

# Fenton氧化法在飞机除冰废水处理中的研究进展

魏芳\*, 庞宗宇, 赵强

中国民航大学理学院, 天津

收稿日期: 2022年8月3日; 录用日期: 2022年9月6日; 发布日期: 2022年9月14日

---

## 摘要

防冰除冰是保障飞机在寒冷天气安全飞行的重要环节, 随之产生大量的除冰废水需要妥善处理。本文综述了Fenton氧化法在降解飞机除冰废水中二元醇、增稠剂、缓蚀剂的相关研究进展, 深入分析Fenton氧化法在实际用于飞机除冰废水处理时亟待解决的关键问题。提出醇回收再生结合物理场辅助的多相Fenton氧化法的技术路线, 实现高效、经济、全流程无害化处理飞机除冰废水, 为推动我国绿色机场建设提供可靠保障。

## 关键词

Fenton氧化法, 催化剂, 除冰废水, 催化降解

---

# Research Progress of Fenton Oxidation Method in Aircraft Deicing Wastewater Treatment

Fang Wei\*, Zongyu Pang, Qiang Zhao

College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

Received: Aug. 3<sup>rd</sup>, 2022; accepted: Sep. 6<sup>th</sup>, 2022; published: Sep. 14<sup>th</sup>, 2022

---

## Abstract

Anti-icing/deicing operation is an important issue to ensure the safe flight of aircraft in cold weather, which produces large amount of deicing wastewater demanding of proper treatment. This review

\*通讯作者。

will mainly introduce the researches progress on degradation performance of Fenton oxidation method on diols, thickener and corrosion inhibitor in deicing wastewater, and deeply analyze the key problems of Fenton oxidation method in the actual use of aircraft deicing wastewater treatment. This paper proposes that the physical field assisted multi-phase Fenton oxidation method combined with alcohol recovery and regeneration is an efficient and economical technical route that can realize the harmless treatment of aircraft deicing wastewater in the whole process, which is supposed to provide a reliable guarantee for promoting the construction of green airports.

## Keywords

Fenton Oxidation, Catalyst, Anti-Icing Wastewater, Catalytic Degradation

Copyright © 2022 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

截至 2019 年底,我国已有近 4000 架在册飞机,全年民航旅客运输总量高达 6.59 亿人次[1]。我国作为全球第二大航空运输系统,要实现建设绿色机场、绿色民航的目标,必然要坚持“绿色、环保、节能”的发展理念[2]。防冰除冰作为保证飞机在寒冷天气安全飞行的有效方法被广泛采用。目前我国多数机场采用液体法(将除冰液加热加压后喷洒于飞机机体表面)进行除冰防冰作业。一架大型商用客机的完整除冰过程大约需要 2~4 吨除冰液,一座中型国际机场的飞机除冰液年用量在 1000~10,000 吨之间[3]。随之产生的大量除冰废水如果直接流失到机场周边环境,将大幅度提高周围水体的 COD 值(化学需氧量),对生态环境造成严重污染和破坏[4] [5]。目前,我国对于除冰废水的无害化处理研究较少,急需开展相关研究。

## 2. 除冰废水简介

### 2.1. 除冰废水的成分和特点

国际民航业普遍采用符合 SAE 规范的飞机除冰液,主要分为 I 型, II 型, III 型和 IV 型。I 型为牛顿型流体,主要包含冰点抑制剂(乙二醇或丙二醇)、表面活性剂(烷基酚乙氧基化合物)、缓蚀剂(有机膦酸或苯并三唑及其衍生物),防冰时间短。II 型, III 型和 IV 型除冰液均为非牛顿型流体,在 I 型基础上添加了增稠剂,防冰时间相对较长。我国民航业主要使用 I 型除冰液,增稠型除冰液也在推广中[6]。飞机除冰废水是指使用除冰液对飞机进行除冰后产生的废水,主要包含醇类化合物(乙二醇/丙二醇)、水、表面活性剂、缓蚀剂、增稠剂、飞机燃油、润滑油、泥沙及机坪垃圾等[7]。由此可见,飞机除冰废水具有成分复杂、排量大、浓度高等特点,传统且单一的污水处理方法不能完全满足要求。

### 2.2. 我国飞机除冰废水的处理现状

早期,我国大多数机场对飞机除冰废水进行简单稀释后导入雨水管网系统,废水最终进入附近河流、沟渠并造成一定程度的水体污染;此外,部分废水长期残留或渗入机坪道面,混凝土结构易发生融冻性破坏[8]。近年来,我国一些新机场项目开始规划建设飞机除冰废水的配套处理实施。例如,2019 年北京

大兴国际机场已经开展机场除冰液处理及再生工程项目的招标,未来将打造京津冀除冰液回收处理中心[9]。总体来说,我国大多数机场对飞机除冰废水的处理仍处于起步阶段,相关研究需要进一步加强。

目前,国际上针对飞机除冰废水的处理方式以循环利用为指导思想,配合生物降解法、化学降解法对废水进行彻底净化[7]。醇类的提纯再生已实现商业运营,该技术对除冰废水进行收集、储运、浓缩和多级蒸馏提纯,最终获得醇含量达 99.8%的回收级乙二醇。但回收过程仍会有醇含量较低的废水不适宜进行醇浓缩,这部分含醇废水和除冰废水中的其他低浓度有机污染物一般采用生物降解法或化学降解法处理后达到排放标准[10][11]。

传统的生物降解法降解速度慢,对温度、pH 值、底物浓度(对于含醇废水的醇含量不高于 5%)的要求较为严格,厌氧法产生甲烷等易燃气体存在一定风险,不能完全满足实际废水处理要求[12]。与此相比,化学降解法因其处理范围广,降解能力强,周期短,成本可控等优势可满足机场对除冰废水中各种低浓度有机污染物的无害化处理。其中,Fenton 氧化法利用  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成高反应活性的 $\cdot\text{OH}$  (氧化电位高达 2.8 V),具有极强的氧化能力,是一种处理有机废水的高级氧化法(AOPs) [13][14]。Fenton 氧化法不仅能够克服生物降解法的缺点,还能降低成本,减少反应时间,因此开展适用于飞机除冰废水处理的 Fenton 催化体系研究具有十分广阔的应用前景。

