

Fe⁰/H₂O₂ 类 Fenton 体系降解水中对氯硝基苯

沈吉敏, 朱佳裔, 陈忠林, 刘宇, 任南琪

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, sjm1973@sohu.com)

摘要: 为解决传统 Fenton 过程中 Fe³⁺ 返回 Fe²⁺ 速率慢致使反应过程中铁离子循环受阻的瓶颈问题, 对 Fe⁰/H₂O₂ - 类 Fenton 降解对氯硝基苯(*p*CNB) 的效果与机理进行研究. 考察 H₂O₂ 和铁的投加量、初始 pH 值等因素对 *p*CNB 降解效果的影响, 对体系 TOC 和 Cl⁻、NO₃⁻ 浓度以及一些中间产物进行鉴定和分析. 当 pH 值为 5, 铁、H₂O₂、*p*CNB 初始投量分别为 200、3.5、20 mg/L, 反应 20 min 时, Fe⁰/H₂O₂ 类 Fenton 体系能将 *p*CNB 去除 73%. 在相同 pH 值、铁和 H₂O₂ 投加量情况下, Fe⁰/H₂O₂ - 类 Fenton 法对 *p*CNB 的降解效率比传统 Fenton 法高 20% ~ 30%, pH 值在 3.5 ~ 7.0 内, 该体系对 *p*CNB 都具有很好的降解去除作用. *p*CNB 在降解过程中没有被完全矿化, 苯环上的 -Cl 和 -NO₂ 也没有完全转化为无机离子, 主要中间产物为草酸、羟基乙酸、乙酸、马来酸、对硝基酚、对氯酚、2-氯-5-硝基酚、5-氯-2-硝基酚等.

关键词: 类 Fenton; 单质铁; 对硝基氯苯; 中间产物; 反应历程

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)12-0086-05

Degradation of *para* - chloronitrobenzene by Fe⁰/H₂O₂ Fenton-like

SHEN Ji-min, ZHU Jia-yi, CHEN Zhong-lin, LIU Yu, REN Nan-qi

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, sjm1973@sohu.com)

Abstract: *Para* - chloronitrobenzene degradation by Fenton-like with zero - valent iron and hydrogen peroxide was studied in depth for the purpose to solve the circulation of iron ions suffocated caused by the slow rate of Fe³⁺ returns Fe²⁺ in the traditional Fenton reaction. Different effects of hydrogen peroxide and iron dose, initial pH value and others factors were investigated. *Para* - chloronitrobenzene removal efficiency of 73% was achieved under optimal reaction conditions of pH value 5, with dosage of 200 mg/L zero - valent iron, and 3.5 mg/L of hydrogen peroxide after 20 min. The Removal efficiency of *para* - chloronitrobenzene by Fe⁰/H₂O₂ Fenton-like increased 20% - 30% than the traditional Fenton reaction under the same dosage of iron and hydrogen peroxide, and the same of pH value. And in 3 - 7 range of the pH value, *para* - chloronitrobenzene degradation effects were obvious by Fe⁰/H₂O₂ Fenton-like. The chloro - (-Cl) and nitro - (-NO₂) on the phenyl were transformed inorganic ions incomplete. The main intermediates were oxalic acid, glycolic acid, acetic acid, maleic acid, *p* - nitrophenol, *p* - chlorophenol, 2 - chloro - 5 - nitrophenol, 5 - chloro - 2 - nitrophenol. An degradation pathway of the *para* - chloronitrobenzene was also proposed.

Key words: Fenton-like; chloronitrobenzene; zero-valent iron; *para* - chloronitrobenzene; intermediate products; degradation pathway

收稿日期: 2010-01-23.

基金项目: 教育部高等学校博士点专项科研基金资助项目 (200802131055); 哈尔滨工业大学科研创新基金资助项目 (HIT.NSRIF2008.67); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金资助项目 (2008RFQXS038).

