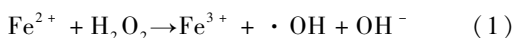
Wang Qian Tian Senlin Cun Jie Zhan Shujiao

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract The discoloration of Methylene Blue (MB) using a ferrocene/Fenton system was studied. A series of experiments were performed to analyze the effect of several typical inorganic additives, including CuSO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 and Na_2S . The results revealed that under the optical conditions, residual MB in solution of 0.6% could be achieved in 120 min, and the generation efficiency of hydroxyl radicals was 99.8%. $\cdot\text{OH}$ generated in solution were quenched by SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} and consumed by S^{2-} . Thus, addition of NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 and Na_2S resisted the degradation of MB. Because of the other Fenton-like system composed of Cu^{2+} and H_2O_2 could generate extra $\cdot\text{OH}$, addition of CuSO_4 accelerated the degradation of MB.

Key words ferrocene; heterogeneous-Fenton; Methylene Blue; inorganic additives

我国水污染问题严重,其中约 80% 的纺织废水来自于印染行业^[1]。印染废水组分复杂,常含有多种染料,色度深,毒性强,难降解,pH 波动大,且浓度大,水量大,是难处理的工业废水之一^[2]。目前用于印染废水处理的主要方法^[3]有物化法(沉降、絮凝、膜超滤、吸附)、生化法、化学法以及几种工艺相结合的处理方法^[2],但这些方法成本较高且易受到外界因素变化的影响,处理效果不理想。Fenton 试剂氧化法是一种高级氧化技术(AOP),可分为均相的 Fenton 反应和非均相的 Fenton 反应,传统的 Fenton 法是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 构成的, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下分解生成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[4],借助羟基自由基的强氧化性达到有效降解废水的目的,其反应过程如式(1)~(5)所示^[5,6]:



该法已经成功地应用于印染废水的氧化处理^[7-14],但反应后催化剂难以与反应介质分离,易流失和引起二次污染^[15]。而传统非均相 Fenton 法往往是将活性组分亚铁离子固定在合适的载体上制备固体催化剂^[16-18],其操作过程繁杂。二茂铁是一

基金项目:国家自然科学基金资助项目(2067008,21077048);浙江省有机污染过程与控制重点实验室开放基金项目;昆明理工大学分析测试基金(2010150)

收稿日期:2011-10-30; **修订日期:**2011-12-01

作者简介:王倩(1985~),女,博士研究生,主要从事污染控制化学研究工作。E-mail:drifting_leaf@126.com

* 通讯联系人,E-mail:tiansenlin@yahoo.com.cn

种有机过渡金属化合物,具有较好的化学稳定性,不溶于水,易于与反应介质分离,且具有氧化还原可逆的特性。但目前直接利用二茂铁作为催化剂的非均相 Fenton 试剂处理印染废水研究较少。

本文直接使用二茂铁作为非均相 Fenton 反应的催化剂,研究了该 Fenton 试剂催化氧化亚甲基蓝废水的过程,同时,选取 CuSO_4 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 为代表,考查了印染过程中使用的典型无助剂的存在对亚甲基蓝的去除及羟基自由基的表观生成率的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

雷磁 PHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);501A 型超级恒温器(上海实验仪器厂有限公司);岛津 2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);HJ-6 型多头磁力搅拌器(常州澳华仪器有限公司)。

H_2O_2 (30%, 云南杨林工业开发区汕滇药业有限公司),使用前先稀释然后用 KMnO_4 法进行标定;二茂铁(AR, 上海精纯试剂有限公司); H_2SO_4 、 NaOH (AR, 重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂);亚甲基蓝(生物染色剂 BS, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

所有 Fenton 实验在玻璃环流式反应器中进行。它由锥形瓶(500 mL), 超级恒温槽, 磁力搅拌器和环流式玻璃化学反应器组成。

二茂铁催化非均相 Fenton 降解实验:将 500 mL 配制好的一定浓度的染料废水倒入锥形瓶,用 1 mol/L 的 H_2SO_4 调节 pH 值,向溶液中投加一定量的二茂铁,开启超级恒温槽和磁力搅拌器,使其充分混合均匀并达到预设的恒定温度。迅速加入设定的量的 H_2O_2 ,并以此时间作为反应的开始时间($t = 0$)。在一定的时间间隔内进行取样分析。实验基准条件为:亚甲基蓝溶液 10 mg/L,过氧化氢投加量为彻底矿化染料所需的理论量(Q_{th} ,其计算式为 $1 \text{ mol C} = 1 \text{ mol O}_2 = 2 \text{ mol H}_2\text{O}_2$),二茂铁的投加量为 0.3 g/L, pH = 3, 反应温度为 30℃。