### 3. Fenton 氧化法

#### 3.1. Fenton 氧化法概述

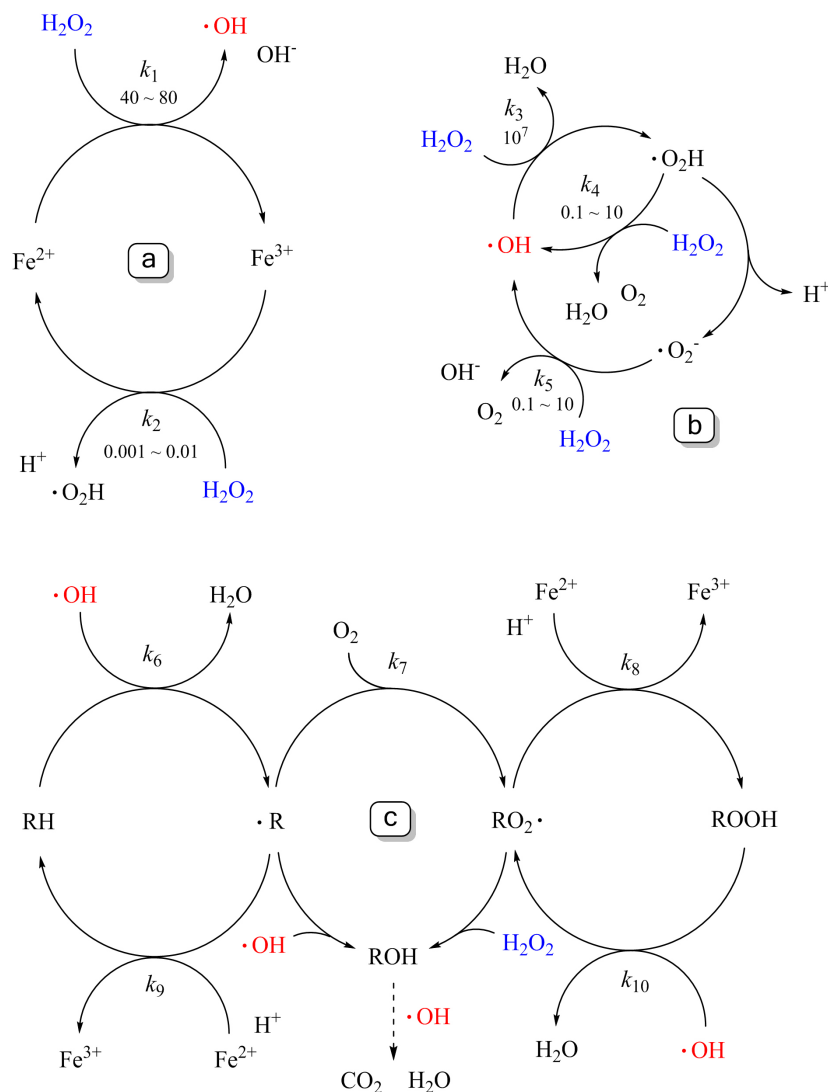
1893 年 Fenton H-J [15]发现  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的混合溶液在 pH 值较低的情况下具有强氧化性,可将酒石酸降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。因此将  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  命名为 Fenton 试剂(芬顿试剂),Fenton 试剂参与的化学反应称为 Fenton 反应。相关研究表明,Fenton 反应主要经历链引发、链传递和链终止三个过程[16][17][18][19]。如图 1 所示, $\cdot\text{OH}$  主要由图 1(a)所述的链引发过程产生,其中反应 2 的一级反应动力学常数  $k_2$  相较反应 1 的  $k_1$  小很多,当  $\text{Fe(II)}$  含量较低时,反应 2 通常是决速步骤;图 1(b)则显示了链传递过程中主要的副反应,包含有过氧化氢分子与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}_2$  和 $\cdot\text{O}_2$  之间的反应;图 1(c)描述了有机化合物与 $\cdot\text{OH}$  发生氧化还原反应的主要过程(链传递过程的主反应),降解过程中伴随碳碳键的断裂,有机物的含碳量逐渐下降,产生大量的低碳中间产物如甲酸、乙酸、草酸等,最终彻底矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。链终止过程则主要是自由基之间的复合反应大量发生,体系中各种自由基的浓度明显下降,Fenton 反应最终停止。

近年来科研人员将光、电、超声、微波等物理场引入 Fenton 体系[20],统称为类 Fenton 过程。Fenton 氧化法适用范围很广,常温常压下可降解众多有机污染物,比如亚甲基蓝、甲基橙、苯酚、四环素、乙二醇、丙二醇、苯并三唑等,使其逐渐降解为有机小分子(含碳量更少),最终矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  等。Fenton 氧化法还可以与其他方法如沉淀法、膜分离法等联用,对有机废水进行预处理或深度处理,已经广泛应用在印染废水、焦油废水、医药废水、垃圾渗滤液、含酚废水等工业废水的处理中[21]。

#### 3.2. Fenton 氧化法中的均相与多相催化

根据催化剂的相态不同,Fenton 氧化法分为均相催化氧化和多相催化氧化。均相催化指催化剂与反应物处于同一相,反应条件温和,操作简单,但催化剂回收困难,产生大量铁泥。研究者对  $\text{Fe(0)}$ 、含铁化合物及其他过渡金属如 Cu, Mn, Ni, Ce 的氧化物或复合物等进行 Fenton 过程的催化研究,希望改善均相 Fenton 反应的诸多不足,从而达到减少试剂用量,简化反应条件,实现催化剂的可控分离和回收利用,进一步提高降解效率等目标[22]。多相 Fenton 催化剂因材料体系不同也具有不同的催化机制,主要有界面催化和溶出离子均相催化的单一因素主导或两者协同作用等情况,反应机理通常较为复杂,也是该领域重要的研究热点之一[23]。

本文将综述 Fenton 氧化法对除冰废水中的冰点抑制剂如乙二醇和丙二醇，增稠剂如聚丙烯酸类和纤维素类，缓蚀剂如有机膦酸和苯并三唑等进行降解的相关研究进展，总结 Fenton 氧化法用于飞机除冰废水处理的可行性和难点，为除冰废水全流程无害化处理提供新的研究思路。