作者简介: 沈吉敏 (1973—), 男, 博士;

陈忠林 (1967—), 男, 教授, 博士生导师;

任南琪 (1959—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

Fenton 法在处理难生物降解或一般传统污水处理技术难以起效的特种废水时具有其他方法无法比拟的优越性, 既可以作为废水的预处理, 又可以作为终端深度处理, 因此, 在废水处理中具有广阔的应用前景. 由于具有很高的氧化除污染能力,

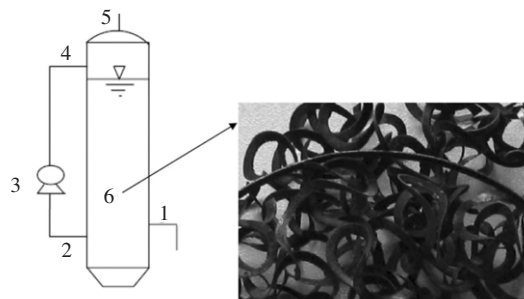
垃圾掩埋场渗出水、受污染土壤、地下水修复,以及生物毒性物质如氯酚类化合物、苯胺、硝基苯、多氯联苯、农药、染料废水等都可以用 Fenton 法进行处理^[1-4]. 传统 Fenton 工艺具有高效、操作费用低等优点,但后续会产生氢氧化铁污泥. 为了克服这些缺陷,将紫外光、可见光、电流等引入 Fenton 体系,反应过程中起主要氧化作用的均是 $\cdot\text{OH}$,故被统称为类 Fenton 反应^[7-10]. Fenton 反应体系中存在的问题就是 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} 的反应速率很低,反应过程中铁离子循环受阻,因此,需要不断地补充 Fe^{2+} 使反应得以继续.

为了克服传统 Fenton 反应 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} 反应速率低的问题,拟利用单质铁代替 Fe^{2+} 作为 Fenton 反应过程所需的铁源物质与 H_2O_2 构建类 Fenton 体系,对目标污染物硝基氯苯($p\text{CNB}$)进行降解. $p\text{CNB}$ 作为一种重要的工业原材料被广泛使用,同时 $p\text{CNB}$ 具有难生物降解、脂溶性,一些动物和人体试验表明,硝基氯苯能引起一些严重疾病,还可能致使基因突变,被认为是一类可疑致癌物. 随着工业废水的排放,国内一些主要水体中均有硝基氯苯检出^[11],因此,我国已经把硝基氯苯中的对硝基氯苯作为水中优先控制污染物质之一. 本研究主要考察 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系的效率和操作条件及 $p\text{CNB}$ 的降解机理.

1 试 验

1.1 实验装置

反应装置如图 1 所示,反应器为内径 3 cm、外径 10 cm、高 100 cm 的双层玻璃,反应器溶液的有效溶剂为 400 mL. 先将 Fe^0 材料加入反应中,再将配置好的模拟废水加入,同时开启循环泵,然后将 H_2O_2 溶液加入并计时. Fe^0 为机械加工厂的废铁屑,使用前剪成边长为 0.2 mm 小块,用稀盐酸洗去表层氧化物,然后用清水洗净,真空干燥后密闭保存备用.



1—取样口;2—循环水出口;3—循环泵;4—循环水入口;5—进水和 H_2O_2 加入口;6—单质铁材料.

图 1 实验装置示意图

1.2 试剂与分析方法

对硝基氯苯($p\text{CNB}$) 购于 USA Chem Service

公司. 试验用水为去离子水(电阻率 $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). 有机溶剂为正己烷、甲基叔丁基醚(HPLC 纯, DIKMA, USA)、无水硫酸钠(分析纯, 使用前 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h), 其他化学试剂均为分析纯或更高纯度.

