

常温常压下废水中有机物 高级氧化技术的研究

张彩凤*, 王 坤, 张彩芹

(河南心连心化肥有限公司, 河南 新乡 453000)

摘要: 阐释了高级氧化技术的性质, 介绍了几种典型的高级氧化技术及所用催化剂的最新研究进展。

关键词: 高级氧化技术; 催化臭氧化; 氧化催化剂; 常温常压

中图分类号: TQ203.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0051-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.012

Advanced oxidation processes of organic compounds in wastewater at normal temperatures and pressures

ZHANG Cai-feng*, WANG Kun, ZHANG Cai-qin

(Henan Xinlianxin Fertilizer Co., Ltd., Xinxiang 453000, China)

Abstract: The nature of advanced oxidation processes is introduced. The latest research progress of several typical advanced oxidation technology and the related catalysts is reviewed.

Key words: advanced oxidation processes; catalytic ozonation; oxidation catalyst; normal temperatures and pressures

目前, 多种物质, 如无机物、有机物、金属-有机配合物、特定蛋白质(酶)等都被证明可用作不同氧化反应的催化剂。作为化学反应的一大分类, 氧化反应一直是研究者们研究的重点。但是许多氧化反应需要的条件十分苛刻, 为加快反应速率或得到满意的转化率, 人们采用了诸如高温、高压等手段克服这些问题。但是这些方法对设备的要求比较高, 会造成反应成本的上升。同时, 升温或加压需求大量的能源, 也造成了资源和能源的极大浪费。在目前煤矿、石油等资源日益紧缺的背景下, 寻找合适的催化剂, 使很多氧化反应能够在温和条件下快速进行, 成为很多研究者的课题。20世纪80年代以来, 高级氧化技术(advanced oxidation process)飞速发展, 其使用特定催化剂使反应在常温常压的反应条件下快速发生的特点受到众多研究者的青睐。

1 高级氧化技术(AOPs)的性质

高级氧化技术是相对于传统化学氧化技术的说法, 以产生强力的活性氧化物种(一般为羟基自由基)为特征。高级氧化技术区别于传统化学氧化法的性质主要在于以下方面。

(1) 为促使强力活性氧化物种的产生, 实验过程中会采用声、光、电等物质或化学手段进行辅助, 这种过程是人为可控的。

(2) 羟基自由基的氧化能力仅次于氟, 可以与许多的有机物发生反应。

(3) 羟基自由基具有反应速率快、氧化能力强、适用范围广的特点, 是十分理想的活性氧化物种。

(4) 羟基自由基本身由氢和氧2种元素构成, 不具备污染性, 而且其猝灭过程十分简单, 不会造成二次污染^[1]。

2 典型的高级氧化技术(AOPs)

目前研究较多的高级氧化技术有 Fenton 氧化、光催化氧化、催化臭氧化、电催化氧化、微波诱导催化氧化、酶或模拟酶催化氧化等。

2.1 Fenton 氧化

Fenton 氧化的原理以双氧水为氧源, 在特定催化剂的作用下促进羟基自由基的产生, 进而促进氧化反应的进行。该反应发展初期, 催化剂基本为 Fe^{2+} , 其反应 pH 一般为酸性。近年来, 研究者们研究出了许多非均相的催化剂, 如 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeMnO}_x$ 核/壳纳米粒子^[2]、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ ^[3]、 Fe_3O_4 ^[4] 等被制备并证明其拥有较好的 Fenton 活性, 在双氧水的存在下可有效氧化降解有机物。并且这些催化剂都一定程度上克服了 Fenton 反应只在酸性条件反应的缺点, 反应过程中金属离子的析出也得到了有效地解决。

在 Fenton 催化氧化进程中, 其活性氧化物种一

一般为羟基自由基,反应进程基本是通过活性位点(一般为金属原子)与双氧水作用,产生高价金属原子与低价金属原子的氧化循环过程,进而产生活性氧化物种。几乎所有催化剂都在 pH 为 3~5 的区间内活性较好,反应环境越趋近于中性,其活性越差;当反应环境为中性或碱性时,催化剂的活性基本丧失。因此,研究中性条件下依然具有 Fenton 活性的非均相催化剂是另一个重要的研究课题。

2.2 催化臭氧化

臭氧本身就是一种具有氧化性的物质,也用于多种行业,如消毒、除色、除臭等,其来源广泛、原料廉价、制造简单、无二次污染的优点使得它在环境领域受到很多关注。但是当氧化某些性能稳定的有机物质时,其氧化能力依然不够;单纯使用臭氧去氧化物质时,反应速率也比较慢,效率比较低。因此,催化臭氧化应运而生。催化臭氧化催化剂经历了从均相催化剂到非均相催化剂的发展历程, Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} ^[5]等都曾被证明具有催化臭氧化活性。