**Figure 1.** The chain initiation process of the Fenton reaction for degrading organic matter: (a) the formation of  $\cdot\text{OH}$ ; the chain transfer process: (b) the side and (c) the main reactions

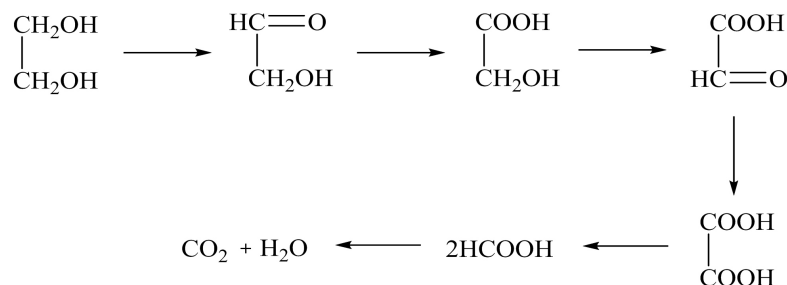
**图 1.** Fenton 体系降解有机物的反应的链引发过程: (a)  $\cdot\text{OH}$  的产生; 链传递过程: (b) 副反应和 (c) 主反应

## 4. Fenton 氧化法在除冰废水降解中的应用研究进展

### 4.1. Fenton 氧化法对乙二醇的降解研究

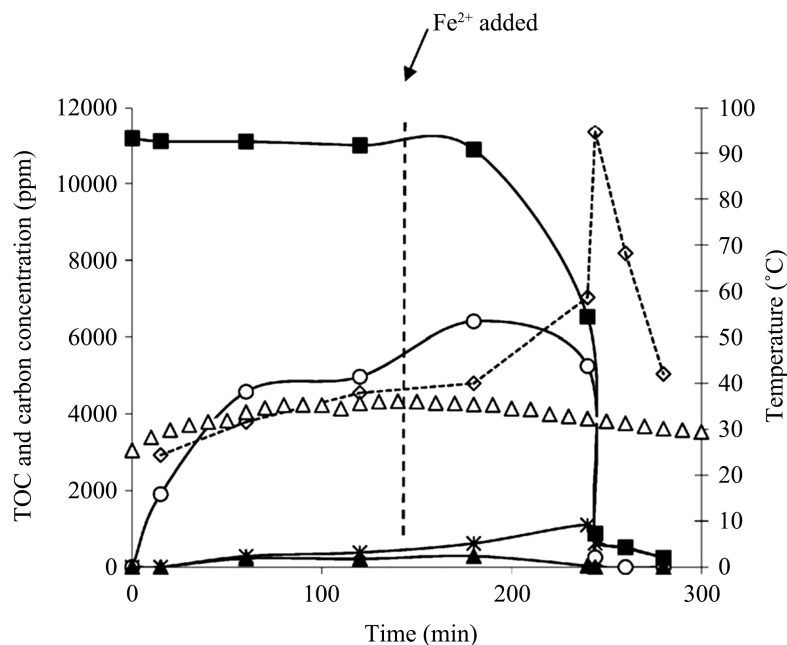
乙二醇(EG)作为冰点抑制剂在 I 型除冰液中含量约为 92%，IV 型除冰液中含量约为 64% [24]。MCGINNIS 等人[25] [26]利用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (光-Fenton)催化体系实现对初始浓度为 1000 ppm 乙二醇废水的有效处理。经实验测定，乙二醇的降解速率常数达到  $1.0 \pm 0.4 \text{ h}^{-1}$ 。UV (最大强度位于 265 nm)光照条

件下可提高 Fenton 体系对乙二醇的降解能力, 但降解速率取决于初始  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。通过设计合理的  $\text{H}_2\text{O}_2$  恒定进料系统有利于提高  $\cdot\text{OH}$  的产率, 从而有效提升该体系对乙二醇的降解效果。通过检测体系中糠醛、乙酸、草酸浓度随时间的变化规律, 推测该系统中的乙二醇降解的可能途径如图 2 所示。



**Figure 2.** The probable mineralization mechanism of ethylene glycol [25] [26]  
**图 2.** 乙二醇矿化的可能途径[25] [26]

ARANA [27]等人对光-Fenton 催化降解高浓度 EG 水溶液( TOC: 11,600 ppm)的过程进行深入研究后发现(如图 3 所示), 当初始  $[\text{Fe}^{2+}]$  为 200 ppm, pH 值为 3.0,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TOC}_0] > 3$ , UV (最大强度位于 365 nm) 光照条件下, 反应开始 120 分钟内, EG 的 TOC 值几乎保持不变, 甲酸的 TOC 值迅速升高后保持基本恒定; 草酸和乙酸的 TOC 值虽具有相似情况, 但总量较低, 此三者为 EG 降解过程中的主要中间物种。反应 150 分钟后, 补加  $\text{Fe}^{2+}$  (200 ppm), 体系温度随即升高至  $94.6^\circ\text{C}$  (240 分钟), 此过程源于 R-COO $\cdot$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成 R-COOH 的放热反应, 结果导致甲酸和乙酸的 TOC 值明显增加。反应体系温度的升高进一步促进  $\cdot\text{OH}$  的形成, 几乎在短时间内(5 分钟内)实现了有机碳的完全矿化。



**Figure 3.** The degradation of high-concentration ethylene glycol by photo-Fenton reaction (Initial TOC: 11,600 ppm) [27]. ■ ethylene glycol, ○ formic acid, ▲ oxalic acid, \* acetic acid, △ aeration temperature, ◇ reaction temperature  
**图 3.** 光-Fenton 催化降解高浓度乙二醇(Initial TOC: 11,600 ppm) [27]。■ 乙二醇, ○ 甲酸, ▲ 草酸, \* 乙酸, △ 曝气温度, ◇ 反应体系温度

最近, ALBA [28]等人研究在光-Fenton 多相体系针对乙二醇的降解过程后发现, 铁掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化剂在初始  $\text{pH} = 3.0$  和浓度为  $1000 \text{ ppm H}_2\text{O}_2$  的条件下, 可以实现对  $1000 \text{ ppm}$  乙二醇的有效降解(61%)。虽然, 目前多相光-Fenton 催化体系对乙二醇的降解能力仍然无法达到均相 Fenton 体系的水平, 但因其易分离、可循环催化、结构稳定、环境友好等特点成为未来多相类 Fenton 催化剂的发展趋势之一。