TOC 用日本岛津 TOC - V_{CPN} 测定; Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 质量浓度用邻菲罗啉分光光度法测定; H_2O_2 质量浓度用硫酸钛比色法测定; 羧酸和 Cl^- 、 NO_3^- 浓度用离子色谱(美国戴安 ICS - 3000)测定, AG4A - SC 色谱柱(4.6 mm $\times$ 150 mm, Dionex), 电导检测器, 淋洗液为 Na_2CO_3 (2 mmol/L) / NaHCO_3 混合液, 流速为 1.0 mL/min, 进样体积为 25 μL .

$p\text{CNB}$ 的测定: 取 1 mL 反应溶液加入 1 mL 正己烷萃取后用 GC - ECD(USA Agilent 6890N)检测. DB - 5 毛细柱, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ; 进样口温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$, ECD 温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 载气 N_2 , 柱流 2 mL/min, 尾吹氮气流 45 mL/min; 25:1 分流进样, 进样量 1 μL .

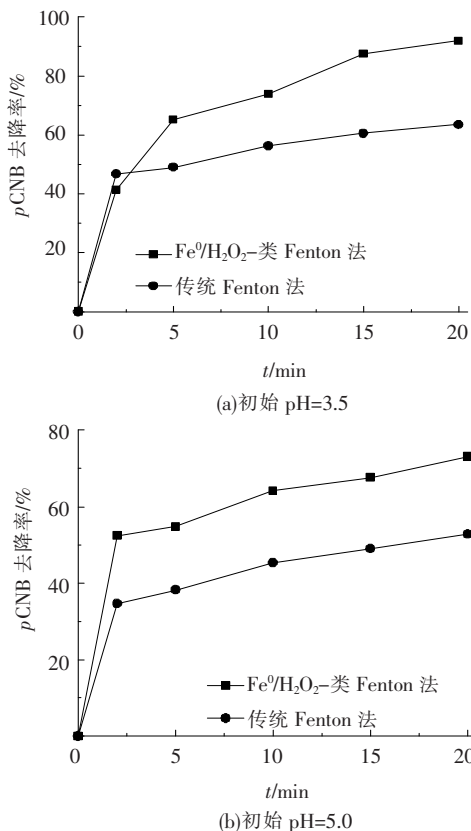
中间产物测定^[12]: 取 50 mL 水样, 调节 $\text{pH} < 2$, 用甲基叔丁基醚萃取, 有机相脱水后氮吹浓缩到 0.1 mL, 加入 0.2 mL 含重氮甲烷(CH_2N_2)的甲基叔丁基醚溶液, 衍生 30 min, 用 0.1 mg 硅酸中止过量的 CH_2N_2 , 然后进行 GC/MS 分析. 用安捷伦 6890N GC/5973N MSD 进行测定. 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm DB5 - MS 毛细柱. 1 μL 不分流进样, 高纯氮为载气, 流速为 1.0 mL/min. EI 全扫描模式, 扫描范围为 15 ~ 350. 程序升温, 初始温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ (2 min), 以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 然后以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $280\text{ }^\circ\text{C}$. 进样口和接口温度均为 $250\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 与传统 Fenton 法比较

传统 Fenton 法就是利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 去氧化降解有机污染物, 为了考察 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系的效果, 与传统的 Fenton 法进行比较. 从图 2 可以明显看出, Fe (两种条件均为 200 mg/L) 和 H_2O_2 (3.5 mg/L) 的投加量相同、 pH 值为 3.5 和 5.0 的条件下, 与传统 Fenton 法相比, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法对 $p\text{CNB}$ 的去除效果更为明显. 在 $\text{pH} = 3.5$ 时, 反应 2 min 内, 两种方法对 $p\text{CNB}$ 的去除率基本相同, 随后, 传统 Fenton 法对 $p\text{CNB}$ 的去除率变化趋于平缓, 而在使用 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法的体系内, 去除率仍然不断提高. 在 $\text{pH} = 3.5$ 时, 反应

