

Fenton催化氧化降解有机废水技术综述

郝秋凤*, 叶金胜*

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏 苏州
Email: qiufeng200820062008h@126.com

收稿日期: 2020年9月2日; 录用日期: 2020年9月20日; 发布日期: 2020年9月27日

摘 要

本文主要综述了Fenton试剂的作用机理及影响因素, 类Fenton催化剂的期刊及专利技术概况, 几类典型的类Fenton催化剂及重点专利。典型的Fenton催化剂包括以 Fe^{2+} 为代表的金属离子及配位化合物催化剂, 以铁屑为代表的零价金属催化剂, 以含铁矿物为代表的金属氧化物催化剂, 以钙钛矿、LDO为代表的具有特殊结构的多金属复合氧化物催化剂, 以及含导电材料等促进电子传输为代表的电子促进性催化剂等。通过对Fenton催化氧化降解有机废水进行技术综述, 以期对Fenton催化氧化技术的产业化应用提供借鉴和帮助。

关键词

芬顿, 有机废水, 期刊, 专利, 催化剂

Overview of Fenton Catalytic Oxidation of Organic Wastewater Technology

Qiufeng Hao*, Jinsheng Ye*

Patent Examination Cooperation JiangSu Center of the Patent Office, CNIPA, Suzhou Jiangsu
Email: qiufeng200820062008h@126.com

Received: Sep. 2nd, 2020; accepted: Sep. 20th, 2020; published: Sep. 27th, 2020

Abstract

This paper mainly overviewed the mechanism and influencing factors of Fenton reagents, the periodical and patent technology situation of Fenton-like catalysts, and several typical Fenton-like catalysts and key patents. The typical Fenton catalysts include metal ions and their coordination compounds such as Fe^{2+} , zero-valent metal such as iron dust, metal oxides such as iron-containing

*共同第一作者。

minerals, mixed metal oxides with special structures such as perovskite and LDO, and the electron-promoting catalysts containing conductive materials and other materials that can promote electron transfer. In this paper, the technology of catalytic oxidation of organic wastewater by Fenton catalysts was reviewed in order to provide reference and help for the industrial application of Fenton catalysts.

Keywords

Fenton, Organic Wastewater, Periodical, Patent, Catalyst

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水是人类及一切生物赖以生存的重要物质, 是工农业生产、经济发展和环境改善过程中不可替代的宝贵资源。近年来, 由于经济的快速发展, 工业废水污染日趋严重, 造成水资源水质恶化。农药、印染、医药和化工等工业废水中含有的难降解有机污染物, 因其在环境中的持久性和广域的分散性, 对环境与生态造成重大影响。因此, 对难生物降解有机物的处理一直是环境治理的重要环节。Fenton 催化氧化法作为污水处理中的一种高级氧化技术(AOP), 具有操作简单、成本低廉、降解效率高、设备简易而具有广阔的应用前途。本文综述了 Fenton 试剂的作用机理及影响因素, 类 Fenton 催化剂的期刊及专利技术概况, 几类典型的类 Fenton 催化剂及重点专利, 以期对 Fenton 催化氧化技术的产业化应用提供借鉴和帮助。

2. Fenton 催化氧化机理及影响因素

2.1. 经典 Fenton 试剂及作用机理

1894 年, 法国科学家 H. J. Fenton [1] 发现在酸性溶液中(pH 2~5), Fe^{2+} 和 H_2O_2 同时存在时, 可以有效氧化降解酒石酸。为了纪念他, 后人将亚铁盐和 H_2O_2 的组合称为“芬顿试剂”, Fe^{2+} 和 H_2O_2 的反应就是经典芬顿反应。

Fenton 试剂在水处理中的作用主要包括对有机物的催化氧化和混凝两种作用[2]。对有机物的氧化作用是指 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解产生具有极强氧化能力的羟基自由基, 进而将有机物矿化降解的反应。同时, 在反应过程会生成具有絮凝和吸附功能的铁水配合物, 可以去除水中的部分有机物和杂质颗粒。

