

综述

过氧化氢在水处理中的应用与研究进展

周运梵¹, 阮秀秀¹, 黄 驰², 余远斌^{3*}

(1. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072; 3. 浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 过氧化物广泛应用于水处理领域, 对水体中的重金属离子、有害细菌、难降解有机物有良好的去除效果, 其研发与普及成为环保领域高度关注的课题。该文综述了在高级氧化技术中过氧化氢不同活化方式在水处理过程中的作用机制及其应用研究进展。主要从活化过氧化氢、减少过氧化氢消耗 2 个方面重点探讨了近年来不断发展的催化剂活化、外加能量活化、与其他氧化剂联用活化过氧化氢及过氧化氢光催化与电催化的原位生成在水处理中的研究和应用进展。针对过氧化物的新型活化方式有较大的研究潜力, 对拓展和加速推进新型过氧化物在水处理领域的应用与研究及过氧化物缓释材料在减少过氧化物对体系中催化剂与稳定性的影响进行了展望。

关键词: 过氧化物; 过氧化氢; 高级氧化; 水处理; 活化机制

中图分类号: TQ123.6; TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2590-13

Application and research progress of hydrogen peroxide in water treatment

ZHOU Yunfan¹, RUAN Xiuxiu¹, HUANG Chi², SHE Yuanbin^{3*}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China; 3. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Peroxides are widely used in the field of water treatment, and have good removal effects on heavy metal ions, harmful bacteria and difficult to degrade organic matter in water bodies. Their research and development and popularization have become highly concerned topics in the field of environmental protection. The mechanism and application research progress of different activation modes of hydrogen peroxide in advanced oxidation in the water treatment process were reviewed. The research and application progress of catalyst activation, external energy activation, activation of hydrogen peroxide in combination with other peroxides, photocatalytic and electrocatalytic *in situ* generation of hydrogen peroxide in water treatment were discussed from the two aspects of activation and reduction of hydrogen peroxide consumption. In view of the great research potential of new activation modes of peroxides, it was expected to expand and accelerate the application and research of new peroxides in the field of water treatment and to reduce the influence of peroxides on catalysts and stability in the system.

Key words: peroxide; hydrogen peroxide; advanced oxidation process; water treatment; activation mechanisms

近年来, 排放工业废水与生活污水、使用化肥与农药、生活垃圾处理不当等现象造成了水体富营养化^[1]、水体重金属含量超标、水体难降解有机物含量超标等水体污染, 新型水处理技术的研发与普及具有极大意义。有效去除这些新出现的污染物已成为水处理中的一个具有挑战性的问题。然而, 传统的生物水处理技术无法有效去除这些新兴的有机

化合物。相应地, 高级氧化工艺 (AOPs) 因其反应速度快、适用性广、环境友好等特点而成为一种很有前途的方法^[2-3]。

AOPs 是通过产生高活性自由基, 如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 或硫酸根自由基 ($\text{SO}_4\cdot^-$) 等去除污染物的技术过程, 能够使绝大多数有机污染物完全矿化或部分分解^[4]。通常, 氧化剂的氧化能力与其标准电

极电位成正相关(表 1)。相较于其他常见氧化物质, $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\bullet$ 有更高的标准电极电位, 代表其拥有更强的氧化能力^[5]。 $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\bullet$ 可通过活化典型的过氧化物的方式产生, 如过氧化氢 (H_2O_2)、过氧乙酸 (PAA)、过硫酸盐 (PMS) 等, 如图 1 所示。通过电子转移等途径, $\bullet\text{OH}$ 几乎可以与水中所有的有机物进行反应, 使有机物迅速被氧化分解成小分子, 直至降解为 CO_2 、 H_2O 和无机盐, 从而达到水处理的目的。其反应机制如下 (R 代表烷基或烷基):

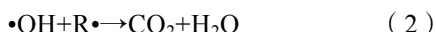
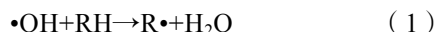
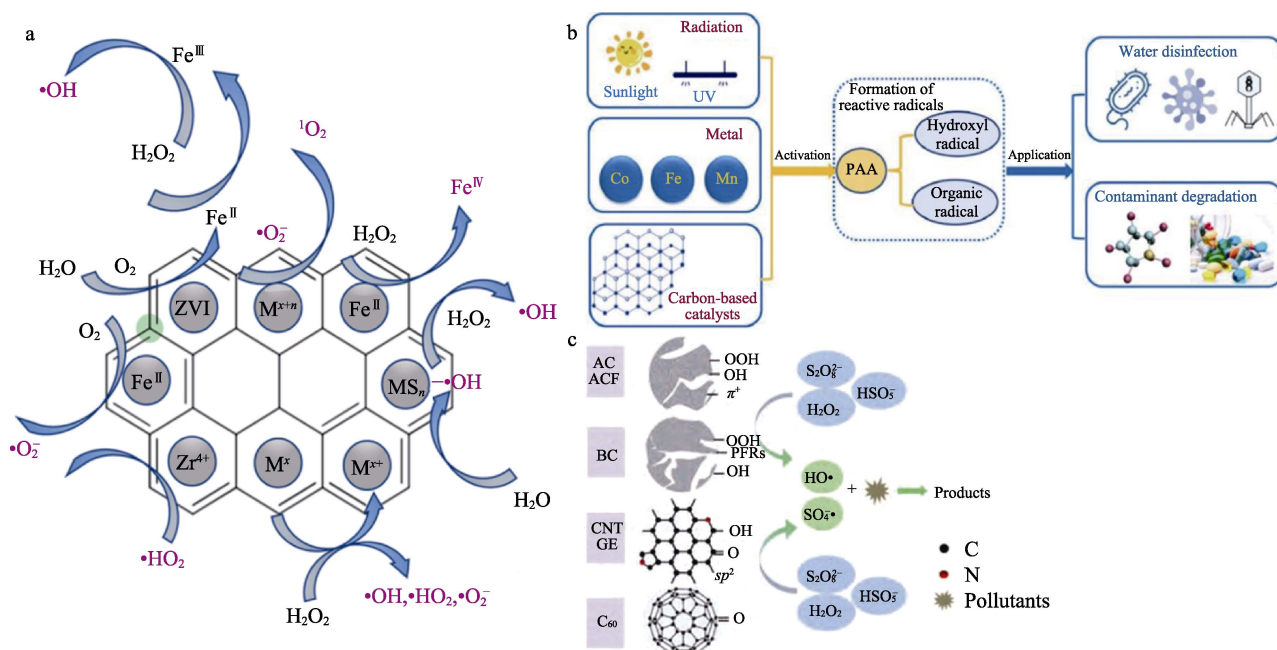


表 1 常见氧化物质标准电极电位

Table 1 Standard electrode potentials of common oxides

氧化物种类	标准电极电位/V
F_2	3.05
$\bullet\text{OH}$	2.80
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
MnO_2	1.68
ClO_2	1.23
Cl_2	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1.36
O_2	1.23
$\text{SO}_4\bullet$	2.80

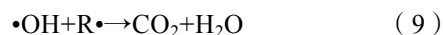
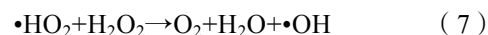
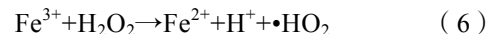
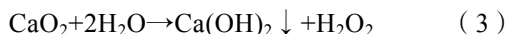


M 代表不同的金属元素; AC 为活性炭; ACF 为活性炭纤维; BC 为生物炭; CNT 为碳纳米管; GE 为石墨烯; C_{60} 为富勒烯; PFRS 为持久性自由基

图 1 金属位活化 H_2O_2 产生 $\bullet\text{OH}$ 的机理 (a)^[6]; 过氧乙酸应用于水处理的常见机理及活化方式 (b)^[7]; 活化过硫酸盐产生 $\bullet\text{OH}$ 示意图 (c)^[8]

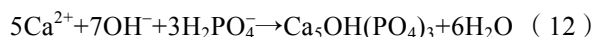
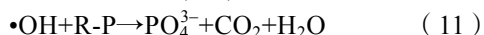
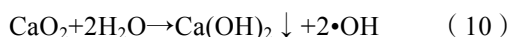
Fig. 1 Mechanism of activation of H_2O_2 by metal site to produce $\bullet\text{OH}$ (a)^[6]; Common mechanism and activation mode of peracetic acid applied to water treatment (b)^[7]; Schematic diagram of activation of persulfate to produce $\bullet\text{OH}$ (c)^[8]

H_2O_2 是常见的多用途散装化学品和“绿色”氧化剂, 因为它的活性氧百分比高, 生产成本低, 而且唯一的副产品是 H_2O , 备受人们的青睐。 H_2O_2 与不同催化剂的联用可以产生大量的 $\bullet\text{OH}$, 从而降解水中的污染物。此外, 利用原位生成 H_2O_2 技术可以使 H_2O_2 缓慢生成, 并在催化剂表面快速分解产生 $\bullet\text{OH}$, 从而实现氧化剂的高效利用, 并降低污染物处理成本。例如: 在过氧化钙 (CaO_2) 高级氧化技术中, CaO_2 作为 H_2O_2 缓释剂, 通过与 H_2O 反应原位生成 H_2O_2 , 进而产生 $\bullet\text{OH}$ 来氧化分解水体中的难降解有机物, 常与 Fenton 试剂法联用, 加入 Fe^{2+} 作为催化剂, 其主要的反应过程如下:

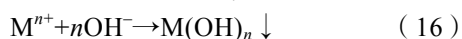
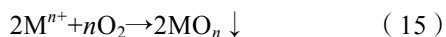
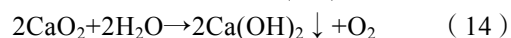
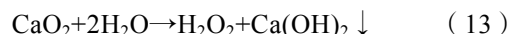


对于水体中的磷以及重金属, 该技术仍具有良好的效果。例如: 在含磷量较高的水体中加入 CaO_2 后, CaO_2 与水反应产生 $\bullet\text{OH}$ 与 Ca^{2+} , 且水体的 pH 升高, 水体中的有机磷 (R-P) 能被 $\bullet\text{OH}$ 氧化生成磷酸盐, 在碱性条件下 Ca^{2+} 与磷酸盐反应会生成羟基

磷酸钙沉淀, 达到除磷的目的^[9-10]。反应过程如下:



熊鑫等^[11]的研究表明, CaO_2 对磷的去除高度符合 Langmuir 方程, 属于单分子层的化学吸附, 吸附速率随溶液中磷酸盐浓度的升高而升高。BALCI 等^[12]的研究结果表明, CaO_2 对磷的去除率接近 100%。此外, 向水体中直接加入 CaO_2 后, CaO_2 与水反应, 水中会释放出 O_2 及 OH^- , 从而与废水中的重金属离子形成金属氧化物、氢氧化物和过氧化物 (金属为 Cu、Mn、Zn、Cr、As) 沉淀, 其反应机制如下:

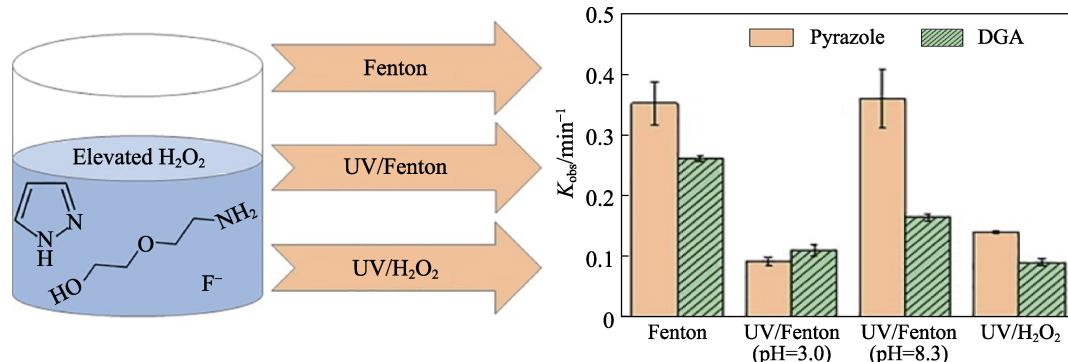


本研究拟综述近年来有关 H_2O_2 基 AOPs 去除废水中不同污染物的进展, 探讨不同 H_2O_2 活化方式对污染物的降解效果, 其中包括 Fenton 试剂法、金属有机框架 (MOFs) 活化、碳基材料活化, 还可以通

过外加能量以及与其他氧化剂联用等多种方式实现 H_2O_2 活化。在评价催化剂种类和催化方式等因素的基础上, 对不同 H_2O_2 基 AOPs 对污染物的去除效率进行评价, 并对其他新型过氧化物在高级氧化技术中的广阔应用前景进行展望。

1 H_2O_2 的催化氧化

H_2O_2 被活化产生活性自由基的方式往往决定其氧化能力与污染物的去除效果, 目前采用的 H_2O_2 活化方式可以分为以下 3 类。(1) 催化剂活化: 加入碳基材料、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等过渡金属离子催化 H_2O_2 产生更多 $\cdot\text{OH}$, 常见的有 Fenton 试剂法、碳基材料催化法^[13]; (2) 物理方法活化: 通过紫外线照射、外加电源电解等物理方式活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 常见的方法为 UV/ H_2O_2 高级氧化法^[14]; (3) 与其他氧化剂联用: H_2O_2 与其他能够产生高能自由基的氧化剂联用, 可以在体系中产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 常见的方法为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 高级氧化法^[15]。除此之外, 目前还有研究将如上 3 种活化方式中的 2 种或 3 种结合起来, 从而提高 H_2O_2 的活化程度, 如类 Fenton 试剂法等 (见图 2)。



K_{obs} 表示拟一级反应速率常数; DGA 表示二甘醇胺

图 2 高级氧化技术中过氧化氢常见活化方式及其作用效果^[16]

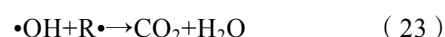
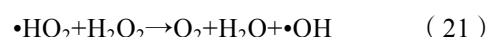
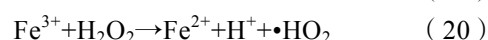
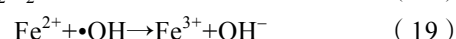
Fig. 2 Common activation methods and their effects of hydrogen peroxide in advanced oxidation technology^[16]

1.1 金属离子与金属氧化物活化过氧化氢

化学方法活化 H_2O_2 分为均相催化剂和非均相催化剂。非均相催化剂一般为金属氧化物; 均相催化剂主要应用 Co、Fe、Mn 离子等, 虽然活化效果良好, 但其残存离子会造成水体二次污染。过渡金属的氧化物与离子在催化过程中金属元素价态可变, 是优异的 H_2O_2 催化活化材料。其中, 非均相催化剂以 Fe_3O_4 、 MnO_2 为主, 均相催化剂则以 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 为主。

Fenton 试剂法是最早应用于 H_2O_2 活化的方法, 法国科学家 Fenton 发现, 在酸性条件下, H_2O_2 中加入 Fe^{2+} 后氧化能力大幅提升, 因此将这种组合命名为 Fenton 试剂, 使用这种试剂的反应称为 Fenton

反应^[17]。经典 Fenton 试剂是由 H_2O_2 与 Fe^{2+} 组成的混合氧化体系, 以 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的链式反应催化生成 $\cdot\text{OH}$ 。在反应体系内, $\cdot\text{OH}$ 首先与有机污染物 (RH) 反应生成游离基 $\text{R}\cdot$, $\text{R}\cdot$ 进一步被 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成 CO_2 和 H_2O , 使有机污染物最终得以降解, 反应过程如下:



Fenton 氧化工艺得到广泛普及和适用的主要原因是: (1) 氧化自由基是在环境压力和温度下产生

的, 不需要复杂的反应设施; (2) 其简单灵活的特性易于作为独立或混合的系统实施 (表 2), 也便于与现有的水处理工艺如混凝、过滤、生物氧化等集成。

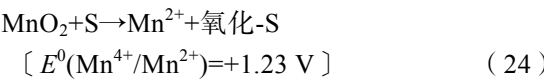
表 2 不同基于 Fenton 的 AOPs 的关键反应途径及优势
Table 2 Different key reaction pathways and advantages of Fenton-based AOPs

Fenton 工艺类型	关键反应途径	优势	参考文献
传统 Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	只需要 Fe^{2+} 盐和 H_2O_2 ; 工作环境友好; 无传质限制	[18-19]
光-Fenton (紫外光或太阳光)	(a) $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+} + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{2+}$ (b) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ (c) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	大幅度减少铁泥废物; 促进 H_2O_2 的分解	[20-21]
电-Fenton	(a) $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (阴极) (b) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ (c) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (阴极)	H_2O_2 和 Fe^{2+} 的原位形成不用额外投加氧化剂; Fe^{3+} 盐或牺牲铁电极可作为铁源	[21]
超声波-Fenton	(a) $\text{H}_2\text{O} + \text{超声波} \rightarrow \bullet\text{H} + \bullet\text{OH}$ (b) $2\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (c) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ (d) $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{超声波} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \bullet\text{HO}_2 + \text{H}^+$ (e) $\text{O}_2 + \text{超声波} \rightarrow 2\bullet\text{O}$ (f) $\bullet\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	使用水和氧作为 $\bullet\text{OH}$ 生成的附加前驱体; Fe^{2+} 催化剂易于再生	[22]
超声波-光-Fenton	超声波-芬顿和光-芬顿反应的组合	降低了非均相催化体系的传质限制; 降低了初始 Fe^{2+} 用量	[18]

Fenton 法的缺陷在于 Fenton 法要求在酸性条件下进行, pH 适用范围较小, H_2O_2 所需试剂量偏大, 反应体系中需不断补充 Fe^{2+} ; 同时部分初始物质不能完全矿化, 转化为某些中间产物。这些中间产物可能会抑制 $\bullet\text{OH}$ 的生成, 并且与 Fe^{3+} 形成络合物造成二次污染^[23]。

然而, 过渡金属氧化物 (如 Fe_3O_4 、 MnO_2) 作为非均相催化剂, 则不会造成二次污染的问题。所有天然存在的锰物种 (矿物和矿石) 主要含有 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的氧化物 (Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 和 MnO_2)。然而, 锰在水生环境中仅以 Mn^{2+} 或 Mn^{4+} 的形式存在, 并且“生物可利用”的二价形式仅在低 pH ($\text{pH} < 4$) 和还原条件下才稳定^[24]。在好氧中性条件下, Mn^{2+} 完全氧化为 Mn^{4+} 包括中间形成胶体 Mn^{3+} -氢氧化物和随后转化为 MnO_2 。 Mn^{4+} 可以很容易地通过化学