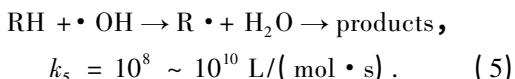
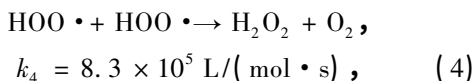
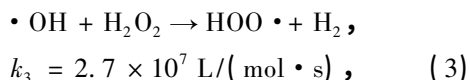
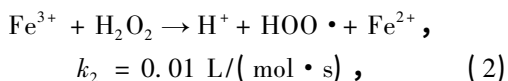
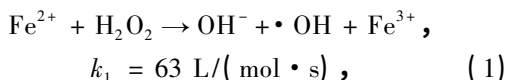
20 min 时, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法可以将 $p\text{CNB}$ 去除 90% 以上, 而传统 Fenton 法仅能去除 60% . 当 $\text{pH}=5.0$ 、反应 20 min 时, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法可以将 $p\text{CNB}$ 去除 73% 以上, 而传统 Fenton 法仅能去除 53% 左右.



$\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系 $[\text{Fe}^0]_0 = 200 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.5 \text{ mg/L}$, $[p\text{CNB}]_0 = 20 \text{ mg/L}$; 传统 Fenton 体系 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, 其他与前面相同.

图 2 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法与传统 Fenton 法对 $p\text{CNB}$ 降解效果的比较

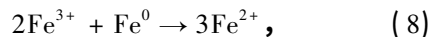
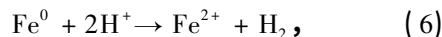
Fenton 过程的主要反应为^[3]



首先是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成了氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$, 然后 Fe^{3+} 与 H_2O_2 反应缓慢地生成 Fe^{2+} , 接着 Fe^{2+} 再与 H_2O_2 迅速反应, 生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 是一种氧化能力极强的活性物质, 标准氧

化还原电位高达 2.80 V, 几乎可以将大部分有机物完全氧化, 一般有机物与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数在 $10^8 \sim 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

从反应式(1)~(5)可以看出, 在传统的均相 Fenton 反应体系中, 整个反应的限速步骤是 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} 的反应, 由于该反应的速率常数较低, 反应过程中铁离子的循环受阻, 而 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系可以克服这些缺陷. 从反应式(6)~(9)可以看出, 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 非均相类 Fenton 体系中单质铁可以生成 Fe^{2+} , 同时 Fe^0 的存在能及时将产生的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 使 Fe^{2+} 得到及时补充, 这样可以提高 $\cdot\text{OH}$ 产率从而有效提高有机污染物降解能力.



2.2 Fe^0 和 H_2O_2 投加比对 $p\text{CNB}$ 去除率的影响

从图 3 可以看出, 随着反应时间的增长, $p\text{CNB}$ 的去除率不断提高. 在投加铁屑量由 10 mg 增大至 200 mg 时, 随着铁屑量的不断增大, 目标物去除率提高显著, 3 个时间的出水目标物去除率最大值都在投加铁量为 200 mg 条件下取得, 当铁的投加量高于 200 mg 时, 随着投加量的增加, 目标物去除率不再增加, 反而有减小的趋势.

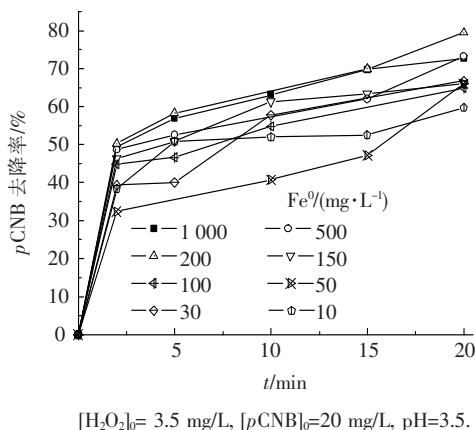


图 3 Fe^0 投加量对目标物降解效果的影响

对于传统 Fenton 反应过程, Fe^{2+} 在催化 H_2O_2 产生羟基自由基催化降解目标物方面起着重要的作用, 而对于 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系, Fe^{2+} 是通过铁屑与酸发生化学反应产生的, 另外单质铁还起着将反应过程产生的 Fe^{3+} 及时还原成 Fe^{2+} 的作用, 则铁的投加量就可以间接反应出体系内 Fe^{2+} 的质量浓度. 据此分析上述实验现象, 在铁的投加量小于 200 mg 情况下, 体系内产生的 Fe^{2+} 相对缺乏, 使得催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力