2.2. 有机废水降解效果的影响因素

1) 催化剂种类

催化剂是 Fenton 催化氧化技术的核心, 不同催化剂催化分解过氧化氢生成羟基自由基的速率不同, 从而对有机物的降解效果也不同。目前 Fenton 催化剂主要分为两大类, 其一为 Fe^{2+} , 即经典的芬顿试剂; 其二为除 Fe^{2+} 以外的其他过渡金属离子如 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等、含铁矿物及过渡金属如 Co、Cd、Cu、Ag、Mn、Ni 等可以加速或替代 Fe^{2+} 而对 H_2O_2 起催化作用催化剂, 即类 Fenton 试剂。

2) pH

溶液 pH 对 Fenton 试剂的影响较大, pH 过高或过低均不利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成。研究表明, 当 $\text{pH} < 3$ 时, 二价铁物种主要以自由的 Fe^{2+} 形式存在, 随着 pH 的升高, 溶液中自由的 Fe^{2+} 含量急剧降低, 二价铁物种

主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 形式存在。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的反应活性接近 Fe^{2+} 的十倍, 因而, 随着 pHs 的升高, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 含量增加, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率增加, 在 $\text{pH} = 4$ 时达到平衡。然而, 当 $\text{pH} > 3$ 时, 溶液中的三价铁物种开始大量形成铁泥沉淀, 导致反应活性急剧下降。基于两种价态铁物种的平衡关系, 均相芬顿反应通常控制在 $\text{pH} = 3$ 左右速率最快[3]。

3) H_2O_2 投加量

采用 Fenton 试剂处理废水的有效性和经济性主要取决于过氧化氢的投加量。一般随着过氧化氢投加量的增加, 废水 COD 去除率先增大, 而后出现下降。

此外, 催化剂的投加量、反应时间、反应温度等也会综合影响 Fenton 反应的效果。在以上诸多影响因素中, 催化剂作为 Fenton 催化氧化技术的核心, 已成为有机工业废水处理的研究热点。

3. Fenton 催化剂研究概况

3.1. 全球期刊发表量时间分布

图 1 为以 Google 学术搜索引擎为检索工具, 获得的期刊发表量时间分布。从图 1 可以看出, 在 2004 年之前, Fenton 催化剂的期刊发表量一直较少, 截止到 2004 年, 期刊发表总量累计 297 件, 并且, 近三分之二是在 2000 年之后发表。到 2014 年, 期刊发表量达 2690 件, 相比前 40 年的总量增长近 10 倍。到 2019 年, 期刊发表总量已达 3920 件。这表明, 自二十一世纪中叶, Fenton 催化技术得到了世界各国研究者的广泛关注, 其在污染物降解处理方面具有极为广阔的发展前景。

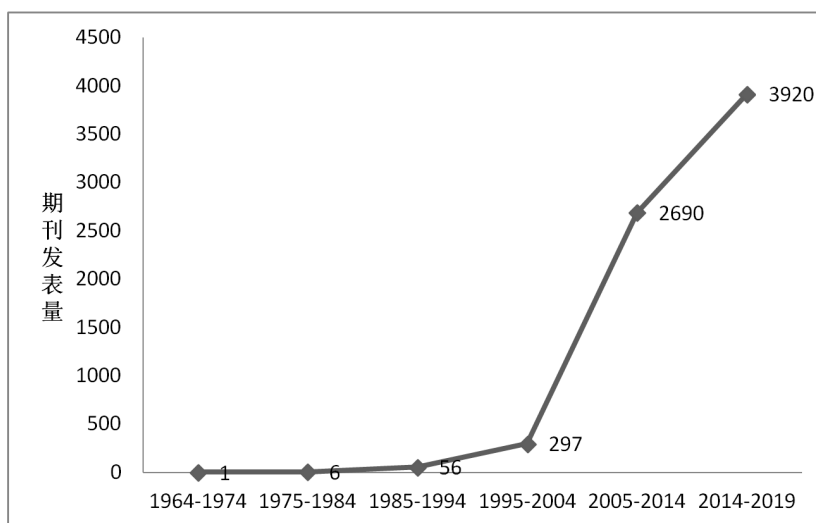


Figure 1. Time distribution of global journal publications

图 1. 全球期刊发表量的时间分布

3.2. 全球专利申请时间分布

图 2 为 Fenton 催化剂的全球专利申请时间分布图。其中, 蓝色柱、红色柱和绿色柱分别表示全球总申请量、在中国申请量及在国外申请量随时间的分布趋势。如图所示, 自 1977~1998 年, 国外开始出现少量 Fenton 催化氧化技术专利申请, 直到 1999 年, Fenton 催化氧化技术进入中国进行专利布局。自 2007 年起, 中国的专利申请量与国外专利申请量持平, 并且在随后的 12 年里, 中国的专利申请量快速增长, 成为影响全球专利申请量趋势的主导因素。上述中国专利申请量的迅速增长实质上反映了国家对环境保护的重视以及废水排放标准的不断提高。