氧化还原过程还原为 Mn^{2+} [式 (24)], 使得 MnO_2 成为直接转化水毒素的强大氧化剂。



在 AOPs 应用方面, 锰基催化剂因其高催化活性, H_2O_2 和非均相锰氧化物之间的反应已经得到了深入的研究。虽然所有可能的氧化物多晶态 (MnO 、 Mn_3O_4 、 MnOOH 和 MnO_2) 都能在水溶液中与 H_2O_2 有效地反应, 但反应机理非常复杂^[25]。根据物理形态 (无负载或负载氧化物)、化学成分 (纯相或混合相) 和浓度 (氧化物和 H_2O_2) 的不同, H_2O_2 分解会产生不同类型的活性自由基 (ROS), 包括 $\bullet\text{OH}$ 和超氧化物 ($\bullet\text{O}_2^-$) (表 3)。因而, 作为非均相催化剂的过渡金属氧化物在具有良好过氧化物活化能力的同时, 还可以避免金属离子造成的二次污染, 可以很好地应用于污水处理。

表 3 氧化锰/ H_2O_2 体系中 ROS 的产生
Table 3 Production of ROS in manganese oxide/ H_2O_2 system

锰氧化物	催化剂结构	活性氧物种	目标污染物	参考文献
MnO	介孔碳纳米复合材料	$\bullet\text{OH}$	苯酚	[26]
MnO_x	有序介孔材料	$\bullet\text{OH}$	诺氟沙星	[27]
$\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	八面体分子筛	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{HO}_2$	亚甲基蓝 (MB)	[28]
Mn_3O_4	SBA-15 纳米复合材料	$\bullet\text{OH}$	乙醇	[29]
$\beta\text{-MnO}_2$	软锰矿	$\bullet\text{O}_2^-$	苯酚	[30]

1.2 MOFs 活化 H_2O_2

MIL-53(Fe)、MIL-88(Fe)、MOF-5(Zn)、MOF-3(Co) 等近几年应用于 H_2O_2 活化的铁基、锌基、钴基 MOF

材料的作用机制都是基于过渡金属离子在催化过程中金属元素价态可变, 是优异的 H_2O_2 催化活化材料。由于 MOFs 的结构具有高度可调性, 某些 MOFs

还具备特殊的光学或声学特性, 可以针对所需活化的 H_2O_2 与需去除的污染物设计其空间结构, 从而提升催化剂的催化能力。

H_2O_2 可以被氧化还原的金属激活, 产生高反应性 $\cdot\text{OH}$, 通过羟基加成或氢原子提取有效分解有机物, 称为 Fenton 或类 Fenton 的工艺。自 20 世纪 60 年代的开创性实践以来, Fenton 的化学研究已经在废水

处理中得到了广泛的应用^[31]。然而, MOFs 作为催化剂的应用直到 2015 年才得到证实, 这为设计具有优越性能的高效催化剂开辟了新的可能性。诸多铁基 MOFs, 如 MIL-53(Fe)、MIL-88(Fe)、MIL-100(Fe)、MIL-101(Fe) 和 MIL-68(Fe) 等被应用于 H_2O_2 的 Fenton 活化法中, 比其他材料有明显的优势^[32], MIL-100(Fe) 活化 H_2O_2 的催化机制^[33], 见图 3。

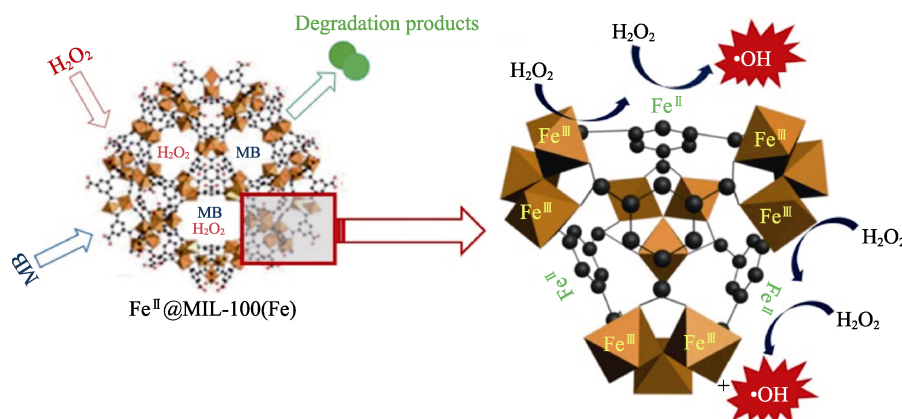
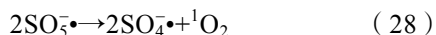
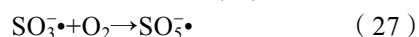
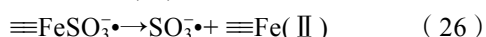
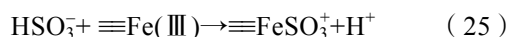


图 3 MIL-100(Fe)活化 H_2O_2 的催化机制^[33]

Fig. 3 Catalytic mechanism of H_2O_2 activation by MIL-100(Fe)^[33]

LU 等^[34]研究了 MIL-68(Fe)催化 H_2O_2 的类 Fenton 系统的性能, 并观察到在 MIL-68(Fe)/ H_2O_2 过程中引入微量 HSO_3^- 可意外地使反应速率急剧加快, 仅在 20 min 内达到 97.5% 的甲基橙去除率。据推测, HSO_3^- 可以通过反应 (25) 和 (26) 促进 Fe(III) 向 Fe(II) 的转化。加速的 Fe(III)/Fe(II) 循环并促进 Fenton 反应中 $\cdot\text{OH}$ 的产生。 HSO_3^- 的引入还导致其他活性物质的产生, 如硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) [反应 (27)~(28)], 有利于增强有机污染物的氧化。



通过修改 MIL-88B(Fe) 等铁基 MOFs 来促进 Fe(III) 到 Fe(II) 的转化, 可促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生和污染物的去除。由于 MOFs 具有较高的结构可调性, 修饰 Fe-MOFs 中的有机配体有较高的可行性, 嵌入不同的亲电基团可以降低 Fe(III) 位点的电子密度, 并随后提高催化剂的活性。

GAO^[35]等制备了几种具有不同功能基团的改性 MIL-88B(Fe) [MIL-88B(Fe)-X, X=Br、CH₃、NH₂ 或 NO₂], 并研究了其活化 H_2O_2 的性能。在 30 min 内, 在 MIL-88B(Fe)-NH₂、MIL-88B(Fe)-CH₃ 和 MIL-88B(Fe)-H 催化的 Fenton 系统中酚类物质的降解率分别为 30%、36% 和 90%, 而基于 MIL-88B(Fe)-Br 和 MIL-88B(Fe)-NO₂ 的系统仅需 25 min

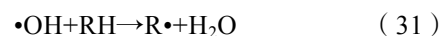
即可完全去除酚类物质。吸电子基团, 如 -Br 和 -NO₂, 倾向于使电子密度远离铁金属节点, 使 Fe(III) 更容易接受来自 H_2O_2 的电子。

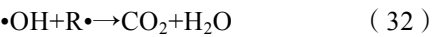
HUANG 等^[36]致力于研究 -NH₂ 对 MIL-101(Fe) 结构和类 Fenton 性能的影响, 通过对苯二甲酸 (H_2BDC) 和 2-氨基对苯二甲酸 ($\text{NH}_2\text{-BDC}$) 的不同物质的量比制备出 -NH₂ 含量不同的 MIL-101(Fe), 表示为 $\text{Fe}(\text{BDC})_x[(\text{BDC})\text{-NH}_2]_{1-x}$ ($x=1.00$ 、0.50、0.33、0.25)。结果表明, 在利用 H_2O_2 体系去除双酚 A (BPA) 时, BPA 的去除率随 -NH₂ 含量的增加而增加, 在 Fe-BDC-NH₂/ H_2O_2 体系中去除率 > 95%。

1.3 碳基材料活化过氧化氢

近几年来, 发现生物炭 (BC)、活性炭 (AC) 等非纳米碳材料以及碳纳米管 (CNT)、石墨烯 (GE)、有序介孔碳 (OMC) 等新型纳米碳材料也同样能催化 H_2O_2 快速高效降解污染物^[37-40]。表 4 列举了不同的碳基材料活化 H_2O_2 对各种污染物的降解。碳基材料催化法具有成本低、对难生化降解的有机物降解效果良好、可在一定程度上避免金属类催化剂浸出和二次污染等优势, 是一类极具发展潜力的水处理技术。

在 H_2O_2 的碳基催化剂中, AC 最先被发现能够催化 H_2O_2 产生自由基 AC, 目前相关的研究也最广泛。AC 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解有机物的过程如下:





SAPUTRA 等^[47]发现, AC 颗粒的比表面积显著影响活性炭的催化活性, 粉末活性炭 (PAC) 的催化性能比 GAC 更有效; DOU 等^[45]研究 BC 的形态和化学特征对催化活化 H₂O₂ 产生•OH 降解 SMT 的影响, 其中 BC 较大的比表面积可以提供大量的不饱和 C 原子和官能团, 使未成对电子和活性部位增多, 因此, H₂O₂ 分子和 BC 的活性位点接触机会增多, 同时碱性官能团具有吸引质子的能力, 使 BC 表面表现出强的正电性, 提高电子转移效应; 碳纳米管 (CNT) 是由单层或者多层石墨片按一定旋转角度绕中心轴卷曲成的纳米级圆管, 具有极强的疏

水能力和较高的电子极化率^[48], 可分为单壁碳纳米管 (SWCNT) 和多壁碳纳米管 (MWCNT), 由于 CNT 价格昂贵和改造性差, 使应用受限。但近几年, 也将 CNT 作为催化剂运用到催化分解 H₂O₂ 的氧化体系中。