不足,降解过程受到抑制,导致氧化 $p\text{CNB}$ 的反应速度减慢,氧化效率低. 随着铁投加量的提高,铁与酸作用产生的 Fe^{2+} 质量浓度逐步增大,加快了 H_2O_2 分解,生成 $\cdot\text{OH}$ 的速度和量相应增加,所以,氧化能力得以提高, $p\text{CNB}$ 的去除率显著提高. 而当继续增大铁的投加量至大于 200 mg 时,体系中产生的 Fe^{2+} 相对过剩,在高催化剂质量浓度下,反应开始从 H_2O_2 中非常迅速地产生大量 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 相互作用可以猝灭,而消耗掉产生的 $\cdot\text{OH}$.

2.3 pH 值对 $p\text{CNB}$ 降解效果的影响

传统的 Fenton 反应是在酸性条件 ($\text{pH} 2 \sim 4$) 下发生作用的,这是由于在中性和碱性的环境中, Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 因为 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH, 催化 H_2O_2 分解所需 Fe 的有效形式是 $\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, 而它们在 $\text{pH} = 3.0 \sim 5.0$ 时质量浓度最高. 从图 4 可以看出, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系在 pH 值 $3.5 \sim 7.0$ 内均有效果, 随着 pH 的不断升高, $p\text{CNB}$ 的降解效率逐渐降低, 直到 pH 值为 7 时, 反应 20 min, $p\text{CNB}$ 的降解率仍能达 60%. 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系中, 在环境 pH 处于 $3 \sim 5$ 时, 单质铁可以顺利地与酸生成 Fe^{2+} , 有效催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 另外, 由于单质铁的存在, 加快了由 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的还原, 故此时体系对于目标物的降解效果要优于传统 Fenton 法.

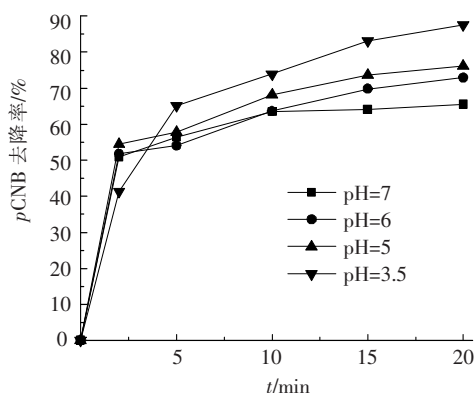
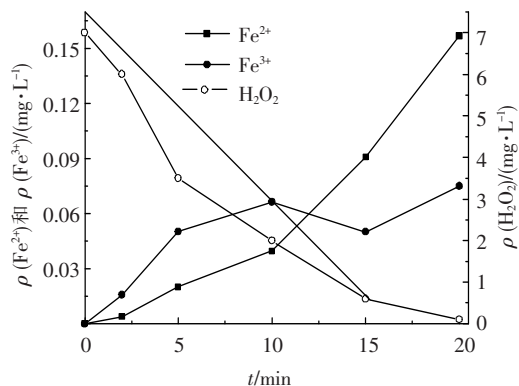


图 4 pH 值对对氯硝基苯降解效果的影响

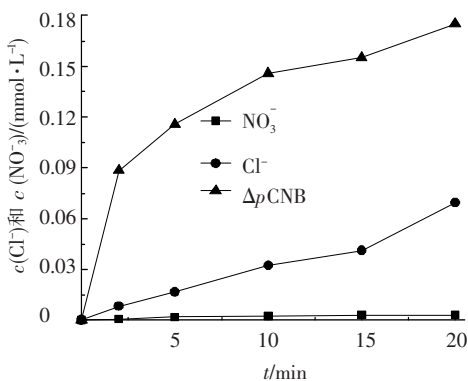
2.4 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 降解 $p\text{CNB}$ 过程分析