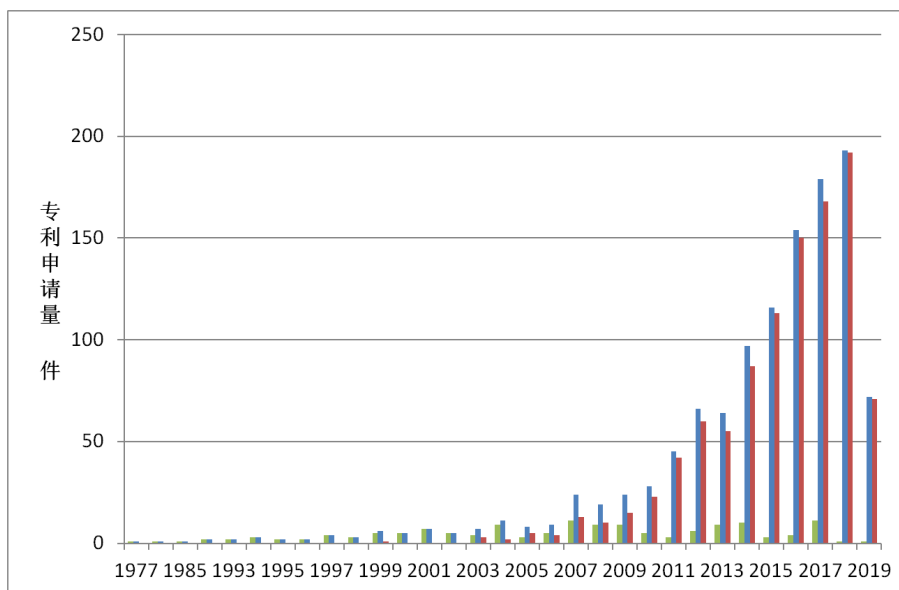


Figure 2. Regional distribution of global patent applications
图 2. 全球专利申请的地区分布

3.3. 全球专利申请分类号分布

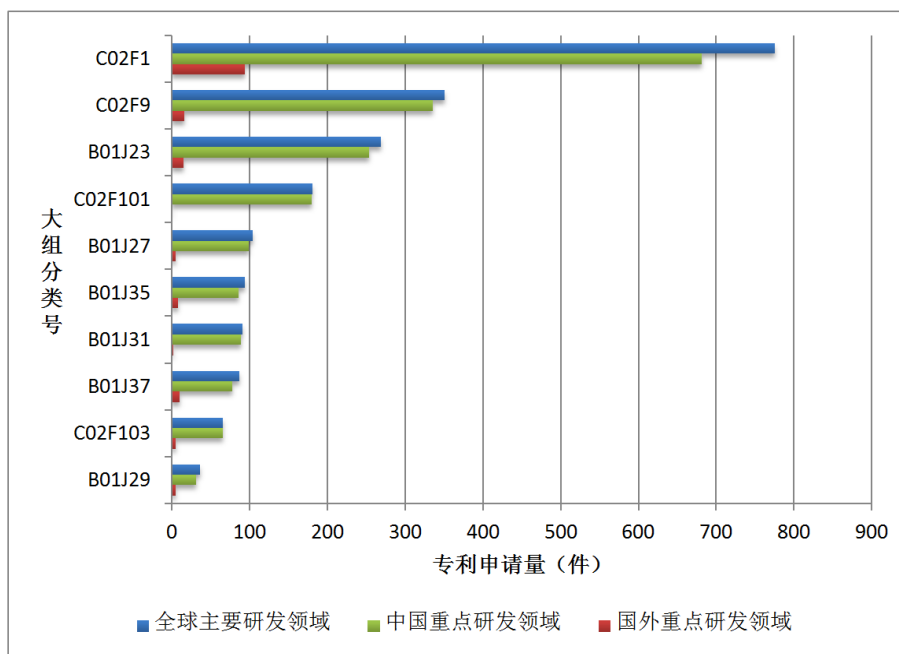


Figure 3. Distribution of key research areas in global patent applications
图 3. 全球专利申请的重点研究领域分布