表 1 对不同 Fenton 催化体系降解 EG 的主要实验条件进行对比和结果分析后发现, 光-Fenton 法较传统 Fenton 法在氧化降解乙二醇时表现更加优异, 总结为以下几个方面的原因: 1) 传统 Fenton 体系 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )对乙二醇的降解过程十分缓慢, 这主要是由于均相催化体系中的  $\text{Fe(II)}$ 消耗较快( $\cdot\text{OH}$ 在反应初期快速生成), 同时  $\text{Fe(III)}$ 易被 EG 降解时的部分中间产物(如草酸)络合掩蔽, 生成较稳定的三草酸合铁, 故而无法转化为  $\text{Fe(II)}$ , 链引发循环不能持续进行; 2) 光-Fenton 体系的优势取决于具有 UV 活性的三草酸合铁络合物发生光解从而释放出  $\text{Fe(II)}$ , 这有利于  $\cdot\text{OH}$  的持续生成; 3)  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TOC}_0]$ 也显著影响 EG 的最终降解率, 该指标同时考虑底物初始浓度和  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量的相对比例, 并且以总有机碳(TOC)反映有机污染物的总量, 针对不同底物具有很好的普适性; 4) 补加  $\text{Fe(II)}$ 在很大程度上加速了反应进程, 这也说明传统 Fenton 链引发循环反应(如图 1(a)中所示)中  $\text{Fe(II)}$ 和  $\text{Fe(III)}$ 之间非平衡的转化机制是影响  $\cdot\text{OH}$  浓度降低的主要原因之一。

**Table 1.** Contrast and performance analysis of the Fenton system for the degradation of EG

**表 1.** Fenton 催化体系降解 EG 的条件对比和性能分析

催化剂体系	初始 pH 值	催化剂浓度/ppm	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{TOC}_0$ mol/mol	EG (TOC)/ ppm	降解率%	反应时间/h	文献
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	3.0	50	0.9	500 (196)	97.0	1.27	[25]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	100	0.09	1000	19.1	0.2	[26]
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	100	0.045	809	21.7	1	[26]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	100	0.9	1000	40.1	0.2	[26]
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	100	0.9	598	91.8	1	[26]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	0.5	(10,650)	18.4	168	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	1.0	(10,650)	25.9	168	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	2.0	(10,650)	69.5	168	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	3.0	(10,650)	87.1	168	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	4.0	(10,650)	87.1	168	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	0.52	(1000)	6.3	48	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	1.06	(1000)	10.1	48	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	1.58	(1000)	12.9	48	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	2.64	(1000)	50.3	48	[27]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3.0	200	3.17	(1000)	60.9	48	[27]



## Continued

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	3.70	(1000)	96.2	48	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	4.23	(1000)	96.0	48	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	0.46	(10,000)	19.0	168	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	0.94	(10,000)	26.1	168	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	2.36	(10,000)	69.9	168	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	2.81	(10,000)	87.3	168	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	3.79	(10,000)	87.0	168	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	3.17	(10,018)	10.8	12	[27]
+UV	3.0	+200	-	-	99.3	7	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	2.63	(12,085)	34.2	72	[27]
+UV	3.0	+200	-	-	99.7	3	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	1.79	(17,760)	26.0	24	[27]
+UV	3.0	+200	-	-	99.4	2.5	[27]
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	14.8	(358)	17.9	1.8	[27]
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	29.6	(358)	97.8	1.8	[27]
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	59.1	(358)	96.5	1.3	[27]
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	118.3	(358)	95.9	1	[27]
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	3.0	200	3.65	(11,600)	1.45	2	[27]
+	3.0	+200	-	-	97.7	2.3	[27]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	3.0	750	0.23	1000	18.0	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	3.0	750	0.45	1000	38.6	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	3.0	750	0.9	1000	61.0	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	7.0	750	0.23	1000	11.8	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	7.0	750	0.45	1000	18.7	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	7.0	750	0.9	1000	24.0	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	10.0	750	0.23	1000	7.6	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	10.0	750	0.45	1000	7.6	3	[28]
UV <sub>365</sub> /Fe/TiO <sub>2</sub> -sol-gel	10.0	750	0.9	1000	14.7	3	[28]

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TOC<sub>0</sub>: 过氧化氢添加量与初始 TOC 的摩尔比; +: 前者反应发生后, 接续反应中新发生变化的实验条件; -: 未给出的实验结果。

## 4.2. Fenton 氧化法对丙二醇的降解研究

早期研究表明, 采用微生物降解处理含丙二醇(PG)的有机废水, 存在效率低、不稳定、易失活等不利因素。Fenton 氧化法是一种高级氧化法, 因其产生的高浓度强氧化性·OH 可降解绝大多数有机物, 故研究者提出 Fenton 反应能对丙二醇废水实现高效降解的猜想。

目前关于 Fenton 氧化法降解丙二醇的研究较少。华东理工大学的曹贵平课题组[29]采用可控 Fenton 体系, 在半连续反应器中加入  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  来处理丙二醇废水。调节适宜的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  加入量有利于·OH 的持续产生, 同时最大限度地减少·OH 自清除效应, 从而提高丙二醇的降解效率。在最佳条件下, 丙二醇的降解率为 99.1%, COD 去除率为 88.4%。他们提出了 Fenton 氧化降解丙二醇的机理如图 4 所示。此研究表明 Fenton 氧化法可以有效降解丙二醇。

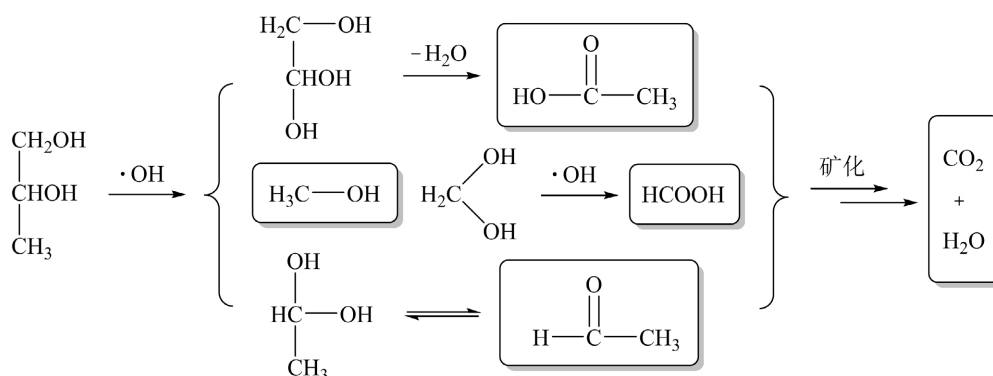


Figure 4. The probable mineralization mechanism of propylene glycol upon oxidation by Fenton [29]  
图 4. 丙二醇经 Fenton 氧化时矿化的可能途径[29]