在 Fenton 反应过程中主要的反应物质是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 H_2O_2 , 为了保证 Fenton 反应的继续必须有充分的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 . 从图 5 可以看出, 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系中 Fe^{2+} 的质量浓度是逐渐增加的, 只要体系的 H_2O_2 足够, 反应就一直能够继续进行. 检测体系总有机碳 (TOC) 的变化情况, 发现 TOC 的变化速度要低于目标物的变

化, 当反应 10 min 时, $p\text{CNB}$ 去除了 65%, 而 TOC 的变化只有 30% 左右, 在反应 20 min 后, $p\text{CNB}$ 去除了 85%, 而 TOC 的变化也只有 45% 左右, 这说明 $p\text{CNB}$ 转化成其他有机物, 同时由于体系的一些无机离子进行检测, 能检测到明显的 Cl^- 和 NO_3^- . 从图 5 (b) 可以看出, 随着反应的进行, 检测到的 Cl^- 和 NO_3^- 浓度不断增加, 但脱氯的效果要强于脱硝基.



(a) Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 H_2O_2 质量浓度的变化



(b) NO_3^- 和 Cl^- 浓度的变化

$[\text{pCNB}]_0 = 40 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 4.5$; $[\text{Fe}^0]_0 = 200 \text{ mg/L}$.

图 5 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 反应过程
 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 H_2O_2 的变化

2.5 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 降解 $p\text{CNB}$ 机理探讨

从前面的分析可知, $p\text{CNB}$ 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 降解过程中没有被完全矿化, 同时苯环上的一Cl 和 $-\text{NO}_2$ 也没有完全转化为无机离子, 这说明反应过程可能有其他有机物生成. 通过离子色谱和 GC-MS 等检测方法, 鉴定出的有机物主要有草酸、羟基乙酸、乙酸、马来酸、对硝基酚、对氯酚、2-氯-5-硝基酚、5-氯-2-硝基酚, 这些产物与臭氧或催化臭氧氧化降解 $p\text{CNB}$ 的产物具有很多相似性^[4]. 产物中没有苯胺或氯苯胺等胺类物质检测, 说明单质 Fe 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中没有还原作用, 或还原作用不明显. $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系 $p\text{CNB}$ 的降解过程首先是产生强氧

化能力的 $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{OH}$ 与 $p\text{CNB}$ 作用发生类似于亲电取代的反应，取代苯环上的氯基、硝基或氢原子，生成酚类物质(图6中第1阶段产物)，这些酚类物质或进一步脱氯脱硝基或氢被夺去生成多羟基化合物(第2阶段产物)，然后再开环形成低分子羧酸(第3阶段产物)，最后矿化形成 CO_2 和 H_2O 。

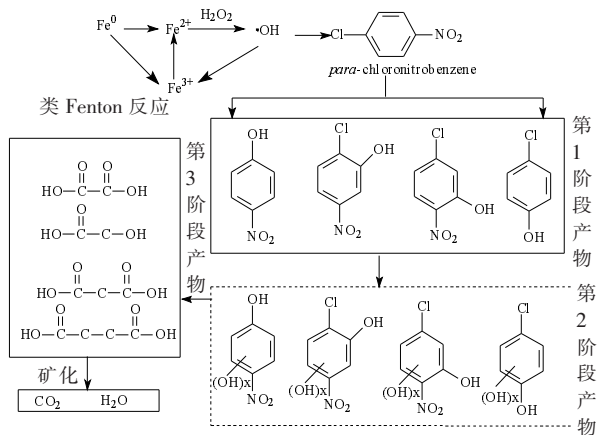


图6 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 降解对氯硝基苯可能途径

3 结论

1) 与传统 Fenton 法相比， $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法对 $p\text{CNB}$ 的去除效果更为明显。Fe 和 H_2O_2 投量相同的情况下，pH 为 3.5 和 5 时，反应 20 min 内， $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 法对 $p\text{CNB}$ 的降解率要比传统 Fenton 法高 20% ~ 30%。在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系中 Fe^{2+} 的质量浓度是逐渐增加的，只要体系的 H_2O_2 足够，反应就一直能够进行。