图 3 为 Fenton 催化氧化技术的重点研究领域, 其中, 蓝色表示全球的主要研发领域, 绿色表示中国重点研发领域, 红色表示国外重点研发领域。其中, C02F1 为水、废水或污水的处理; C02F9 为水、废水或污水的多级处理; B01J23 为不包含在 B01J21/00 (包含镁、硼、铝、碳、硅、钛、锆或钨的元素, 其氧化物或氢氧化物的催化剂)组中的, 包含金属或金属氧化物或氢氧化物的催化剂; C02F101 为污水的性

质; B01J27 为包含卤素、硫、硒、碲、磷或氮的元素或化合物的催化剂; 包含碳化合物的催化剂; B01J35 一般以其形态或物理性质为特征的催化剂; B01J31 为包含氢化物, 配位配合物或有机化合物的催化剂; B01J37 为制备催化剂之一般方法, 催化剂活化的一般方法; C02F103 待处理水、废水、污水或污泥的性质; B01J29 为包含分子筛的催化剂。

从图中可以看出, 绝大多数专利申请均分入大组 C02F1 下, 这表明 Fenton 催化氧化技术主要应用于水处理领域, 这也是由其反应机理决定的。其次, 无论是中国还是国外, 申请人均以处理工艺、催化剂组成及形貌结构为研发重点。此外, 中国专利申请对污水中具体污染物种类及性质也极为关注。

4. 典型类 Fenton 催化剂及重点专利

典型的 Fenton 催化剂以存在形态主要分为均相和非均相两大类。其中, 均相催化剂主要包括以 Fe^{2+} 为代表的金属离子及配位化合物催化剂。为了实现催化剂的重复利用, 相继出现了大量负载/非负载的固相及可磁回收的非均相催化剂, 主要包括以含铁矿物为代表的金属氧化物催化剂, 以钙钛矿、LDO 为代表的具有特殊结构的复合金属氧化物催化剂, 以及含导电材料等促进电子传输组分的电子促进性催化剂等。催化剂载体几乎涵盖了大部分常见载体种类, 如活性炭、氧化铝、氧化硅、分子筛/沸石、膨润土等粘土、生物质多孔载体、纤维、介孔材料、MOFs、树脂等高分子材料、石墨烯等。值得一提的是, 金属、助剂及载体选择的一个重要衡量指标就是协同提高催化剂的催化活性。

4.1. 配位金属化合物催化剂

为了防止 pH 值升高时出现的铁泥问题, 一些强络合剂被加入到反应体系中, 以稳定铁离子。因此, 出现了以亚铁的络合物为催化剂的改进 Fenton 体系和以三价铁的络合物为催化剂的类 Fenton 体系。由于络合剂的使用, 使 Fenton 试剂在中性或接近中性的条件下使用成为可能。

2012 年, 日本独立行政法人农业·食品产业技术综合研究机构[4]在非专利文献采用 EDTA 或柠檬酸等来提高硫酸亚铁的溶解度以维持水溶性的基础上, 开发了一种能够长期维持原本不稳定的二价铁的稳定的芬顿反应催化剂, 该专利将特定的还原性有机物, 具体为抗坏血酸、含多酚的植物体成分、植物干馏液成分, 在水存在下与铁元素以特定的比例混合后得到的反应产物具有极强的芬顿反应催化能力。该还原性有机物能够长期稳定地维持本来不稳定的二价铁的状态, 进而还可以将三价铁还原为二价铁并长期稳定地维持。并且, 由于该还原性有机物呈酸性, 因此, 也可以使不溶性的三价铁或金属铁变得可溶并加以使用。