## 4.3. Fenton 氧化法对增稠剂的降解研究

添加增稠剂可延长除冰液在飞机机身上的附着时间, 有效应对起飞前高湿寒冷恶劣的气候条件。通常市场上销售的增稠剂可按官能团分为无机类、纤维素类、聚丙烯酸类和缩合类聚氨酯类增稠剂, 其中常用的是聚丙烯酸类和纤维素类增稠剂[30] [31]。

瑞尔森大学的 MEHRVAR 等[32] [33]采用光-Fenton 法降解聚丙烯酸溶液, 建立以光-Fenton 反应为基础的的动力学模型, 以光致发光过程中的速率常数作为预测变量, 以 TOC 的去除率作为输出变量, 在不同操作条件下进行实验数据对比。在模拟循环系统中进行了九组实验, 结果显示模型预测与实验数据高度拟合且证实了光-Fenton 法能够高效降解聚丙烯酸溶液, 验证了所提出的模型预测。在最佳操作条件下, 该系统对 TOC 的去除率达 92.44%。余广杰等[34]利用  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 技术处理聚丙烯酸酯废水, 实验发现低 pH 有助于反应的进行, 通过曝气辅助方式可进一步提高降解速率。根据 GC-MS 结果推测聚丙烯酸酯可能的降解过程如下: ·OH 进攻聚合键, 聚丙烯酸酯由长链断裂为短链, 之后·OH 进攻酯基的 C-O 键和烷烃的 C-C 键, 最终生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。高林霞等[35]采用 Fenton 氧化法和其他方法联用处理纤维素废水。首先通过  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  絮凝法进行预处理, 经 Fenton 氧化法处理后, 去除率达到 88.3%, 再利用 SBR 法(厌氧 + 好氧法), 最终去除率进一步达到 90.7%。以上研究表明 Fenton 氧化法可以有效降解聚丙烯酸类、纤维素类增稠剂。

## 4.4. Fenton 氧化法对缓蚀剂的降解研究

考虑到飞机除冰液中高浓度的醇类易腐蚀机体的金属材料, 加入缓蚀剂后能够有效抑制腐蚀。有机



磷酸类缓蚀剂含磷量高, 易引起富营养化, 对水体环境的危害很大。华东理工大学的 YANG 等[36]系统比较了好氧法和 Fenton 氧化法对含磷废水的降解性能。好氧法对含磷废水的降解率高达 98%, 但降解过程一般需要 2 个月以上, 同时还要求有机磷浓度不能高于  $2.26 \text{ CNY/m}^3$ , 实际处理过程中可能面临用地成本高的问题。Fenton 氧化法降解有机磷在经历 1~2 小时的反应过程后, 降解率可达到 86%, 可降解有机磷浓度高达  $8.48 \text{ CNY/m}^3$ 。总体来看, Fenton 氧化法在处理效率和经济效益等方面明显优于好氧法。

苯并三唑(BTA)广泛用于金属材料防腐技术的缓蚀剂成分, 能与其他缓蚀剂联用, 提高缓蚀效率, 除冰液中添加苯并三唑能够发挥良好的稀释和缓蚀作用[37]。大量含有苯并三唑的除冰废水直接排放到周边水系, 严重危害生态系统和人体健康。相关研究已证实传统生物法并不能完全降解苯并三唑, 而 Fenton 氧化法可以实现完全降解。因此, 在传统 Fenton 氧化法的基础上开发一种高效降解苯并三唑的有机废水处理技术是十分迫切的。

PULGARIN 等人[38]研究中性条件下(初始  $\text{pH} = 7.42$ )均相光-Fenton 体系对苯并三唑的降解性能, 在 UV (254 nm)光照条件下 30 分钟可实现近 100% 的去除效果。相比之下, 传统 Fenton 体系在中性条件下几乎无法产生足量的 $\cdot\text{OH}$ , 其降解率仅为 4%。同时, 该研究还对比了模拟日光照射条件下的均相光-Fenton 体系在同样的条件下几乎没有增益效果, 这也说明在中性条件,  $\cdot\text{OH}$  主要来源于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 UV 光解过程。

近年来, 针对多相 Fenton 催化剂的研究多以零价铁、铁氧化物、其他含铁化合物及其复合物(负载型)为主要研究对象。AHMADI 等人[39]在碱性条件下以  $\text{NaBH}_4$  为还原剂对 Fe(II)的氢氧化物进行还原得到零价 Fe 纳米颗粒, 研究其在 UV 光照条件下类 Fenton 反应中的催化活性, 当 UV 光照强度达到 6 W 时, 最佳条件下可实现对苯并三唑 73.4% 的去除率。此外, 他们以粉末活性炭 PAC 负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  制备了  $\text{PAC@Fe}_3\text{O}_4$  催化类 Fenton 反应, 氧化降解苯并三唑, 紫外(UV)光辅助照射下表现出很好的降解性能, 降解率在反应 2 小时后达到 65% 左右。经过五次连续循环反应后, 对苯并三唑的降解效率达 99.5% [40]。JORFI 等人[41]将传统  $\text{TiO}_2$  光催化体系与光-Fenton 体系进行结合, 利用声波辅助共沉淀法制备得到  $\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  磁性复合物, 在 UV 光照条件下催化过硫酸盐和过氧化氢对苯并三唑进行降解, 经历 2 小时的反应过程, 其降解率分别达到 88.6% 和 38.7%。