无机盐助剂存在时的降解实验:在基准实验条件下,向配置的亚甲基蓝废水中加入不同量的各种典型助剂,分析助剂添加对非均相 Fenton 体系降解亚甲基蓝废水的影响。

1.3 分析方法

在设定的时间间隔从反应器取出水样,立刻用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 至 10 左右,使反应停止。样品浓度采用 UV-VIS 2450(岛津)紫外-可见分光光度计在 660 nm 处测定^[19]。羟基自由基的表观生成率采用较为简单的 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 光度法测定^[20]。

2 结果与讨论

2.1 二茂铁-Fenton 体系处理效果及羟基自由基的表观生成率

本文研究了在基准实验条件下,二茂铁-Fenton 体系中亚甲基蓝的去除情况及溶液中羟基自由基的变化情况,其结果如图 1 所示。从图中可以看出,在反应的前 45 min,亚甲基蓝的浓度逐渐降低,且去除速率较快,此时段内,溶液中羟基自由基的产生速率也较快。随着反应的继续进行,羟基自由基的表观生成速率逐渐降低,亚甲基蓝的去除速率也降低,120 min 后,溶液中亚甲基蓝的剩余率为 0.6%,羟基自由基的表观生成率达到 83.4%。这是由于溶液中的亚甲基蓝是被反应中产生的羟基自由基氧化分解的,在反应的前 45 min,溶液中 H_2O_2 的浓度较高,溶液中羟基自由基的产生速率快,亚甲基蓝的降解速率较快;随着反应的进行,溶液中的 H_2O_2 逐渐被消耗,使得羟基自由基的表观生成速率变慢,溶液中羟基自由基的量减少,则溶液中亚甲基蓝的分解速率就慢。

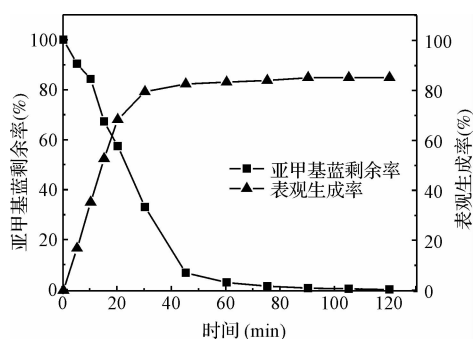


图1 二茂铁-Fenton 处理效果及羟基自由基的表观生成率
Fig.1 Efficiency of ferrocene-Fenton system and generation of hydroxyl radicals

2.2 无机助剂对亚甲基蓝去除和羟基自由基表观生成率的影响

2.2.1 CuSO_4 对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

不同的 CuSO_4 投加量对染料废水中亚甲基蓝的去除和羟基自由基表观生成率的影响如图 2 所

示。在所研究的 CuSO_4 投加量范围内,亚甲基蓝在反应的前 75 min 去除速率较快,此后随着反应的继续进行,亚甲基蓝的去除速率降低。随着 CuSO_4 投加量的增加,亚甲基蓝的去除速率逐渐提高,但在反应终点时,其去除率均可达到 100%。与亚甲基蓝的降解相一致的是溶液中的羟基自由基在反应的前 75 min,表观生成速率较快,75 min 以后,羟基自由基的表观生成速率降低,反应 2 h 后,羟基自由基表观生成率均可达到 100%。但羟基自由基的表观生成速率随着 CuSO_4 投加量的增加而增加,究其原因是在溶液中的 Cu^{2+} 与体系中的 H_2O_2 形成了类 Fenton 试剂^[21],与投加的二茂铁组成一种复合的类 Fenton 体系,两种催化剂共同催化 H_2O_2 的分解和 $\cdot\text{OH}$ 的产生,随着 Cu^{2+} 的投加量增加, H_2O_2 被分解产生羟基自由基的速率增加,羟基自由基的表观生成速率增加则溶液中亚甲基蓝的去除率增加。