碳表面结构中富含很多起催化作用的官能团, 如羟基、羧基、酮基、吡啶、吡咯等, 同时具有丰富多样的离域 π 电子、杂化 C 轨道等, 能共同协作表现出催化剂的优良特性, 不同类型材料及其表面官能团、电子密度等因素对碳基材料催化过氧化物的机理发挥显著作用。因而, 研究新型的过氧化物碳基催化材料有大幅提高过氧化物体系氧化能力的潜力, 有良好的研究前景。

表 4 碳基材料活化 H₂O₂ 的应用
Table 4 Application of carbon-based materials to activate H₂O₂

催化剂	目标污染物	降解效果	参考文献
nAg ₂ O/AC、nCuO/AC	致病细菌	完全灭活 6.0log 细菌分别仅需 15 和 30 min	[41]
GAC	消毒副产物	有效控制消毒副产物的生成, 同时降低水中的消毒副产物的毒性水平	[42]
BC	CIP	催化剂质量浓度 1.0 g/L、6 h、CIP 的降解率达 79.72%	[43]
BC	2-CB	催化剂质量浓度 1.0 g/L、H ₂ O ₂ 浓度 10 mmol/L、120 min, 污染物降解率达 100%	[44]
BC	SMT	催化活性: W800 = W700 = W600 = W500 > W400 > W300 (W800 表示热解温度为 800 ℃)	[45]
MnO ₂ nanosheets@fiberglass	MB	120 min, 污染物降解率达 96.1%	[44]
NCNT@Co	MB	15 min, 污染物降解率达 91.3%	[46]

注: GAC 为颗粒活性炭; NCNT@Co 为钴、氮掺杂碳纳米管; CIP 为环丙沙星; 2-CB 为 2-氯联苯; SMT 为磺胺甲噁二唑; MB 为亚甲基蓝。下同。

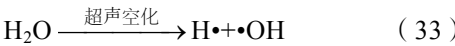
2 外加能量活化 H₂O₂

除了化学方法活化之外, 电活化、超声空化、光照催化等物理条件也可以催化 H₂O₂ 产生•OH, 达到提高体系氧化能力、污染物去除率的目的。但是, 超声活化、电解活化 H₂O₂ 等方法往往成本较高, 应用较为局限。

2.1 超声活化 H₂O₂

超声作用本身就具有激发催化剂与降解有机污染物的作用, 它会引起空化, 产生空化气泡, 气泡破裂时产生能量, 并以光子的形式释放, 光子会激发电子, 导致电子-空穴对的分离, 并随后发生光催化

氧化过程。这些光子的波长通常为 200~700 nm, 能激发多种催化剂^[49], 也能催化 H₂O 分解产生•OH 而去除有机污染物, 水分子发生反应如下:



单独使用超声催化或超声光电催化对有机污染物的去除效率相对较低, 需要大量的时间和能量, 但是利用超声激发 Fe²⁺、MOFs 等催化剂活化 H₂O₂ 来降解污染物有良好的效果。近年来, 超声增强 MOFs 活化 H₂O₂ 系统去除有机污染物受到了广泛关注。有机污染物去除中超声催化性能的改善可归因于声解、固体催化剂和 H₂O₂ 的协同作用, 如图 4 所示。

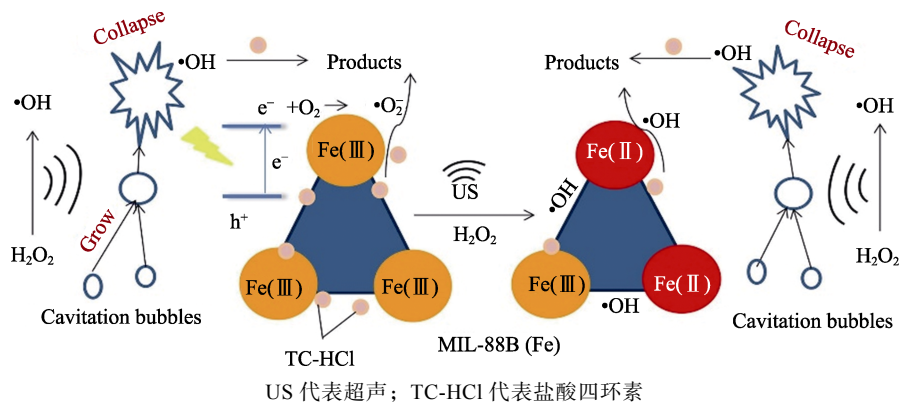


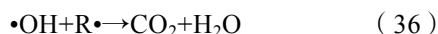
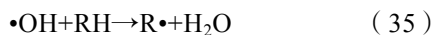
图 4 US/Fenton 降解 TC-HCl 的机理示意图^[50]

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism of TC-HCl degradation by US/Fenton^[50]

如图 4 所示, GENG 等^[50]将 Fe 基 MOFs [如 MIL-88B(Fe)、MIL-53(Fe)和 MIL-101(Fe)] 应用于 US/H₂O₂/Fe-MOFs 工艺中降解盐酸四环素(TC-HCl)。合成的 MIL-88B(Fe)表现出最高的催化性能, 这主要归功于其丰富的路易斯酸位点可增加不饱和配位的数量, 以产生更多的·OH。·OH 的形成可归因于 2 个方面, 一是·OH 主要由 MOFs 上配位不饱和 Fe 位点吸附和活化 H₂O₂ 而产生; 二是由 US 引起的 H₂O₂ 的空化和直接分解也有助于·OH 的产生。

2.2 光活化 H₂O₂

光照活化 H₂O₂ 主要利用紫外光催化 H₂O₂ 分解产生活性自由基的机制提高体系对污染物的去除效率^[51-52]; 由于 MOFs 的高度可调性, 允许通过掺入功能基团来调节光谱响应范围, 在部分 MOFs 活化 H₂O₂ 的过程中可见光照射也可以达到良好的催化效果^[53]。紫外光照射可以促进 H₂O₂ 分解释放活性自由基, 由于该技术具有成本低、无二次污染的优势, 在水处理应用中已较为广泛, 但其缺点在于若水体浊度较高则紫外线催化效果大幅减小。一般认为, UV/H₂O₂ 的反应机理是·OH 间接氧化降解, 即 H₂O₂ 首先在紫外光照射下产生·OH, 然后·OH 将有机污染物氧化降解^[54-55]。其基本反应过程如下:



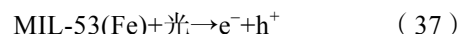
UV/H₂O₂ 高级氧化法对多种有机污染物有很好的去除效果。叶辉^[56]实验证明, UV/H₂O₂ 高级氧化对目标抗生素去除率明显高于水厂现有的常规和深度处理工艺。CHU 等^[57]实验证明, UV/H₂O₂ 工艺对 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)有较好的降解效果。陈金^[58]实验证明, UV/H₂O₂ 可用于酸性和中性条件下对与自由基较高反应速率常数的有机污染物的去除。

UV/H₂O₂ 氧化性能受到诸多因素的影响, 主要包括加入半导体催化剂、UV 光照强度、H₂O₂ 投加量、溶液 pH。光催化氧化技术在 UV/H₂O₂ 体系加入一些半导体催化剂, 可以进一步提升有机物氧化分解速率, TiO₂ 由于具有稳定性好、活性高的优点, 在其中应用最为广泛^[59]。当用光子能量超过 TiO₂ 带隙的光($\lambda \leq 388 \text{ nm}$) 辐射 TiO₂ 时, TiO₂ 价带电子可被激发到导带生成电子空穴并向 TiO₂ 粒子表面迁移, 从而催化过氧化氢分解为羟基自由基。

MOFs 具有出色的半导体性质, 金属-氧簇和 MOFs 的有机配体可分别作为半导体量子点和光吸收位点, MOFs 的高度可调性允许通过掺入功能基团来调节光谱响应范围^[60]。因而, 目前针对不同的光催化过程开发了越来越多的光响应 MOFs^[61]。然

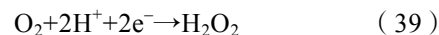
而, 由于光生电荷载流子的快速复合, 仅通过 MOFs 进行光催化仍然不尽如人意, 可是如果存在如 H₂O₂ 等外部电子受体, 则不仅可以抑制光生电荷载流子的快速复合, 还可以引入更多如·OH 等反应性自由基物种, 从而增强光催化过程的氧化能力^[62]。但值得注意的是, 尽管在紫外光或可见光下使用光响应型 MOFs 可以在较大程度上促进 H₂O₂ 的活化, 目前该法还存在许多缺陷, 比如: 光催化中紫外光的应用面临着使用寿命短、能耗高、环境污染等挑战^[63]。

为了提高阳光在实际应用中的利用率, UV 和可见光照射在 MOFs 激活 H₂O₂ 过程中得到了进一步利用, 用于降解污染物^[64]。ORTEGA-MORENO 等^[65]研究 UVA-LED 光照和自然阳光下 MIL-53(Fe)用于光 Fenton 降解磺胺甲噁唑的方法。在近中性条件下, 以自然阳光为光源, 120 min 内可去除 96% 的磺胺甲噁唑。反应机理如下:



2.3 电活化 H₂O₂

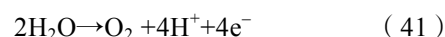
电化学方法的使用越来越受到关注, 如阳极氧化、间接电氧化法与 H₂O₂ 发电以及所谓的电化学高级氧化过程(EAOPs), 这些方法可以通过不同的方式产生·OH 作为主要氧化剂^[66]。环境兼容性是这些方法的主要优点。它们的主要试剂是电子, 这是一种本质上清洁的物质, 其能量可以通过施加的电位来控制, 从而避免平行反应。在这些 EAOPs 中, Fenton 基电化学方法引起了人们的广泛关注。该过程包括添加 Fe²⁺或电化学还原 Fe³⁺, 同时在电极上还原 O₂ 产生 H₂O₂。根据式(39), 在酸性溶液中通过阴极表面氧的双电子还原生成过氧化氢。这将为进一步的 Fenton 反应创造平台。加入体系中的 Fe²⁺ (通常以 FeSO₄ 的形式存在)与 H₂O₂ 反应形成强烈的·OH (Fenton 反应)。



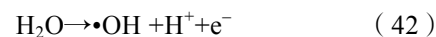
铁离子还原为亚铁离子可能在阴极同时发生, 如式(40)所示:



另一方面, H₂O 可能在阳极被氧化成 O₂。



上述反应将为系统提供更多的 O₂。这将在阴极产生更多的 H₂O₂, 从而增加·OH 的浓度。高氧过电压阳极在电-Fenton 过程中可通过 H₂O 氧化产生·OH, 如式(42)所示:



电 Fenton 工艺的主要机理如图 5 所示。电 Fenton 工艺的优点是 H₂O₂ 可以在需要时在现场连续生成, 从而消除了采集、运输和储存的需要; 处

理较稀的 H_2O_2 溶液是安全的; 生产过程可以简单地在环境压力和温度下进行; Fe^{2+} 可以在阴极进行电化学再生, 从而将铁污泥的数量降至最低^[67]。在电 Fenton 工艺中, Fenton 工艺与电混凝相结合, 提高了高强度废水中有机化合物的可降解性。在电辅助 Fenton 法的作用下, H_2O_2 的氧化能力显著提高。在有电存在的情况下, 羟基自由基的增强生成确保了污染物去除的显著改善。

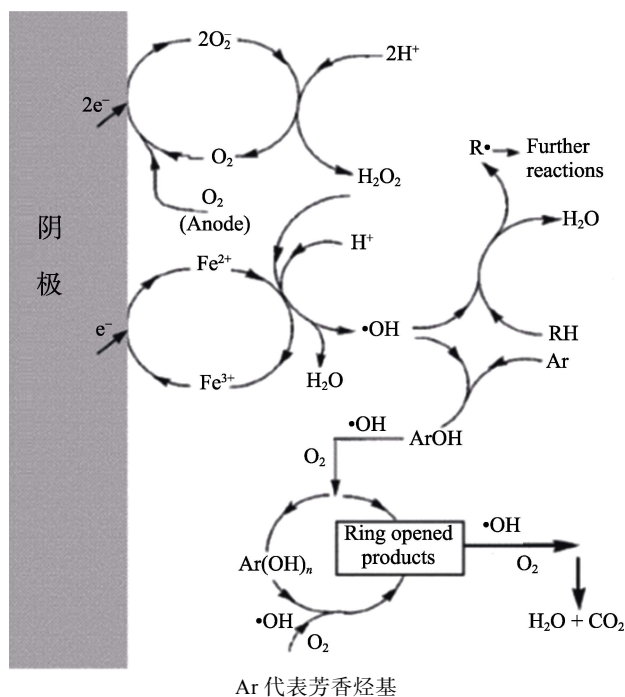


图 5 电 Fenton 工艺的主要机理示意图^[67]

Fig. 5 Schematic diagram of major reactions occurring in electro Fenton system^[67]

电 Fenton 法去除垃圾渗滤液中的颜色也进行了研究, 文献报道的颜色去除率一直较高 (>90%), 如表 5 所示。

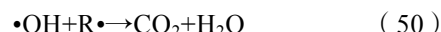
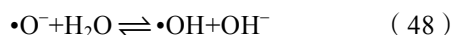
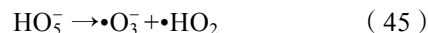
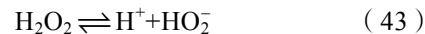
表 5 Fenton 脱色及相关工艺
Table 5 Fenton decolorization and related processes

处理工艺	去色率/%	参考文献
电 Fenton	95.8	[68]
电 Fenton	90	[69]
电 Fenton	>90	[70]
电 Fenton	100	[71]
光-电 Fenton	>95	[72]

3 H_2O_2 与其他氧化剂联用

O_3 或 H_2O_2 单独氧化结构复杂的有机物时, 其利用率低且作用效果不显著, 目标有机污染物难以完全降解, 但是当二者一同使用时, 可以相互促进

产生 $\bullet\text{OH}$, 氧化降解污染物^[73-74]。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 高级氧化法的机制为: 在碱性条件下, H_2O_2 电离出 HO_2^- ($K_1=1.55\times 10^{-12}$, $K_2=1\times 10^{-25}$), HO_2^- 与 O_3 反应, 经过如下反应, 产生氧化性极强的 $\bullet\text{OH}$ 将有机污染物氧化降解。



相较于单纯的 O_3 或 H_2O_2 氧化技术, 两者联用的氧化技术无沉淀或絮凝物、无二次污染的同时, 具有更强的氧化性。 O_3 在通常状况下为气体, H_2O_2 在通常状况下为液体, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 高级氧化水处理过程中普遍采用的方式为向臭氧反应器中加入 H_2O_2 。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 的氧化装置如图 6 所示, 主要由氧气瓶、臭氧发生器、反应装置、臭氧浓度检测仪组成^[75]。

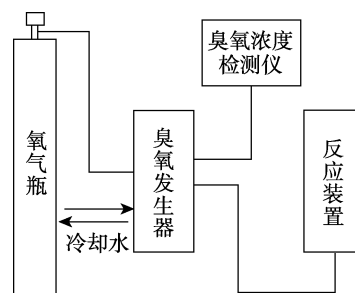


图 6 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 的氧化装置示意图

Fig. 6 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ oxidation apparatus

王新典等^[76]用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 体系处理含苯酚废水, 苯酚降解率达 74.71%。徐卫东等^[77]实验证明, pH 是 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 氧化工艺的一个关键因素, 且废水初始碱性越高, 越有利于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 对有机物的氧化降解, 初始 pH 分别为 14、11、8 时, 历时 3.0 h 氧化反应后, 废水 TOC 去除率分别为 84%、77%、68%。目前, 由于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 高级氧化法具有无二次污染、成本低、条件温和、设备简单等优点, 已广泛应用于化工废水的末端治理。

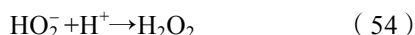
4 H_2O_2 原位生成

H_2O_2 高级氧化法虽然有氧化能力强、难降解有机污染物去除率大的特点, 但 H_2O_2 原料在污染物处理过程中往往存在较多的副反应, 导致利用率极低、污水处理成本较高。研究发现, 如果直接将一定量的 H_2O_2 加入污染物体系中进行均相 Fenton 反应,

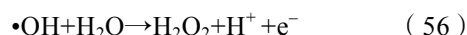
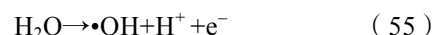
加入的 H_2O_2 仅有 25.4% 被用于污染物的降解, 绝大部分 H_2O_2 分解为 H_2O 和 O_2 而造成了浪费^[78]。研究表明, MOFs 催化活化 H_2O_2 时, 其稳定性在较高的 H_2O_2 浓度中会有所降低。但是, 原位生成 H_2O_2 技术可以缓慢生成 H_2O_2 并使其立即在催化剂表面分解产生 $\cdot\text{OH}$, 达到提高过氧化物利用率、降低污染物处理成本的效果, 还可以避免 MOFs 催化剂稳定性降低的问题, 该技术也因此受到了广泛的关注^[79]。

目前, H_2O_2 原位生成研究较多的为光催化原位生成与电催化原位生成, 其基本过程可以总结为两电子氧还原途径和两电子水氧化途径^[80]。通常, 原位 H_2O_2 生成的机制基本上是相似的。

两电子氧还原途径机制为:



两电子水氧化途径机制为:



光催化两电子氧还原反应 ($2\text{e}^- \text{ORR}$) 用于原位生成 H_2O_2 主要依赖于光生电子在导带 (CB) 上的还原和光生空穴在价带 (VB) 上的氧化。具体来说, 半导体的 VB 上的电子在光照射下被激发, 迁移到 CB。这些光生电子通过两电子转移还原 O_2 生成 H_2O_2 , 或者在形成中间产物 $\cdot\text{O}_2$ 后生成 H_2O_2 (图 7)。VO 等^[82]对比了利用两电子氧还原途径光催化原位生成与直接投加 H_2O_2 两种情况下一系列 Fe 基、Co 基、Mn 基与 Cu 基 MOFs 在催化过程中的反应性能和稳定性, 发现在直接投加 H_2O_2 的情况下反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 攻击, 导致 Fe-BTC (BTC 代表均苯三甲酸) 结构崩塌, 回收催化剂的活性显著降低到反应前的 40%。然而, 在原位生成 H_2O_2 的反应中, Fe-BTC 结构得以保持。