目前制得的 Fenton 反应催化剂多为粉末状或颗粒状, 形态单一, 使用后难以与水直接分离, 需借助过滤或离心等手段, 极大地增加了应用成本, 其应用受到了限制, 因此, 研究和开发纤维状 Fenton 反应催化剂在催化氧化剂氧化分解染料, 进而治理染料废水方面具有重要实际意义。2014 年, 天津工业大学董永春课题组就纤维金属配合物申请了多件专利, 如 CN103741477 A [5]公开了一种磺酸基改性聚四氟乙烯纤维自组制备方法, 这种磺酸基改性聚四氟乙烯纤维的特征在于使用由聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)组成的自组装体系对丙烯酸改性聚四氟乙烯纤维进行处理而成。使用上述工艺制备的磺酸基改性聚四氟乙烯纤维不仅能够低温条件下与铁离子的配位能力强, 而且具有优良的物理机械性能, 为制备高铁含量的非均相 Fenton 反应催化剂奠定了基础。该发明制备的磺酸基改性聚四氟乙烯纤维表面覆盖有多层 PDDA/PSS 交替的分子沉积膜, 而在其表层的 PSS 层具有大量的磺酸基团, 这为其与铁离子形成配位结构而完成吸附作用奠定了基础。接着, CN103861642 A [6]、CN104174441 A [7]分别利用含有大量羧基的海藻纤维、柠檬酸改性棉纤维作为配体制备了非均相纤维金属配合物类芬顿催化剂。此后, 相继出现了以羊毛纤维、蚕丝纤维等多种含配位基团的纤维金属配合物类芬顿催化剂专利申请。

4.2. 零价金属催化剂

与均相 Fenton 试剂不同, 零价金属如 Fe^0 在溶液中可以被 H_2O 、 H^+ 、 O_2 腐蚀, 在 Fe^0 表面上原位生成 Fe^{2+} [8], 该方法可以向体系中平稳地、持续地释放 Fe^{2+} 并且促进 Fe(III)/Fe(II) 的循环反应, 避免了亚铁盐的大量投加, 也可避免 Fe^{3+} 在溶液中的大量累积, 从而减少含铁污泥的产生。而且, Fe^0 作为还原剂, 提高了 Fe(III)/Fe(II) 循环转化速率, 从而促进了羟基自由基的生成。因此, Fe^0 是一种具有发展前景的高级氧化催化剂[9]。

2001 年, 张允英(장윤영)等人(KR20010107341 A) [10]公开了将废铁屑用于难降解废水的类 Fenton 降解, 该方法不仅能够作为废水处理用高价小尺寸零价铁的替代品, 实现以废治废, 降低处理成本, 而且能够有效降解废水中的有机物。由此, 衍生出铁屑法。2005 年, 韩国浦项钢铁集团(POSCO) (KR20050011506 A) [11]公开了将炼钢过程产生的铁屑用于二噁英废水处理。

但铁屑法存在反应时间长、处理效率低等缺点, 为了克服这些缺点, 2007 年 CN101092262 A [12]公开了将混合均匀的废铁屑(Fe^0)与活性炭或焦炭填料按比例填充到 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}_2$ 反应器内, 按混凝-沉淀-过滤常规工艺处理, 在曝气的同时投加工业用双氧水, 形成微电解与芬顿反应的协同效应。由于活性炭与废铁屑接触形成原电池反应, 加快了铁屑腐蚀和二价铁的溶出速率; 在加入炭粒的基础上再加入 H_2O_2 , 使铁碳微电解产生的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 构成 Fenton 试剂, 即在同一反应体系中既存在铁碳微电解反应又存在 Fenton 试剂氧化反应, 由此可提高铁屑法的反应速率和污染物去除效率。2008 年, CN101139150 A [13]公开了采用含铸铁屑和炭粒的滤床处理含硝地下水, 指出碳化铁及杂质的存在和炭粒的投加可以加剧零价铁的腐蚀反应和表面铁氧化物的生成。