WU 等[42]以 Zn(II)和 Fe(III)硝酸盐混合溶液为前驱体, 加入 NaOH 引发共沉淀反应, 经洗涤干燥后得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 作为多相 Fenton 催化剂应用于 UV 光辅助的电-Fenton 法降解苯并三唑。传统光电催化氧化对苯并三唑的去除率仅为 66.9%, 通过引入多相 Fenton 催化剂, 在最优条件下, 苯并三唑的降解率可达 92% (3 小时)。他们利用紫外可见吸收光谱、液相质谱联用(LC-MS)分析苯并三唑降解过程的中间产物, 提出苯并三唑的 Fenton 氧化机理如图 5 所示。这说明多相 Fenton 催化剂用于 UV 光辅助的电-Fenton 法在降解苯并三唑方面具有很大的开发潜力, 也将成为研究者争相关注的热点课题。

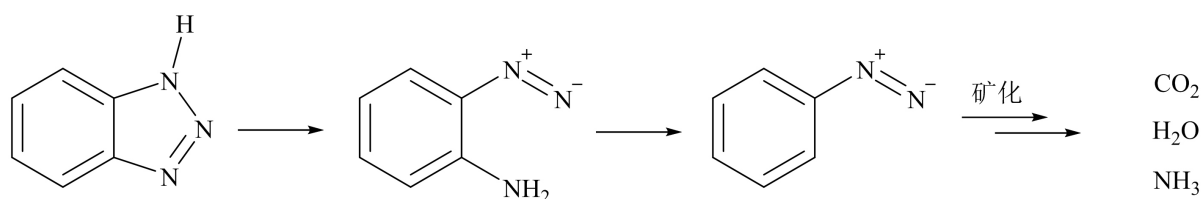


Figure 5. The probable mineralization mechanism of benzotriazole by Fenton oxidation reaction [42]

图 5. Fenton 氧化苯并三唑可能降解途径[42]

非铁基多相 Fenton 催化剂的研究相对较少, ZHANG 等[43]利用马来酸作为还原剂, 与  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$  的混合溶液发生氧化还原反应, 老化后得到棕黑色凝胶, 在空气中煅烧得到介孔  $\text{Cu/MnO}_2$ 。使用该催化剂进行类 Fenton 反应降解苯并三唑, 在中性  $\text{pH}$  条件下 3 小时即可去除 90% 以上的苯并三唑。研究发现,

苯并三唑中的氮原子可以与介孔 Cu/MnO<sub>2</sub> 中的 Cu 形成络合物, 因此催化剂中 Cu 含量提高, 有助于苯并三唑在催化剂表面的吸附和活化过程。值得注意的是, 体系的初始 pH 值接近弱酸性(6.08)时, 该催化剂对苯并三唑的吸附性能最佳, 并使其最终去除率达到 97.4%, 可见这类本身具有良好吸附性能的多相 Fenton 催化剂从底物协同(吸附和催化的协同过程)去除效果来看也具有很高的研究和应用价值。

表 2 总结了不同 Fenton 催化体系对苯并三唑的降解性能及其影响因素, 形成以下几点分析: 1) UV 辅助的均相或多相 Fenton 体系对比单纯 Fenton 体系(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Catalyst)具有更高的催化效率, 这主要归因于 UV 光催化与 Fenton 过程的协同效应有利于产生持续且高浓度的·OH (酸性条件下); 2) 中性条件下传统 Fenton 过程几乎不发生, 此时·OH 产生的主要来源是 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光解; 3) 多相催化剂的初始添加浓度虽然较高, 但因其具有可循环利用的潜在能力, 这类催化剂的循环催化过程仍需进一步研究; 4) 多次少量投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比单次投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 具有更优异的催化效果, 每次投加量的多少仍需实验进一步验证, 旨在实现更高的原子经济性, 这是满足产业成本控制需求的重要一环。

**Table 2.** Conditions comparison and performance analysis of the Fenton system for the degradation of benzotriazole and its derivatives

**表 2.** Fenton 催化体系降解苯并三唑及其衍生物的条件对比和性能分析

催化剂体系	初始 pH 值	催化剂初始浓度/ppm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TOC <sub>0</sub> mol/mol	苯并三唑初始浓度/ppm	降解率%	反应时间/h	文献
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	7.42	5	10.5	2.78	4.0	0.5	[38]
UV <sub>290-780</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	7.42	5	10.5	2.78	4.0	0.5	[38]
UV <sub>254</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	7.42	5	10.5	2.78	100.0	0.5	[38]
UV/Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.0	100	2.0	15	73.4	1	[39]
PAC@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.5~6	300	1.66	120	38.6	3	[40]
UV/PAC@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.5~6	300	1.66	120	78.2	3	[40]
UV/TiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	7.0	400	10	40	38.7	2	[41]
UV/TiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	7.0	400	10(SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ·/TOC)	40	88.6	2	[41]
E/UV/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.0	67	电解产生 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18	91.2	3	[42]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	100	33.3	6	60.2	2	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	200	33.3	6	67.4	2	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	500	33.3	6	88.7	2	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	700	33.3	6	92.8	2	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	1000	33.3	6	96.1	2	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	1000	66.6	6	79.9	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	1000	16.5	6	76.3	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	1000	3.33	6	78.0	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	1000	1.65	6	69.5	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	1000	0.33	6	56.3	1	[43]

## Continued

UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	2.63	1000	0	6	2.6	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	7.9	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	3.40	1000	0	6	50.7	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	98.5	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	4.40	1000	0	6	77.6	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	94.1	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	6.08	1000	0	6	91.3	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	97.4	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.12	1000	0	6	59.7	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	87.1	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	8.23	1000	0	6	56.9	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	83.2	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	10.57	1000	0	6	27.1	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	62.8	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	11.00	1000	0	6	2.9	0.33	[43]
+	-	-	+33.3	-	25.0	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	500	0	6	56.9	0.5	[43]
+	-	-	+16.7	-	84.6	1	[43]
UV/Cu/MnO <sub>2</sub>	7.13	500	0	6	50.7	0.5	[43]
+	-	-	+3.33	-	79.3	0.17	[43]
+	-	-	+3.33	-	95.8	0.17	[43]
+	-	-	+3.33	-	98.1	0.17	[43]

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TOC<sub>0</sub>: 过氧化氢添加量与初始 TOC 的摩尔比; +: 前者反应发生后, 接续反应中新发生变化的实验条件; -: 未给出的实验结果。