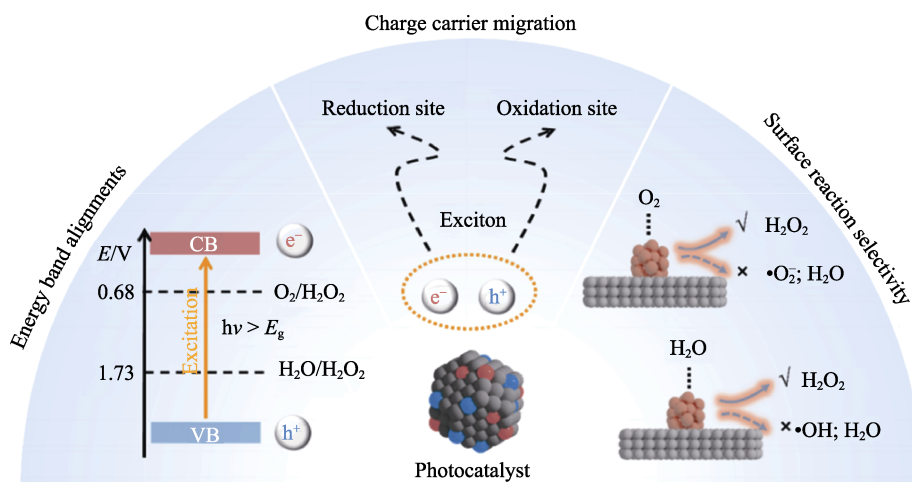


图 7 双途径生产 H_2O_2 光催化剂^[81]

Fig. 7 Dual-pathway production of H_2O_2 photocatalyst^[81]

电催化两电子氧还原反应 ($2\text{e}^- \text{ORR}$) 主要依赖于施加的电流在阴极提供还原电子。由于两电子水氧化反应 ($2\text{e}^- \text{WOR}$) 的机制可以看作是 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 的逆过程, 发生在电化学系统的阳极, H_2O_2 作为中间产物可以通过 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 或 $2\text{e}^- \text{WOR}$ 生成 (图 8)。但是由于大多数污染物是通过电 Fenton 过程处理的, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 高于 $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$, Fe^{3+} 可以在阴极被还原, 以持续提供 Fenton 反应所需的 Fe^{2+} 。因此, 电 Fenton 可以通过连续生成 Fenton 试剂来去除污染物, 在阴极上的 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 是 H_2O_2 原位生成的主流模式^[83]。

目前, 该技术的关注点主要在阴极材料改性的方向。阴极材料的性能决定了 O_2 的扩散速率、 H_2O_2 的稳定性和生成效率。在开发过程中, 各类碳材料

满足了电 Fenton 过程中阴极的需求, 已经逐渐占据优势, 最常见的碳材料是三维碳材料。WANG 等^[84]使用活性炭纤维作为电 Fenton 系统的阴极, 并与石墨阴极进行比较。认为活性炭纤维阴极的大比表面积可以提高氧的还原, 并有效原位生成 H_2O_2 , 这更适合电 Fenton 过程。CAI 等^[85]通过碳黑和聚四氟乙烯对石墨毡进行改性, 并将得到的炭黑改性石墨毡 (CB-GF) 作为阴极应用于电 Fenton 反应中去除 2,4-D。与原始石墨毡阴极相比, 作为阴极的 CB-GF 电极具有更高的矿化电流效率 (53%) 和更低的能量消耗 (71.8 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ TOC, 其中 TOC 代表总有机碳)。在电 Fenton 过程中, CB-GF 阴极的原位 H_2O_2 生成量在 120 min 内达到 67 mg/L , 大约是普通石墨毡阴极的 13 倍。在 Fe^{2+} 的催化下, 阴极处由 H_2O_2

激活产生的 $\cdot\text{OH}$ 对2,4-D的降解和矿化贡献了92.0%,并且在最佳条件下,其TOC的去除率可以达到81%。YU等^[86]通过电沉积制备了聚苯胺修饰的石墨毡(PANI/ x -GF,其中 x 表示所制备的电极材

料质量是GF的 x 倍)复合阴极。结果表明,PANI/6-GF中的吡啶氮和石墨氮以及GF的电子转移增加了 H_2O_2 生成的电催化活性和 2e^- ORR活性的选择性。

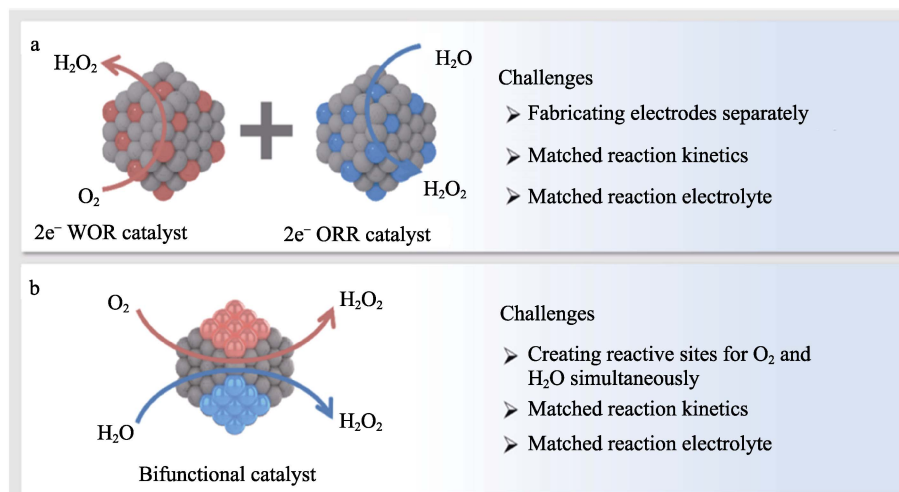


图 8 电催化双途径合成 H_2O_2 的示意图^[81]: 不同电催化剂分别作为阳极和阴极偶联 (a); 双功能电催化剂同时作为阳极和阴极 (b)

Fig. 8 Schematic diagram of electrocatalytic dual-pathway synthesis of H_2O_2 ^[81]: Different electrocatalysts coupled as anode and cathode, respectively (a); Bifunctional electrocatalysts simultaneously used as anode and cathode (b)

5 结束语与展望

过氧化物广泛应用于水处理领域,对水体中的重金属离子、有害细菌、难降解有机物有良好的去除效果且普遍具有成本低、多数条件下不产生二次污染等优势。多种 H_2O_2 活化方式展现了不同的污染物降解效果;传统 Fenton、外加能量等均相催化方式往往面临着活化能力有限或者高额的成本等问题;而 MOFs 活化、碳基材料活化等许多新出现的 H_2O_2 活化技术促进了高级氧化法中 H_2O_2 向活性自由基的转化,提高了 H_2O_2 体系的氧化能力;此外,还通过多种氧化剂联用的方式增强体系的氧化能力,从而提高其对污染物的降解能力。同时, H_2O_2 原位生成技术可以大大提高 H_2O_2 的利用率并避免催化剂的稳定性降低而备受关注。

本文基于现有的成果,提出以下关于过氧化物水处理技术研究中未来关注的问题:

(1) PAA 的 O—O 键能 (159 kJ/mol) 低于 H_2O_2 (213.4 kJ/mol) 和 PMS (316.7 kJ/mol)^[87],意味着 PAA 活化所需能量相对较低。此外,与 H_2O_2 相比,PAA 具有更低的最低未占分子轨道 (LUMO) 能量,这有利于其接受电子^[88],还可以产生乙酰氧基自由基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot]$ 和乙酰过氧基自由基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot]$,是 PAA-AOPs 所特有的,引起了人们的广泛关注。其活化产物的种类与数量由多种因素决定,可以进一步探讨 PAA 的活化机理,从而

有针对性地设计 PAA 的活化功能材料。

(2) 在高级氧化法过氧化物活化方面,MOFs 被证明在活化过氧化物方面效果良好,大多数情况下,只有紫外线活化过氧化物具有较好的效果,但由于 MOFs 的结构具有高度可调性,某些 MOFs 具备特殊的光学特性,可见光照明促进 MOFs 激活 H_2O_2 也具有较好的效果,该技术不仅具有较低的使用成本,还可以较大地提高阳光在实际应用中的利用率。但目前该方向的相关研究报道还较少,具有极大的研究潜力;碳基材料具有成本低且不会引入新污染物的优势,但碳基材料用于活化 H_2O_2 、PAA 的研究相对较少,碳基材料催化剂结构多样且催化能力受结构因素影响显著,研究新型的碳基催化材料有可能在较大程度上提高 H_2O_2 体系的污染物去除能力。

(3) 在高级氧化法降解污染物、作为释氧剂进行土壤地下水修复等水处理过程中,直接投入的过氧化物仅有少部分被用于污染物的降解,某些状况下 H_2O_2 的利用率仅有 20% 左右。而利用 CaO_2 与过硫酸盐制得的缓释材料可以通过调节其溶解率来调节过氧化物的释放速率并使其立即在催化剂表面分解产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 等活性自由基,从而降低过氧化物损耗,极大地提高过氧化物的利用率,也得到了广泛的应用。例如:在 CaO_2 高级氧化技术中, CaO_2 作为 H_2O_2 缓释剂,通过与水反应产生 H_2O_2 并进而

产生 $\cdot\text{OH}$ 来氧化分解水体中的难降解有机物^[89], 常与 Fenton 试剂法联用, 加入 Fe^{2+} 作为催化剂。

随着技术的不断进步和环保要求的日益提高, 过氧化物水处理技术将向更高效、更环保的方向发展, 通过新型氧化剂和催化材料的研发, 有望在未来进一步提高过氧化物废水处理效果。

参考文献:

- [1] WANG L L, SHAO H H, GUO Y H, *et al.* Ecological restoration for eutrophication mitigation in urban interconnected water bodies: Evaluation, variability and strategy[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 365: 121475.
- [2] CHEN N, LEE D H, KANG H, *et al.* Catalytic persulfate activation for oxidation of organic pollutants: A critical review on mechanisms and controversies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107654.
- [3] HUANG W Q, XIAO S, ZHONG H, *et al.* Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129297.
- [4] CUI F Y (崔福义), YAO Y Y (姚曠耘), LI L (李莉), *et al.* Efficiency and mechanism of removing algal organic matter by vacuum ultraviolet/persulfate process[J/OL]. *Journal of Civil and Environmental Engineering (土木与环境工程学报)*, 2024, 1-12 [2024-11-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20240612.2130.004.html>.
- [5] CASHMAN M A, KIRSCHENBAUM L, HOLOWACHUK J, *et al.* Identification of hydroxyl and sulfate free radicals involved in the reaction of 1,4-dioxane with peroxone activated persulfate oxidant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120875.
- [6] LI N, HE X, YE J Y, *et al.* H_2O_2 activation and contaminants removal in heterogeneous Fenton-like systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131926.
- [7] AO X W, ELORANTA J, HUANG C H, *et al.* Peracetic acid based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116479.
- [8] YANG S Y (杨世迎), ZHANG A (张翱), REN T F (任腾飞), *et al.* Surface mechanism of carbon-based materials for catalyzing peroxide degradation of organic pollutants in water[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2017, 29(5): 539-552.
- [9] ZHANG Y H. Application of calcium peroxide in phosphorus removal from eutrophic lakes: A case study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(3): 1234-1245.
- [10] LI X Y. Chemical mechanisms and environmental impact of calcium peroxide in phosphorus removal[J]. *Water Research*, 2022, 200: 117245.
- [11] XIONG X (熊鑫), KE F (柯凡), LI Y (李勇), *et al.* Low concentration of phosphorus removal in waters with CaO_2 [J]. *Journal of Lake Sciences (湖泊科学)*, 2015, 27(3): 493-501.
- [12] BALCI B, AKSOY N, ERKURT F E, *et al.* Removal of a reactive dye from simulated textile wastewater by environmentally friendly oxidant calcium peroxide[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2021, 19(11): 1231-1243.
- [13] XIAO B R (肖博仁), ZUO G M (左国民), LIU X M (刘星明), *et al.* Overview of the application of hydrogen peroxide system in water treatment[C]//Proceedings of the 2020 Annual Conference of the Chinese Society for Environmental Sciences (Volume II) [2020 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第 II 卷)], 2020: 840-844.
- [14] ZHANG H Y, LI S S, ZHANG C H, *et al.* A critical review of ozone-based electrochemical advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals, stability evaluation, and application[J]. *Chemosphere*, 2024, 365: 143330.
- [15] PONNUSAMI A B, SINHA S, ASHOKAN H, *et al.* Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: a review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques[J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 116944.
- [16] LI R, SPEED D, SIRIWARDENA D, *et al.* Comparison of hydrogen peroxide-based advanced oxidation processes for the treatment of azole-containing industrial wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131785.
- [17] RIBEIRO J P, NUNES I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment-A critical review[J]. *Environmental Research*, 2021, 197: 110957.
- [18] NIDHEESH PV, GANDHIMATI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20: 2099-2132.
- [19] NESHEIWAT F K, SWANSON A G. Clean contaminated sites using Fenton's reagent[J]. *Chemical Engineering Progress*, 2000, 96: 61-66.
- [20] MOSTEO R, ORMAT M P, OVELLEIRO J L. Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters[J]. *Water Science and Technology*, 2007, 56(2): 89-94.
- [21] UMAR M, AZIZ H A, YUSOFF M S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate[J]. *Waste Manage*, 2010, 30: 2113-2121.
- [22] PHAM T T H, BRAR S K, TYAGI R D, *et al.* Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17: 38-45.
- [23] ZHAO L H (赵丽红), NIE F (聂飞). Research progress in advanced oxidation technology for water treatment[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2019, 19(10): 1-9.
- [24] MORGAN J J. Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms[J]. *Metal Ions in Biological Systems*, 2000, 37: 1-34.
- [25] KONG L N, WEI W, ZHAO Q F, *et al.* Active coordinatively unsaturated manganese monoxide-containing mesoporous carbon catalyst in wet peroxide oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2577-2586.
- [26] SUI M H, SHE L, SHENG L, *et al.* Ordered mesoporous manganese oxide as catalyst for hydrogen peroxide oxidation of norfloxacin in water[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(3): 536-541.
- [27] SRISKANDAKUMAR T, OPEMBE N, CHEN C H, *et al.* Green decomposition of organic dyes using octahedral molecular sieve manganese oxide catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2009, 113: 1523-1530.
- [28] HAN Y F, CHEN F X, ZHONG Z Y, *et al.* Complete oxidation of low concentration ethanol in aqueous solution with H_2O_2 on nanosized $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 134(1/2/3): 276-281.
- [29] HOWSAWKENG J, TEELA L, HESS T F, *et al.* Simultaneous abiotic reduction-biotic oxidation in a microbial- MnO_2 -catalyzed Fenton-like system[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 409: 439-445.
- [30] PHAM A L T, DOYLE F M, SEDLAK D L. Inhibitory effect of dissolved silica on H_2O_2 decomposition by iron(III) and manganese(IV) oxides: Implications for H_2O_2 -based *in situ* chemical oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 1055-1062.
- [31] MACHADO F, TEIXEIRA A, RUOTOLO L A M. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, 20(12): 13995-14032.
- [32] DAPAAH M F, NIU Q J, YU Y Y, *et al.* Efficient persistent organic pollutant removal in water using MIL-metal-organic framework driven Fenton-like reactions: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134182.
- [33] LV H L, ZHAO H Y, CAO T C, *et al.* Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 400: 81-89.
- [34] LU Z H, CAO X F, WEI H, *et al.* Strong enhancement effect of bisulfite on MIL-68(Fe)-catalyzed Fenton-like reaction for organic pollutants degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542:

- 148631.
- [35] GAO C, SU Y, QUAN X, *et al.* Electronic modulation of iron-bearing heterogeneous catalysts to accelerate Fe(III)/Fe(II) redox cycle for highly efficient Fenton-like catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 119016.
- [36] HUANG P P, YAO L L, CHANG Q, *et al.* Room-temperature preparation of highly efficient NH₂-MIL-101(Fe) catalyst: The important role of —NH₂ in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 133026.
- [37] HUANG Y F, GAO M L, DENG Y X, *et al.* Efficient oxidation and adsorption of As(III) and As(V) in water using a Fenton-like reagent, (ferrihydrite)-loaded biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136957.
- [38] ADIL S, KIM W S, KIM T H, *et al.* Defective, oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes as an efficient peroxymonosulfate activator for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122757.
- [39] WANG J, SHEN M, GONG Q, *et al.* One-step preparation of ZVI-sludge derived biochar without external source of iron and its application on persulfate activation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136728.
- [40] WANG J, GONG Q, ALI J, *et al.* pH-dependent transformation products and residual toxicity evaluation of sulfamethoxazole degradation through non-radical oxygen species involved process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124512.
- [41] DENG J P (邓建平). Sterilization characteristics of activated carbon modified by nanometer metal oxide and study on the performance and mechanism of strengthening sterilization of heterogeneous Fenton system[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2022.
- [42] ZHANG M (张森). Degradation of organic pollutants in water by ultraviolet/hydrogen peroxide and activated carbon process[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology (江西理工大学), 2021.
- [43] YANG C (杨晨), SUN X M (孙雪梅), ZHANG J N (张佳妮), *et al.* The degradation of ciprofloxacin by magnetic biochar activates hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2022, 45(1): 15-22.
- [44] FANG G D, GAO J, LIU C, *et al.* Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: Implications to organic contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1902-1910.
- [45] DOU L M, HUANG W F, HUANG Y C, *et al.* Carbon-rich g-C₃N₄ nanotubes with highly dispersed cobalt as a catalyst to degrade sulfamethoxazole in the Vis-PMS system: Nonradical oxidation role[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(13): 5697-5709.
- [46] ZHANG Y X, GUO X L, HUANG M, *et al.* Engineering birnessite-type MnO₂ nanosheets on fiberglass for pH-dependent degradation of methylene blue[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 83: 40-46.
- [47] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H Q, *et al.* Activated carbons as green and effective catalysts for generation of reactive radicals in degradation of aqueous phenol[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21905-21910.
- [48] JI L L, SHAO Y, XU Z Y, *et al.* Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6429-6436.
- [49] ABDI J, SISI A J, HADIPOOR M, *et al.* State of the art on the ultrasonic-assisted removal of environmental pollutants using metal-organic frameworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127558.
- [50] GENG N N, CHEN W, XU H, *et al.* Insights into the novel application of Fe-MOFs in ultrasound-assisted heterogeneous Fenton system: Efficiency, kinetics and mechanism[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 72: 105411.
- [51] SU R D, ZHU Y F, GAO B Y, *et al.* Progress on mechanism and efficacy of heterogeneous photocatalysis coupled oxidant activation as an advanced oxidation process for water decontamination[J]. *Water Research*, 2024, 251: 121119.
- [52] YANG Y W (杨跃武), LING R R (凌冉冉), ZHOU S K (周书葵), *et al.* Research progress on application of photocatalytic technology in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(4): 707-718.
- [53] ZHANG X Y, YU W C, GUO Y J, *et al.* Recent advances in photoelectrocatalytic advanced oxidation processes: From mechanism understanding to catalyst design and actual applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140801.
- [54] SHEN M H, SINGH R K. Detoxification of aflatoxins in foods by ultraviolet irradiation, hydrogen peroxide, and their combination-A review[J]. *LWT*, 2021, 142: 110986.
- [55] YANG W, DOU Z F, LIU Y X, *et al.* Gaseous mercury capture using seaweed biochars modified by clean ultraviolet/hydrogen peroxide advanced oxidation process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 389: 136121.
- [56] YE H (叶辉). Pilot-test on advanced oxidation of UV/H₂O₂ for antibiotics removal in drinking water[J]. *Water Purification Technology (净水技术)*, 2022, 41(10): 43-48, 106.
- [57] CHU W H, GAO N Y, LI C, *et al.* Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2,4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 52: 2351-2357.
- [58] CHEN J (陈金). Comparative study on the performance of UV peroxides for the removal of refractory organic pollutants[D]. Harbin: Northeast Agricultural University (东北农业大学), 2022.
- [59] LIU Z M (刘占孟), XU L C (徐礼春), ZHAO J F (赵杰峰), *et al.* Research progress of advanced oxidation treatment of landfill leachate[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2018, 44(1): 7-12, 25.
- [60] WANG Q, GAO Q Y, AI-ENIZI A M, *et al.* Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(2): 300-339.
- [61] HUANG D L, ZHANG G X, YI J, *et al.* Progress and challenges of metal-organic frameworks-based materials for SR-AOPs applications in water treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127672.
- [62] WANG M J, NIAN L Y, CHENG Y L, *et al.* Encapsulation of colloidal semiconductor quantum dots into metal-organic frameworks for enhanced antibacterial activity through interfacial electron transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130832.
- [63] OLLER I B, MALATO S T. Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 29: 100458.
- [64] WANG F X, WANG C C, DU X D, *et al.* Efficient removal of emerging organic contaminants via photo-Fenton process over micron-sized Fe-MOF sheet[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132495.
- [65] ORTEGA-MORENO G A, AYALA-DURAN S C, BARBERO B P, *et al.* Photo-Fenton degradation of sulfamethoxazole using MIL-53 (Fe) under UVA LED irradiation and natural sunlight[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107678.
- [66] KRAFT A, STADELMANN M, BLASCHKE M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: A new advanced oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 103(3): 247-261.
- [67] OTURAN M A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for *in situ* destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30: 475-482.
- [68] MOHAJERI S, AZIZ H A, ISA M H, *et al.* Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176: 749-758.
- [69] ATMACA E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163: 109-114.
- [70] ALTIN A. An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61: 391-397.
- [71] LIN S H, CHANG C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method[J].