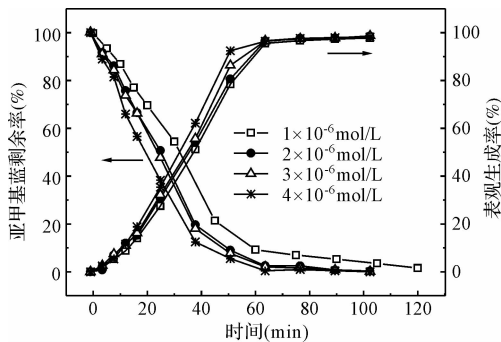
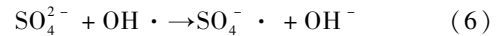


图 2 CuSO_4 浓度对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of CuSO_4 on removal of MB and generation of hydroxyl radicals

在无任何添加的基准条件下,反应进行到 45 min 时,亚甲基蓝的剩余率为 6.7%,反应进行 120 min 时,亚甲基蓝剩余率降低到 0.6%。向溶液中投加 CuSO_4 后,随着 CuSO_4 投加量的增加,反应 75 min 时,溶液中亚甲基蓝的剩余率依次为 6.9%, 2.5%, 2.0% 和 1.4%。在反应进行 120 min 后,溶液中亚甲基蓝的剩余率依次为 1.5%, 0.3%, 0.1% 和 0%。由此可见,向溶液中投加 CuSO_4 对溶液中亚甲基蓝的去除效果有一定的影响,当向溶液中投加 CuSO_4 的量为 1×10^{-6} mol/L 时,反应 120 min 后,亚甲基蓝的剩余率增多,但是当 CuSO_4 的投加量增加到 2×10^{-6} mol/L, 3×10^{-6} mol/L 和 4×10^{-6} mol/L 时,溶液中亚甲基蓝的剩余率与基准条件下的反应相比逐渐降低。这是由于投加 CuSO_4 时,溶

液中 Cu^{2+} 的量增加,同时引入的 SO_4^{2-} 的量也增多,而 SO_4^{2-} 是羟基自由基的淬灭剂,会与溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 发生如下反应^[22]:



使得溶液中羟基自由基的数目减少,反应速率降低。

2.2.2 NaCl 对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

不同的 NaCl 投加量对染料废水中亚甲基蓝的去除和羟基自由基表观生成率的影响如图 3 所示。随着 NaCl 用量的增加,溶液中亚甲基蓝的脱色速率逐渐降低,在反应的前 60 min,反应速率较快,反应进行 60 min 时,亚甲基蓝的剩余率均可达到 4%。随着反应的继续进行,不同 NaCl 用量对亚甲基蓝脱色的影响不明显,在反应 120 min 后,亚甲基蓝色度的去除率均可达到 100%。

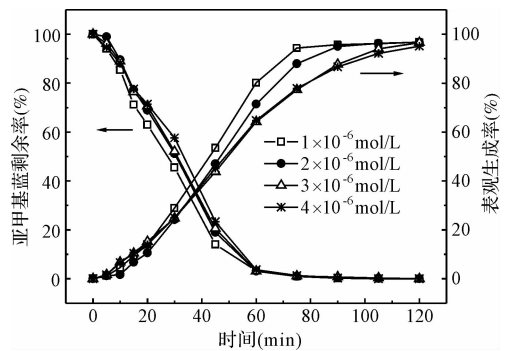
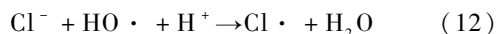
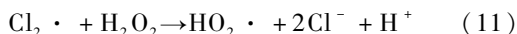
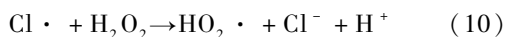
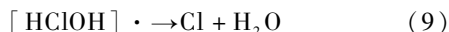
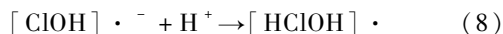


图 3 NaCl 浓度对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

Fig. 3 Effect of concentration of NaCl on removal of MB and generation of hydroxyl radicals