4.3. 过渡金属氧化物及复合金属氧化物催化剂

近年来, 由于价格低廉、来源广泛的特点, 采用过渡金属氧化物作为类芬顿催化剂受到的研究者的青睐。用于类芬顿催化剂的过渡金属氧化物主要有铁(氢)氧化物、钴氧化物、铜氧化物、锰氧化物、各种含铁矿物等。其中, Fe_3O_4 作为类芬顿催化剂被研究的最为深入(KR20050120011 A 20051222 [14])。 Fe_3O_4 作为独特的半导体材料同时含有 Fe(II) 和 Fe(III) , Fe(II) 和 Fe(III) 在 H_2O_2 参与下可以同时转换且生成羟基自由基。这在有效避免二次污染的同时催化效率远高于普通芬顿试剂。同时, 易于制备、生物相容性和通过外部磁场方便地从溶液中分离, 赋予 Fe_3O_4 在废水处理中的许多显著优点。为了克服 Fe_3O_4 易聚集、不易分散的问题, 提出了使用表面活性剂和螯合剂, 或将其固定在载体中或载体上等手段(CN103230796 A 20130807 [15])。为了降低过渡金属氧化物原料成本, 国内外学者以自然界含铁、锰的矿物质作为催化剂, 对不同污染物进行催化降解研究。主要包括磁铁矿(主要成分 Fe_3O_4)、赤铁矿(主要成分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (KR100930929B B1 20091210 [16])、磁赤铁矿(主要成分 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、针铁矿(主要成分 FeOOH)和软锰矿等, 其中因针铁矿催化过氧化氢产生羟基自由基效果最佳受到大量的学者研究(US2002153329 A1 20021024 [17]、CN102218319 A 20111019 [18])。KR20060036875 A [19]于 2006 年公开了将软锰矿用于含氯有机废水的光-芬顿处理, 结果表明软锰矿的催化机理不同于针铁矿, 其在 pH 为 3~11 的范围内均具有较优的催化效果。

复合金属氧化物催化剂是由两种或两种以上金属氧化物通过化学合成制得的一种新的有确定结构的多组分氧化物。这些复合金属氧化物大多是非化学计量化合物, 结构中几乎都存在着缺陷, 在氧化-还原反应中有优异的传递氧和电子的功能。另外, 与单一的氧化物相比, 复合金属氧化物通常具有多金属协同作用、更大的比表面积、更好的热稳定性和机械强度等卓越性能。复合金属氧化物催化剂的性能主要取决于其化学组成和特定制备过程带来的特定结构。

2008 年, 意大利萨雷诺大学(WO2008142724 A1 [20])公开了一种非均相钙钛矿基催化剂, 通过光-芬

顿系统处理不可生物降解的有机废水。该非均相催化剂通过将钙钛矿前驱盐负载于耐火蜂窝整体载体或泡沫上, 进一步浸渍贵金属溶液制备而得。其中, 钙钛矿选自 LnFeO_3 或 LaMeO_3 的一种, Ln 表示第 IIIB 族元素和/或镧系元素; Me 选自 Mn、Co、Fe、Ni 和/或 Cu。该催化剂用于光-芬顿反应时, 相比均相光-芬顿方法的降解效果取得了显著的提高。

2011 年, 北京化工大学(CN102161526A [21])以镁钴铁水滑石($\text{Mg}_z\text{Co}_x\text{Fe}_y(\text{CO}_3)_w(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) 为前驱体在保护气环境下高温焙烧所制备了一种化学式为 $\text{Co}_x\text{Fe}_y/\text{Mg}_z\text{O}$ 的氧化镁负载钴铁金属磁性纳米材料。该制备工艺简单、效率高、成本低、pH 适用范围较宽, 具有很好的实际应用价值。

2018 年, 哈尔滨工业大学(CN108298591 A [22])公开了将钛盐和铁盐溶解于去离子水中, 再加入有机碱, 制备沉淀剂加入钛盐和铁盐溶液中, 生成氢氧化铁钛前驱体, 转移到水热釜中加热得到六边形钛酸铁纳米片材料。该催化剂在 90 分钟能去除大约 75%的对氯苯酚; 240 分钟可降解大约 80%的亚甲基蓝。

4.4. 电子促进型催化剂

为了进一步提高催化剂的活性, 氧化还原介体或多孔导电材料作为电子传递体, 通过氧化还原介体的氧化态与还原态的循环转换或导电作用加速电子由初级电子供体到最终电子受体的传递, 从而使反应速率提高一个到几个数量级。如:

2011 年, CN102580755 A [23]公开了一种活性炭负载铁铋多相光 Fenton 催化剂的制备方法, 包括将铁铋溶液浸渍活性炭; 水热法形成铁铋纳米颗粒; 高温煅烧制得催化剂。该催化剂在偏中性条件下具有很高的催化活性, 拓宽了 Fenton 反应的 pH 范围。