- Water Research, 2000, 34: 4243-4249.
- [72] PRIMO O, RIVERO M J, ORTIZ I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153: 834-842.
- [73] SUNGEUN L A, JIANG M L S. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review[J]. Water Research, 2022, 213(15): 118053.
- [74] ISSAKA E, AMU-DARKO J N O, YAKUBU S. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants-A review[J]. Chemosphere, 2022, 289: 133208.
- [75] ZUO Z H (左泽浩), YANG W B (杨维本), YANG Z (杨朕), *et al.* Research on chemical wastewater treatment with advanced oxidation processes[J]. Environmental Science and Management (环境科学与管理), 2017, 42(6): 113-117.
- [76] WANG X D (王新典), WANG S F (王韶峰), KUANG J (匡佳), *et al.* Research on the treatment of phenol containing wastewater by ozone hydrogen peroxide system[J]. Yunnan Chemical Technology (云南化工), 2023, 50(8): 72-75.
- [77] XU W D (徐卫东), TAN J J (谈娟娟), ZHAO Z H (赵振华), *et al.* Treatment of high concentration organic wastewater by an O_3/H_2O_2 process[J]. Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体), 2023, 53(1): 83-87, 96.
- [78] ZHANG X X (张欣欣), WANG C (王琛), CHEN J J (陈健俊), *et al.* Study on slow-release oxygen materials for *in-situ* injection to enhance microbial remediation of soil and groundwater[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2024, 52(11): 113-115, 118.
- [79] PUTZ E, TUTZSCHKY I, FRERICH S H, *et al.* *In situ* generation of H_2O_2 using CaO_2 as peroxide storage depot for haloperoxidase mimicry with surface-tailored Bi-doped mesoporous CeO_2 nanozymes [J]. Nanoscale, 2023, 15(11): 5209-5218.
- [80] LEWIS R J, HUTCHINGS G J. Selective oxidation using *in situ* generated hydrogen peroxide[J]. Accounts of Chemical Research, 2023, 57(1): 106-119.
- [81] SUN X, YANG J D, ZENG X K, *et al.* Pairing oxygen reduction and water oxidation for dual-pathway H_2O_2 production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024: e202414417.
- [82] VO V L N, LUU T T, CHUNG Y M. Catalytic wet peroxide oxidation with *in-situ* generated H_2O_2 : An efficient strategy for improving the stability of metal-organic framework catalysts[J]. Catalysis Today, 2024, 425: 114316.
- [83] ZHANG S (张硕), FANG H H (方浩航), CAO W W (曹旺伟), *et al.* *In-situ* H_2O_2 generation based photo-Fenton system for degradation of Rhodamine B[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2023, 43(11): 128-133, 139.
- [84] WANG H J, LI X, ZHAO X X, *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 178-214.
- [85] CAI J J, ZHOU M H, PAN Y W, *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by anodic oxidation and electro-Fenton using BDD anode: Influencing factors and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115867.
- [86] YU H R, LIU D X, WANG H Y, *et al.* Singlet oxygen synergistic surface-adsorbed hydroxyl radicals for phenol degradation in CoP catalytic photo-Fenton[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(10): 2678-2689.
- [87] ZHOU G F, ZHOU R Y, LIU Y Q, *et al.* Efficient degradation of sulfamethoxazole using peracetic acid activated by zero-valent cobalt[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107783.
- [88] SHI Y X, LI L, XU D M, *et al.* Insight into the degradation mechanism of peroxyacetic acid for pentachlorophenol by thermal activation in soil system[J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 28: 102882.
- [89] ZHANG J G (张金贵). Study on the degradation of tetrabromobisphenol A in soil by nanometer calcium peroxide combined with sludge lysate[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2017.

(上接第 2563 页)

- [42] SHAN M J, KANG H, XU Z W, *et al.* Decreased cross-linking in interfacial polymerization and heteromorphic support between nanoparticles: Towards high-water and low-solute flux of hybrid forward osmosis membrane[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 548: 170-183.
- [43] YU F Y, SHI H T, SHI J, *et al.* High-performance forward osmosis membrane with ultra-fast water transport channel and ultra-thin polyamide layer[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 616: 118611.
- [44] WU W, YU L, LI L, *et al.* Electrospun nanofiber based forward osmosis membrane using graphene oxide as substrate modifier for enhanced water flux and rejection performance[J]. Desalination, 2021, 518: 115283.
- [45] YU L, JIANG B B, YANG Z H, *et al.* Development of high-performance electrospun nanofiber based forward osmosis membrane by introducing graphene oxide-calcium carbonate particle composite intermediate layer[J]. Desalination, 2022, 531: 115672.
- [46] ZHANG L, LIU F, WANG J Q, *et al.* Bioinspired nanobubble water channel membranes for ultrafast osmosis desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 675: 121554.
- [47] GONZALES R R, PARK M J, TIJING L, *et al.* Modification of nanofiber support layer for thin film composite forward osmosis membranes *via* layer-by-layer polyelectrolyte deposition[J]. Membranes, 2018, 8(3): 70.
- [48] PERVEZ M N, TALUKDER M E, MISHU M R, *et al.* One-step fabrication of novel polyethersulfone-based composite electrospun nanofiber membranes for food industry wastewater treatment[J]. Membranes, 2022, 12(4): 413.
- [49] KE X X, WANG T Y, WU X Q, *et al.* Alleviation of reverse salt leakage across nanofiber supported thin-film composite forward osmosis membrane *via* heat-curing in hot water[J]. Membranes, 2021, 11(4): 237.
- [50] SHIN M G, CHOI W, PARK S J, *et al.* Critical review and comprehensive analysis of trace organic compound (TOC) removal with polyamide RO/NF membranes: Mechanisms and materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130957.
- [51] WANG Q H, HU L F, MA H Y, *et al.* High-flux nanofibrous composite reverse osmosis membrane containing interfacial water channels for desalination[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(21): 26199-26214.
- [52] NDIAYE I, CHAOUI I, EDDOUBI J, *et al.* Synthesis of poly(vinylidene fluoride)/polyacrylonitrile electrospun substrate-based thin-film composite membranes for desalination by forward osmosis process[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2022, 181: 109132.
- [53] AENDE A, GARDY J, EDOKALI M, *et al.* Sodium functionalised carbon nanofibers draw solution for a solar-thermal forward osmosis water desalination system[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 203: 130-139.
- [54] PAN S F, DONG Y, ZHENG Y M, *et al.* Self-sustained hydrophilic nanofiber thin film composite forward osmosis membranes: Preparation, characterization and application for simulated antibiotic wastewater treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 523: 205-215.
- [55] AN H K, LEE C G, PARK S J. Application of a nanofibrous composite membrane to the fertilizer-driven forward osmosis process for irrigation water use[J]. Environmental Technology, 2017, 38(21): 2700-2708.