相同的实验条件下,随着 NaCl 用量的增加,羟基自由基的表观生成速率也降低。当 NaCl 的投加量为 1×10^{-6} mol/L 时,羟基自由基的产生速率最快,且在反应 75 min 时达到最大表观生成率 96.8%,当溶液中投加的 NaCl 的量为 2×10^{-6} mol/L, 3×10^{-6} mol/L, 4×10^{-6} mol/L 时,反应 120 min 后,羟基自由基的表观生成率分别为 96.7%、96.5% 和 95.0%。与单纯使用二茂铁相比,羟基自由基表观生成率仍然有所提高,说明 NaCl 的加入同样会促进 H_2O_2 的分解,但是由于投加 NaCl 向溶液中引入了一部分 Cl^- ,对羟基自由基有淬灭作用,又会使得亚甲基蓝的降解速率减慢。这是由于投加 NaCl 后,向溶液中引入了 Cl^- ,会淬灭一部分羟基自由基,使

得亚甲基蓝的氧化速率减慢^[22]：



2.2.3 Na₂SO₄ 对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

不同的 Na₂SO₄ 投加量对染料废水中亚甲基蓝的去除和羟基自由基表观生成率的影响如图 4 所示。随着反应的进行,亚甲基蓝的剩余率逐渐减少,且在反应初始的 45 min,去除速率较快,反应进行 60 min 后即可完全去除。随着 Na₂SO₄ 用量的增加,亚甲基蓝的剩余率增加。同时,溶液中羟基自由基的表观生成速率随着 Na₂SO₄ 用量的增加而减少。反应 60 min 后,表观生成速率降低,75 min 后表观生成率基本达到恒定,主要是由于此时溶液中亚甲基蓝已基本降解完全,对溶液中羟基自由基的消耗作用降低,溶液中 H₂O₂ 的分解逐渐达到平衡状态,与基准条件下降解亚甲基蓝的实验相比,Na₂SO₄ 对亚甲基蓝的去除有促进作用。在基准反应条件下,反应 45 min 时,亚甲基蓝的剩余率为 6.7%,120 min 时,降低至 0.6%。当 Na₂SO₄ 参与反应时,随着 Na₂SO₄ 用量从 1 × 10⁻⁶ mol/L 增加到 4 × 10⁻⁶ mol/L,反应 45 min 后,亚甲基蓝的剩余率分别为 3.2%、4.5%、5.2% 和 9.0%。随着反应继续进行,120 min 时,亚甲基蓝的剩余率均为 0%。与此相对应的,溶液中羟基自由基的表观生成率也有所提高。基准条件下,溶液中的羟基自由基随着反应的进行逐渐增加,45 min 时体系中羟基自由基的表观生成率为 79.5%,120 min 时增加到 83.4%。投加 Na₂SO₄ 后,随着 Na₂SO₄ 用量的增加,反应进行到 60 min 时,体系中羟基自由基的表观生成率分别为 92.4%、86.3%、80.5% 和 78.5%。120 min 时,表观生成率增加到 98.2%、98.6%、98.6% 和 97.8%。可见,Na₂SO₄ 的加入促进了羟基自由基的产生,但是 Na₂SO₄ 用量的增加,对反应终点时刻羟基自由基的表观生成率影响不大,且 Na₂SO₄ 用量增加到 4 × 10⁻⁶ mol/L 时,羟基自由基的表观生成率略有降低,这是由于投加 Na₂SO₄ 后引入的 SO₄²⁻ 是羟基自由基的猝灭剂,使得体系中羟基自由基的数量减少。

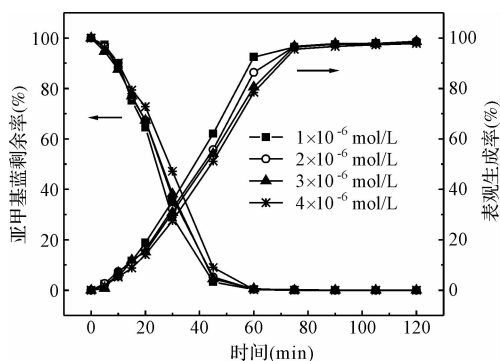


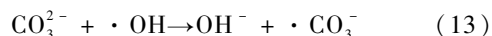
图4 Na₂SO₄ 浓度对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of Na₂SO₄ on removal of MB and generation of hydroxyl radicals