#### 4.5. Fenton 氧化法对混合型除冰废水的协同降解研究

目前, 考虑到除冰废水中污染物的多元性, 冰点抑制剂乙二醇/丙二醇、增稠剂和缓蚀剂同时参与 Fenton 过程的协同降解机制尚不十分明确。DELUNA 等[44]深入研究了 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 芬顿体系对吡虫啉(IMD) 杀虫剂的氧化降解性能, 提出了两步降解机理来说明 Fe<sup>2+</sup>在 Fenton 反应第一阶段快速被消耗, 在第二阶段 Fe<sup>2+</sup>缓慢再生的变化趋势(速控步骤), 进一步证实了 Fenton 反应的经典过程。值得注意的是, 丙二醇作为商业吡虫啉(IMD)杀虫剂的辅料一同参与 Fenton 反应降解过程, PG 和 IMD 在与·OH 反应时存在竞争机制, 随着 PG 含量的升高, 大量·OH 被消耗, 造成 IMD 的降解率显著下降, 只有进一步增大 Fe<sup>2+</sup>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的初始浓度才能够有效实现 PG 存在时对 IMD 完全降解的要求。因此, 研究清楚乙二醇/丙二醇、

增稠剂、缓蚀剂之间同  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应的竞争或协同机制, 对于 Fenton 氧化法实际应用于飞机除冰废水处理具有十分重要的技术指导意义。

## 5. 结语

Fenton 氧化法历经多年的发展已在很多领域得到广泛应用, 可以高效、经济地降解绝大多数有机污染物。本文通过综述发现 Fenton 氧化法对乙二醇、丙二醇, 聚丙烯酸类、纤维素类增稠剂, 苯并三唑类缓蚀剂均表现出良好的催化降解性能。飞机除冰废水回收、浓缩、提纯过程中产生的低浓度含醇废水伴有一定量的增稠剂和缓蚀剂, 利用 Fenton 氧化法对其进行氧化降解处理可有效实现除冰废水全流程无害化处理的基本要求, 这也为实现绿色机场建设和节能减排目标提供了可行性的思路。

目前, Fenton 氧化法实际应用于飞机除冰废水处理时仍然面临几个方面的挑战: 1) 从传统均相催化体系向多相催化体系的发展演变, 其关键在于新型高效多相 Fenton 催化剂的开发; 2) 研究物理场辅助的类 Fenton 过程, 结合动力学模拟和反应机制研究, 分析影响 Fenton 法降解不同污染物的物理化学因素; 3) Fenton 氧化法在以往研究中分别表现出对乙二醇、丙二醇、增稠剂和缓蚀剂等单一成分良好的去除能力, 但在实际应用中上述几种物质在 Fenton 反应过程的竞争或协同降解效应尚不明确, 需要进一步探讨; 4) 除冰废水回收处理过程复杂, Fenton 氧化法在实际应用中需要与前处理技术、蒸馏、生物降解等过程联用, 从而实现除冰废水的全流程无害化处理。因此, 亟需针对上述关键问题开展相关研究, 结合除冰废水污染物的类型及特点, 开发一系列低成本高效处理飞机除冰废水的类 Fenton 技术。

## 基金项目

中国民航大学中央高校基本科研业务费(3122019153); 中国民航大学科研启动基金(2020KYQD95)。

## 参考文献

- [1] 中国民用航空局. 2019 年民航行业发展统计公报[R]. 北京: 中国民用航空局发展规划司, 2020.
- [2] 李强, 孙施曼, 张雯. 中国绿色机场建设现状与发展趋势[J]. 建设科技, 2017(8): 38-41.
- [3] 金宜斌. 飞机积冰与冬季飞行[J]. 中国民用航空, 2007(11): 41-43.
- [4] 夏祖西, 彭华乔, 苏正良, 柳华, 魏源送. 机场除冰液对环境的影响[J]. 中国民用航空, 2008(9): 51-52.
- [5] 夏祖西, 彭华乔, 苏正良, 魏源送. 机场除冰液对水环境影响的研究进展[J]. 四川环境, 2009, 28(1): 54-56+109.
- [6] 李斌. 飞机除冰/防冰液及除冰技术[J]. 清洗世界, 2012, 28(1): 26-31
- [7] 曾萍, 彭华乔, 吴海涛, 苏正良, 夏祖西. 飞机除冰废水处理研究进展[J]. 四川环境, 2016, 35(4): 123-127.
- [8] 杨敏. 西宁机场机坪除冰液残留问题的研究[J]. 民航学报, 2018, 2(1): 4-6.
- [9] 张晋. 大兴机场的智慧[J]. 大飞机, 2020(2): 58-62.
- [10] Cancilla, D.A., Martinez, J. and Van Aggelen, G.C. (1998) Detection of Aircraft Deicing/Antiicing Fluid Additives in a Perched Water Monitoring Well at an International Airport. *Environmental Science & Technology*, **32**, 3834-3835. <https://doi.org/10.1021/es980489k>
- [11] Switzenbaum, M.S., Veltman, S., Mericas, D., Wagoner, B. and Schoenberg, T. (2001) Best Management Practices for Airport Deicing Stormwater. *Chemosphere*, **43**, 1051-1062. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00199-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00199-5)
- [12] 赵鸿铎, 姚祖康, 张长安, 刘春晨. 飞机除冰液对停机坪水泥混凝土的影响[J]. 交通运输工程学报, 2004, 4(2): 1-5.
- [13] 刘占孟, 徐礼春, 赵杰峰, 李静, 胡锋平. 新型高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展[J]. 水处理技术, 2018, 44(1): 7-12+25.
- [14] 朱海波, 景振江. 芬顿氧化法在制药废水预处理中的应用分析[J]. 环境与发展, 2020, 32(6): 83-84.
- [15] Fenton, H.J.H. (1894) LXXIII.—Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **65**, 899-910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