2) 在传统的均相 Fenton 反应体系中，整个反应的限速步骤是 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} 的反应，在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 非均相类 Fenton 体系中单质铁可以生成 Fe^{2+} ，由于 Fe^0 的存在还能及时将产生的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，使 Fe^{2+} 循环过程及时得到补充，这样可以提高 $\cdot\text{OH}$ 的产率从而提高污染物降解效率。

3) 传统的 Fenton 法只有在 pH 2 ~ 4 的酸性条件进行反应， $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 体系中 pH 值在 3.5 ~ 7.0 内对目标污染物 $p\text{CNB}$ 均有明显的去除效果，随着 pH 的不断提高， $p\text{CNB}$ 的降解效率逐渐降低，但直到 pH 值为 7 时，反应 20 min， $p\text{CNB}$ 的降解率仍能达 60%。

4) $p\text{CNB}$ 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - 类 Fenton 降解过程中没有被完全矿化，同时苯环上的 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{NO}_2$ 也没有完全转化为无机离子， $p\text{CNB}$ 在降解过程主要生成草酸、羟基乙酸、乙酸、马来酸、对硝基

酚、对氯酚、2-氯-5-硝基酚、5-氯-2-硝基酚等，没有苯胺或氯苯胺等胺类物质检测，说明单质 Fe 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中没有还原作用。

参考文献:

- [1] 张晖, HUANG P C. Fenton 法处理垃圾渗滤液 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(3): 1-3.
- [2] 郭思, 刘燕, 杨楠, 等. Fenton 氧化法处理生物性污染废水 [J]. 环境化学, 2009, 28(4): 487-491.
- [3] 汤茜, 任百祥, 王艳华. Fenton 氧化-混凝-SBR 工艺处理糠醛废水 [J]. 化工环保, 2009, 29(2): 151-153.
- [4] GOI A, VERESSININA Y, TRAPIDO M. Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity [J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 136(1): 46-53.
- [5] 赵冰清, 陈胜, 孙德智, 等. Fenton 工艺深度处理垃圾渗滤液中难降解有机物 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(8): 1285-1288.
- [6] 王滨松, 黄君礼, 张杰. Fenton 试剂氧化活性染料废水的研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(9): 120-122.
- [7] AI Z, LU L, LI J, et al. Fe@ Fe_2O_3 Core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine by a novel sono-fenton process [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(11): 4087-4093.
- [8] 于怀东, 方茹, 陈士明, 等. 锰离子参与的类 Fenton 反应的 HPLC 和 ESR 波谱研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(14): 1357-1360.
- [9] ZELMANOV G, SEMIAT R. Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts [J]. Water Research, 2008, 42(14): 3848-3856.
- [10] 王滨松, 张杰, 黄君礼. UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统羟基自由基生成规律 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(2): 255-257.
- [11] 孙润泰, 陈敏, 于波, 等. 气相色谱法测定水源水中硝基氯苯类化合物结果分析 [J]. 中国卫生工程学, 2002, 1(3): 149-153.
- [12] 沈吉敏, 李学艳, 陈忠林, 等. 臭氧氧化降解水中硝基氯苯 II. 产物和机理分析 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(6): 895-900.
- [13] MASOMBOON N, RATANATAMSKUL C, LU M. Chemical oxidation of 2,6-Dimethylaniline in the Fenton process [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(22): 8629-8634.
- [14] SHEN J, CHEN Z, XU Z, et al. Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1325-1331.

(编辑 刘彤)