2.2.4 Na₂CO₃ 对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

不同的 Na₂CO₃ 投加量对染料废水中亚甲基蓝的去除和羟基自由基表观生成率的影响如图 5 所示。在反应的初始 75 min,亚甲基蓝的去除速率较快,随着 Na₂CO₃ 投加量的增加,亚甲基蓝的去除速率逐渐降低,反应进行 75 min 以后,亚甲基蓝的剩余率基本达到平衡,120 min 后,亚甲基蓝的去除率均可达到 100%。

Na₂CO₃ 的投加量的不同,对溶液中羟基自由基的表观生成率有着较为明显的影响,随着 Na₂CO₃ 的投加量的增加,溶液中羟基自由基的表观生成率有所降低,这是导致溶液中亚甲基蓝的去除率降低的主要原因,究其根源是因为溶液中投加的 Na₂CO₃ 使溶液中的 CO₃²⁻ 数目增多,CO₃²⁻ 会与亚甲基蓝产生竞争作用,与溶液中的 ·OH 发生反应,被氧化生成 ·CO₃⁻^[22]：



反应进行 120 min 后,溶液中的 ·OH 的表观生成率有较大的差异,当溶液中 Na₂CO₃ 的投加量为 1 × 10⁻⁶ mol/L 到 4 × 10⁻⁶ mol/L 时,溶液中的 ·OH 的表观生成率分别为 71%、81%、82% 和 84%。与 NaCl 相比,Na₂CO₃ 的加入对体系中 ·OH 的表观生成率有较大的影响,且体系中亚甲基蓝的降解速率有明显降低。

2.2.5 Na₂S 浓度对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

不同的 Na₂S 投加量对染料废水中亚甲基蓝的去除和羟基自由基表观生成率的影响如图 6 所示。

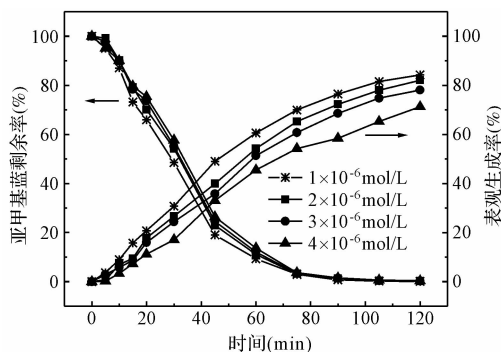


图 5 Na_2CO_3 浓度对亚甲基蓝的去除率及羟基自由基表观生成率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of Na_2CO_3 on removal of MB and generation of hydroxyl radicals

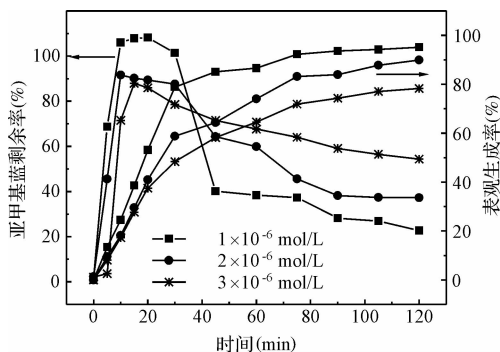


图 6 Na_2S 浓度对亚甲基蓝去除率及羟基自由基表观生成率的影响

Fig. 6 Effect of concentration of Na_2S on removal of MB and generation of hydroxyl radicals