- [16] Haber, F. and Weiss, J. (1934) The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, **147**, 332-351. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>
- [17] Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014) A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- [18] Pereira, M.C., Oliveira, L.C.A. and Murad, E. (2018) Iron Oxide Catalysts: Fenton and Fentonlike Reactions—A Review. *Clay Minerals*, **47**, 285-302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>
- [19] Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G. and He, H. (2019) Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **255**, Article ID: 117739. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>
- [20] Brillas, E. and Garcia-Segura, S. (2020) Benchmarking Recent Advances and Innovative Technology Approaches of Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Related Processes: A Review on the Relevance of Phenol as Model Molecule. *Separation and Purification Technology*, **237**, Article ID: 116337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>
- [21] 曾丹林, 刘胜兰, 张崎, 胡江生, 赵磊, 龚晚君, 等. Fenton 及其联合法处理有机废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(4): 14-17+24.
- [22] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G. and Wang, P. (2016) A Review on Fenton-Like Processes for Organic Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- [23] He, J., Yang, X., Men, B. and Wang, D. (2016) Interfacial Mechanisms of Heterogeneous Fenton Reactions Catalyzed by Iron-Based Materials: A Review. *Journal of Environmental Sciences*, **39**, 97-109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- [24] 马好霞, 余红发, 李创, 曹文涛. 有机飞机除冰液作用下普通混凝土的抗冻性微观机理分析[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2017, 44(11): 73-80.
- [25] McGinnis, B.D., Adams, V.D. and Middlebrooks, E.J. (2000) Degradation of Ethylene Glycol in Photo Fenton Systems. *Water Research*, **34**, 2346-2354. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00387-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00387-5)
- [26] McGinnis, B.D., Adams, V.D. and Middlebrooks, E.J. (2001) Degradation of Ethylene Glycol Using Fenton's Reagent and UV. *Chemosphere*, **45**, 101-108. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00597-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00597-X)
- [27] Araña, J., Méndez, J.A.O., Melián, J.A.H., Doña Rodríguez, J.M., González Díaz, O. and Pérez Peña, J. (2012) Thermal Effect of Carboxylic Acids in the Degradation by Photo-Fenton of High Concentrations of Ethylene Glycol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **113**, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.025>
- [28] Ardila-Arias, A.N., Berrío-Mesa, E., Arriola-Villaseñor, E., Álvarez-Gómez, W.F., Hernández-Maldonado, J.A., Zepeda-Partida, T.A., et al. (2019) Degradation of Ethylene Glycol through Photo-Fenton Heterogeneous System. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, **18**, 91-109. <https://doi.org/10.22395/rium.v18n35a6>
- [29] Wang, H.Y., Hu, Y.N., Cao, G.P. and Yuan, W.-K. (2011) Degradation of Propylene Glycol Wastewater by Fenton's Reagent in a Semi-Continuous Reactor. *Chemical Engineering Journal*, **170**, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.030>
- [30] 赵芯, 张亚博, 苏正良, 张帆, 王强. 非牛顿型飞机除冰/防冰液增稠体系及增稠机理研究[J]. 精细与专用化学品, 2015, 23(2): 9-12.
- [31] 刘雪奇, 周洪, 梅拥军, 张圆, 崔艾军, 高秋月. PAC/PI/PAM 去除飞机除冰废水中增稠剂的研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(3): 77-80.
- [32] Ghafoori, S., Mehrvar, M. and Chan, P.K. (2014) A Statistical Experimental Design Approach for Photochemical Degradation of Aqueous Polyacrylic Acid Using Photo-Fenton-Like Process. *Polymer Degradation & Stability*, **110**, 492-497. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.015>
- [33] Ghafoori, S., Mehrvar, M. and Chan, P.K. (2013) Photoassisted Fenton-Like Degradation of Aqueous Poly(Acrylic Acid): From Mechanistic Kinetic Model to CFD Modeling. *Chemical Engineering Research and Design*, **91**, 2617-2629. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.019>
- [34] 余广杰, 薛罡, 高品. 零价铁类芬顿技术处理聚丙烯酸酯废水研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(8): 94-98.
- [35] 高林霞, 皮科武, 万端极. Fenton 试剂+SBR 法处理纤维素废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(S1): 82-84+234.
- [36] Yang, L., Sheng, M., Zhao, H., Qian, M., Chen, X., Zhuo, Y., et al. (2019) Treatment of Triethyl Phosphate Wastewater by Fenton Oxidation and Aerobic Biodegradation. *The Science of the Total Environment*, **678**, 821-829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.020>
- [37] 徐瑞峰, 罗意, 薛卫国. 苯并三唑缓蚀机理的探讨[J]. 合成润滑材料, 2017, 44(1): 22-24.



- [38] De La Cruz, N., GimÉnez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L.F. and Pulgarín, C. (2012) Degradation of 32 Emergent Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge. *Water Research*, **46**, 1947-1957. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>
- [39] Ahmadi, M., Rahmani, K., Rahmani, A. and Rahmani, H. (2017) Removal of Benzotriazole by Photo-Fenton Like Process Using Nano Zero-Valent Iron: Response Surface Methodology with a Box-Behnken Design. *Polish Journal of Chemical Technology*, **19**, 104-112. <https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0015>
- [40] Ahmadi, M., Kakavandi, B., Jorfi, S. and Azizi, M. (2017) Oxidative Degradation of Aniline and Benzotriazole over  $\text{Pac@Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ : A Recyclable Catalyst in a Heterogeneous Photo-Fenton-Like System. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **336**, 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.014>
- [41] Jorfi, S., Kakavandi, B., Motlagh, H.R., Ahmadi, M. and Jaafarzadeh, N. (2017) A Novel Combination of Oxidative Degradation for Benzotriazole Removal Using  $\text{TiO}_2$  Loaded on  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ @C as an Efficient Activator of Peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 216-230. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.035>
- [42] Wu, J., Pu, W., Yanh, C., Zhang, M. and Zhang, J. (2013) Removal of Benzotriazole by Heterogeneous Photoelectro-Fenton Like Process Using  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles as Catalyst. *Journal of Environmental Sciences*, **25**, 801-807. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60117-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60117-X)
- [43] Zhang, Y., Liu, C., Xu, B., Qi, F. and Chu, W. (2016) Degradation of Benzotriazole by a Novel Fenton-Like Reaction with Mesoporous  $\text{Cu/MnO}_2$ : Combination of Adsorption and Catalysis Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **199**, 447-457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.003>
- [44] Deluna, M.D.G., Retumban, J.D., Garciassegura, S. and Lu, M.-C. (2017) Degradation of Imidacloprid Insecticide in a Binary Mixture with Propylene Glycol by Conventional Fenton Process. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **20**, Article ID: 20170012. <https://doi.org/10.1515/jaots-2017-0012>