2012 年, CN102327773A [24]公开了将以纳米 CeO_2 颗粒为载体, 采用共沉淀法合成的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合材料用于类 Fenton 催化剂。催化剂中 CeO_2 的 Ce^{4+} 易于捕获电子形成 Ce^{3+} , $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 还原反应所具有的势能为 1.84 eV, 能促进 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 从而提高了 Fe_3O_4 的催化活性。

2015 年, CN104291433A [25]公开了一种聚噻吩/零价铁复合材料, 导电聚合物聚噻吩不仅具有优异的负载性能和吸附性能, 而且有利于负载于其上的零价铁和氧气分子之间的电子转移, 促进体系中活性氧的形成。此外, 聚苯胺、石墨烯等多种导电材料被用于与 Fe^0 和/或铁氧化物或含铁化合物复合制备 Fenton 催化剂。

2015 年, CN104291435A [26]公开了一种 Fe^0/FeS 核壳复合材料, 零价铁表面硫化, 提高其催化性能和分散性能, 减少团聚, 提高零价铁的利用率和活性氧的产率。

2016 年, CN106076393 A [27]公开了一种铁掺杂氮化碳/介孔石墨碳复合催化剂, 通过将双氰胺加入到热水中, 待完全溶解后, 加入铁盐反应一段时间后, 加入介孔石墨碳, 继续加热至水分完全蒸发, 稍加研磨, 得到黑色粉末, 再在氮气保护下进行煅烧制得。该发明通过 Fe、石墨相氮化碳和介孔石墨碳相互作用, 使得 Fe 主要以与 N 配位的形式分散在催化剂中。同时, 介孔石墨碳的电子结构能够加速电子在整个催化剂之间的流动, 从而促进催化反应的进行。该催化剂在宽的 pH 条件下, 均能显示出极高的类芬顿催化活性。

石墨相氮化碳分子内含有大量由 6 个 N 原子组成位点, 这些位点可以有效的络合 Fe, 因而能够在中性和弱碱性条件下稳定 Fe, 避免其产生沉淀; 此外, 通过 N 的配体场作用影响 Fe 的氧化还原性能, 使其更易进行 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的循环。

5. 结论

Fenton 催化氧化技术采用的 Fenton 催化剂种类多种多样, 从降低催化剂成本的角度, 由化学原料制备发展到了直接采用废铁屑、含铁矿物及软锰矿等天然存在的过渡金属氧化物材料; 从催化剂重复利用

的角度, Fenton 体系首先从均相金属离子发展到了负载及非负载的非均相及磁性催化剂; 从 pH 适应性的角度, Fenton 体系从 Fe 发展到了 Cu, 并进而扩展到其它过渡金属及其配合物; 从催化反应速率的角度, 复合金属催化剂和电子促进型催化剂受到越来越多的关注。而以上各方面是实际工业生产和废水处理中最关心的几个问题。因此, 研究同时具备低成本、易回收、pH 适用范围广和高催化活性的 Fenton 催化剂, 是促进 Fenton 催化氧化技术大规模工业应用和有效实现废水中有机污染物降解的关键。