当 Na_2S 的用量为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 反应开始时, 亚甲基蓝废水变为略显蓝色的乳浊液, 原因是溶液中的 S^{2-} 被氧化为 S , S 悬浮于溶液中, 使溶液的颜色变浑浊, 随着反应的进行, 溶液的颜色逐渐清澈, 是因为溶液中的 S 被继续氧化为 HSO_3^- 和 SO_4^{2-} 。当 Na_2S 的用量为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 到 $3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 在反应的起始时刻, 溶液的颜色均变为无色透明, 这是因为溶液中有较多的 S^{2-} , 溶液中的 S^{2-} 具有较强的还原性, 可以将氧化态的亚甲基蓝还原为无色的还原态, 蓝色退去。但随着反应的进行, 溶液中的 S^{2-} 被氧化, 溶液中的亚甲基蓝又变回氧化态, 显现蓝色, 溶液的色度升高。反应继续进行, 亚甲基蓝被氧化降解, 溶液的色度逐渐降低。在反应 120 min 时, 当 Na_2S 的用量为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 亚甲基蓝的剩余率 22.7%, 随着 Na_2S 用量的增加, 亚甲基蓝的剩余率增加。继续增加 Na_2S 的用量至 $3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 亚甲基蓝的剩余率为 49.4%, 这是因为溶液中过多的 S^{2-} , 消耗了溶液中产生的 $\cdot\text{OH}$, 使得亚甲基蓝的氧化去除率降低。

不同浓度的 Na_2S 对溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 的产生有较大的影响, Na_2S 用量为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 到 $3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 及基准条件下反应, 其结果如图 6 所示。在反应的前 30 min, 溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 有较快的产生速率, 随着反应的继续进行, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率逐渐降低, 到 120 min 时, 溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 的表观生成率分别为 95.1%、89.9% 和 78.3%。这与反应终点时刻的亚甲基蓝的剩余情况是一致的。

3 结论

本文直接采用二茂铁作为非均相 Fenton 反应

的催化剂研究其对亚甲基蓝的降解情况, 结果表明, 单独使用二茂铁催化 H_2O_2 对亚甲基蓝进行处理, 反应 120 min 后, 溶液中亚甲基蓝的剩余率为 0.6%, 羟基自由基的表观生成率达到 83.4%。考虑到实际废水中通常含有无机盐助剂, 本文选取印染过程中典型的无机助剂 CuSO_4 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 研究了助剂的存在对亚甲基蓝去除率和羟基自由基表观生成率的影响, 发现由于 Cu^{2+} 在溶液中会与 H_2O_2 形成类 Fenton 试剂, 与二茂铁/ H_2O_2 构成了复合 Fenton 体系, 促进 H_2O_2 的分解产生 $\cdot\text{OH}$, 因此 Cu^{2+} 的引入可以促进 Fenton 反应的进行; SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 CO_3^{2-} 的加入会淬灭溶液中的羟基自由基, 故随着 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 投加量的增多, 亚甲基蓝降解速率逐渐减缓。 CuSO_4 投加后, 使得体系中的 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的量同时增多, 但 Cu^{2+} 与 H_2O_2 构成的类 Fenton 体系所产生的 $\cdot\text{OH}$ 的量超过了 SO_4^{2-} 所消耗的 $\cdot\text{OH}$ 的量, 故 CuSO_4 的加入对亚甲基蓝的去除有促进作用。上述 4 种无机助剂的加入均会提高反应体系中羟基自由基的表观生成率。 Na_2S 的加入引入了还原性的 S^{2-} , 在反应过程中消耗一部分羟基自由基, 且对反应体系中亚甲基蓝的存在性状产生了影响, 使得反应所需的 $\cdot\text{OH}$ 的量增多, 反应速率降低。

参考文献

- [1] 奚旦立, 马春燕. 印染废水的分类、组成及性质. 印染, 2010, 36(14): 51-53
- Xi Danli, Ma Chunyan. Classification, composition and properties of dyeing effluents. Printing and Dyeing, 2010, 36(14): 51-53 (in Chinese)

- [2] 张宇峰,滕洁,张雪英,等. 印染废水处理技术的研究进展. 工业水处理, **2003**, 23(4):23-27
Zhang Yufeng, Teng Jie, Zhang Xueying, et al. Progress of the researches on dyeing wastewater treatment techniques. Industrial Water Treatment, **2003**, 23(4):23-27(in Chinese)
- [3] Meric S., Selcuk H., Belgion V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation. Ozone and Coagulation-Flocculation Process. Water Res., **2005**, 39(6):147-153
- [4] 田森林,莫虹,蒋蕾,等. Fenton 试剂液相氧化法净化含 H_2S 的气体. 中国环境科学, **2008**, 28(11):1052-1056
Tian Senlin, Mo Hong, Jiang Lei, et al. Purification of H_2S -containing gas stream by aqueous oxidation with Fenton reagent. Chin. Environ. Sci., **2008**, 28(11):1052-1056(in Chinese)
- [5] Cheves W. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide: Effects of organic substrate. J. Am. Chem. Soc., **1973**, 95(9):2987-2991
- [6] Su C. C., Massakul P. A., Chavalit R., et al. Effect of operating parameters on the decolorization and oxidation of textile wastewater by the fluidized-bed Fenton process. Sep. Purif. Technol., **2011**, 83(15):100-105
- [7] Hsueh C. L., Huang Y. H., Chen C. Y. Novel activated alumina-supported iron oxide-composite as a heterogeneous catalyst for photooxidative degradation of Reactive Black 5. J. Hazard. Mater., **2006**, 129(1-3):228-233
- [8] Hsueh C. L., Huang Y. H., Wang C. C., et al. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradation azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. J. Mol. Catal. A: Chem., **2006**, 245(1-2):78-86
- [9] Puma G. L., Yue P. L. Proceedings of the Sixth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. London Ont. Canada, June 26—30, **2000**
- [10] Meric S., Kaptan D., Olmez T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. Chemosphere, **2004**, 54(3):435-441
- [11] Moon B. H., Park Y. B., Park K. H. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. Desalination, **2011**, 268(1-3):249-252
- [12] 张爱华,李芬,庞湘丁. Fenton 试剂处理水中偶氮染料的影响因素研究. 黑龙江环境通报, **2010**, 34(3):84-86
Zhang Aihua, Li Feng, Pang Xiangding. Research on effect factors of treating azo dye in water with Fenton reagent. Heilongjiang Environmental Journal, **2010**, 34(3):84-87(in Chinese)
- [13] 郑展望,雷乐成,张珍,等. 非均相 UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 反应催化降解 4BS 染料废水. 环境科学学报, **2004**, 24(6):1032-1038
Zheng Zhanwang, Lei Lecheng, Zhang Zhen, et al. Heterogeneous UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 catalyst catalytic degradation of 4BS. ACTA Scientiae Circumstantiae, **2004**, 24(6):1032-1038(in Chinese)
- [14] 何峰,周娜,雷乐成,等. 光助 Fenton 氧化处理染料废水的实验研究. 水处理技术, **2004**, 30(6):344-347
He Feng, Zhou Na, Lei Lecheng, et al. Treatment of dyeing wastewater by the photo-Fenton process. Technology of Water Treatment, **2004**, 30(6):344-347(in Chinese)
- [15] 何蕊,徐科峰,奚红霞,等. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水. 华南理工大学学报, **2003**, 31(5):51-55
He Chun, Xu Kefeng, Xi Hongxia, et al. Homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. Journal of south China University of Technology, **2003**, 31(5):51-55(in Chinese)
- [16] Kušić H., Koprivanac N., Selanec I. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. Chemosphere, **2006**, 65(1):65-73
- [17] Parida. K. M., Pradhan A. C. Fe/meso- Al_2O_3 : An efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol. Ind. Eng. Chem. Res., **2010**, 49(18):8310-8318
- [18] Martínez F., Calleja G., Melero J. A., et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. Appl. Catal. B-Environ., **2005**, 60(3-4):181-190
- [19] Minero C., Lucchiarri M., Vione D., et al. Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of Methylene Blue in aqueous solution. Environ. Sci. Technol., **2005**, 39(22):8936-8942
- [20] 吴少林,谢四才,杨莉,等. 几种光催化反应体系中羟基自由基表观生成率的实验研究. 感光科学与光学, **2006**, 24(2):102-109
Wu Shaolin, Xie Sicai, Yang Li, et al. An experimental study on the production efficiency of hydroxyl radicals by several photocatalysis reaction systems. Photographic Science and Photochemistry, **2006**, 24(2):102-109(in Chinese)
- [21] Hu X. J., Frank L. Y. L., Cheung L. M., et al. Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. Catal. Today, **2001**, 68(1):129-133
- [22] Devi L. G., Raju K. S. A., Kumar S. G., et al. Photo-degradation of diazodye bismarck brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder. J. Taiwan Inst. Chem. E., **2011**, 42(2):341-349