参考文献

- [1] 苑宝玲, 王洪杰. 水处理新技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 韩颖. 制浆造纸污染控制(第二版)[M]. 第2版. 北京: 中国轻工业出版社, 2016.
- [3] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 981-999.
- [4] Kendi, M.C., Makoto, S., Morikawa, C.K., *et al.* (2012) Fenton Reaction Catalyst Used for Producing Hydroxyl Radical, Comprises Reaction Product as Active Component, Obtained by Mixing Reducible Organic Substance and Iron Supplying Raw Material in Presence of Water: WO2012157365 A1.
- [5] 董永春, 李冰. 一种磺酸基改性聚四氟乙烯纤维自组装制备方法[P]. 中国专利, CN103741477 A. 2014-04-23.
- [6] 董永春, 李冰. 一种海藻纤维金属配合物光催化剂及其制备方法[P]. 中国专利, CN103861642 A. 2014-06-18.
- [7] 董永春, 李冰, 王鹏. 一种低成本和环境友好型改性棉纤维铁配合物催化剂及其制备方法[P]. 中国专利, CN104174441 A. 2014-12-03.
- [8] Zhang, W.X. (2003) Nanoscale Iron Particle for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 323-332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>
- [9] Fu, F., Dionysou, D.D. and Liu, H. (2014) The Use of Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation and Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **267**, 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
- [10] Bae, B.H., Chang, Y.S., Chang, Y.Y., *et al.* (2001) Method of Treating Highly Concentrated Organic Wastewater Using Recycled Steel Dust as Catalysts: KR20010107341 A.
- [11] Bae, B.H., Chang, Y.S., Chang, Y.Y., *et al.* (2005) Dust Generated from Steel Manufacturing for Dioxin Treatment and Method of Degrading Dioxin in Wastewater by Using the Same through Fenton-Like Reaction: KR20050011506 A.
- [12] 于水利, 刘汝鹏, 曲莹. 草浆造纸中段废水处理的制备方[P]. 中国专利, CN101092262 A. 2007-12-26.
- [13] 马军, 关小红, 姜利, 等. 预氧化-复合电解去除地下水中砷的方法[P]. 中国专利, CN101139150 A. 2008-03-12.
- [14] Lee, D.H. (2005) Method and Apparatus for Treating High Concentration Organic Wastewater Using Fe₂O₃ or/and Fe₃O₄ as an Iron Oxide Reaction Catalyst: KR20050120011 A.
- [15] 鲍远志, 柴多里, 翁世兵, 等. 凹凸棒石负载四氧化三铁的制备方法[P]. 中国专利, CN103230796 A. 2013-08-07.
- [16] Jang, J., Jun, J. and Park, J. (2009) Metallic Iron for Use as Catalyst for Fenton's Oxidation Process and for Waste Water Treatment Process, Comprises Ferric Oxide Nanostructure, Which Contains Hematite in Crystalline Form: KR100930929B B1.
- [17] Hempel, D., Hempel, D.C., Hemberl, D., *et al.* (2002) Oxidative Treatment of Contaminated Water with Hydrogen Peroxide or Ozone Is Improved by Use of a Catalyst with Ferric Hydroxide Structural Element: US2002153329 A1.
- [18] 杨凤林, 张国权, 徐晓晨, 等. 一种负载型 FeOOH 催化剂的制备方法及其电类芬顿废水处理体系[P]. CN102218319 A. 2011-10-19.
- [19] Lee, J.Y. (2006) Method for Reductive Degradation of Chlorinated Organic Compounds Using a Reductive Intermediate Produced by Decomposition of Hydrogen Peroxide in Presence of Manganese Oxide Catalyst: KR20060036875 A.
- [20] Aleksandrovna, R.M., Ciambelli, P., Isupova, L., *et al.* (2008) Use of Heterogeneous Catalyst, Particularly Perovskite-Based Catalyst for the Degradation of Organic Compounds in Wastewater by Photo-Fenton System and Treatment of Non-Biodegradable Wastewater: WO2008142724 A1.
- [21] 王连英, 郑国民, 岳爽, 等. 氧化镁负载钴铁金属磁性纳米材料在降解废水中橙黄 II 的应用[P]. 中国专利, CN102161526A. 2011-08-24.
- [22] 马军, 汪达, 徐浩丹, 等. 一种六边形钛酸铁纳米片材料的合成方法及应用[P]. 中国专利, CN108298591 A. 2018-07-20.

-
- [23] 李伟光, 王勇, 杨力. 活性炭负载铁铋多相光 Fenton 催化剂的制备方法[P]. 中国专利, CN102580755 A. 2012-07-18.
- [24] 王建龙, 徐乐瑾. 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合材料的制备方法及应用[P]. 中国专利, CN102327773 A. 2012-01-25.
- [25] 刘中华, 岳馨馨, 张琪颖, 等. 一种基于聚噻吩/零价铁复合材料活化分子氧处理有机废水的方法[P]. 中国专利, CN104291433 A. 2014-10-15.
- [26] 张琪颖, 李祥惠, 刘中华, 等. 一种 Fe/FeS 复合材料活化分子氧处理有机废水的方法[P]. 中国专利, CN104291435 A. 2015-01-21.
- [27] 文岳中, 马建青, 刘维屏. 铁掺杂氮化碳/介孔石墨碳复合催化剂的制备方法、产品及应用[P]. 中国专利, CN106076393 A. 2016-11-09.