近年来,臭氧化催化剂家族不断扩大,诸如 Al_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 ^[6]等物质也都被报导具有催化臭氧化活性。在催化臭氧化进程中,催化剂的表面性质对其活性有很大的影响,其 pH_{PZC} 会影响在催化剂

表面的带电情况,进而影响待反应物或臭氧在表面的吸附,最终对其活性产生影响。

2.3 光催化氧化

光催化氧化是近年来发展起来的新型的催化氧化方式。由于现代社会石油等不可再生资源的紧张,光由于其来源充足、成本低廉的性质被认为是未来的主要能源。光催化氧化的原理是利用半导体内电子的跃迁,在光的激发下使电子由能带(VB)跨越禁带跃迁至导带(CB)从而形成电子-空穴对;当该电子-空穴对在材料的内部或表面重新复合时,光能就会以热的形式释放,进而促进氧化反应的进行。

在众多的光催化剂中, TiO_2 因其无毒、催化活性高、高化学惰性、光化学性质稳定等优点而成为光催化氧化中被研究最多的催化剂。实验证实, TiO_2 的能带间隙为 3.0~3.2 eV,使用波长低于 387 nm 的紫外光即可使其活化。近期,又有研究者将 TiO_2 进行改性使 TiO_2 对光的可感应光区拓展到可见光范围内。在 TiO_2 中掺杂碳、氮、硫等元素或使用多金属复合掺杂是目前比较普遍的方法。通过这些方法,可以适当降低 TiO_2 的能量间隙,使催化剂的光感应区域延伸至可见光范围,并减少光催化过程中电子/空穴之间的快速重组^[7]。虽然目前多金属复合掺杂型的材料的电子结构等微观信息尚不明确,

(上接第 50 页)

- [17] Morimoto N, Yamamoto S I, Takeuchi Y, *et al.* Palladium on graphene: The in situ generation of a catalyst for the chemoselective reduction of α, β -unsaturated carbonyl compounds [J]. *Rsc Adv*, 2013, 3(36): 15608 - 15612.
- [18] Gopiraman M, Ganesh Babu S, Khatri Z, *et al.* Dry synthesis of easily runable nano ruthenium supported on graphene: Novel nanocatalysts for aerial oxidation of alcohols and transfer hydrogenation of ketones [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(45): 23582 - 23596.
- [19] Yang J H, Ma D. Graphene-supported Pd nanoparticles: Microwave-assisted synthesis and as microwave-active selective hydrogenation catalysts [J]. *Rsc Adv*, 2013, 3(26): 10131 - 10134.
- [20] Lee J Y, Yung T Y, Liu L K. The Microwave-Assisted ionic liquid nanocomposite synthesis: Platinum nanoparticles on graphene and the application on hydrogenation of styrene [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8(1): 1 - 6.
- [21] Szöri K, Puskás R, Szöllösi G, *et al.* Palladium nanoparticle-graphene catalysts for asymmetric hydrogenation [J]. *Catal Lett*, 2013, 143(6): 539 - 546.
- [22] Ji X, Niu X, Li B, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamal alcohol over platinum/graphene catalysts [J]. *Chem Cat Chem*, 2014, 6(11): 3246 - 3253.
- [23] Wang Y, Yao J, Li H, *et al.* Highly selective hydrogenation of phe-

nol and derivatives over a Pd@ Carbon nitride catalyst in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(8): 2362 - 2365.

- [24] Chen X Q, Deng D H, Pan X L, *et al.* N-doped graphene as an electron donor of iron catalysts for CO hydrogenation to light olefins [J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 217 - 220.
- [25] Poh H L, Sanek F, Sofer Z, *et al.* High-Pressure hydrogenation of graphene: Towards graphene [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 7006 - 7011.
- [26] Mao Y, Yuan J, Zhong J. Density Functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene [J]. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 2008, 20(11): 115209.
- [27] Tang Y A, Yang Z X, Dai X Q. A Theoretical simulation on the catalytic oxidation of CO on Pt/Graphene [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(48): 16566 - 16572.
- [28] Zhao J, Xue H, Zhang L, *et al.* Decoration of ultrafine Platinum-Ruthenium particles on functionalized graphene sheets in supercritical fluid and their electrocatalytic property [J]. *J Nanopart Res*, 2012, 14(9): 1 - 11.
- [29] Moussa S, Siamaki A R, Gupton B F, *et al.* Pd-Partially reduced graphene oxide catalysts (Pd/PRGO): Laser synthesis of Pd nanoparticles supported on PRGO nanosheets for Carbon-Carbon cross coupling reactions [J]. *Acs Catal*, 2012, 2(1): 145 - 154. ■

但是在实验室规模上,光催化氧化已经是很成熟的技术。未来,将该技术产业化并大规模推广会是一个趋势^[8]。

2.4 电催化氧化

1927 年,科学界首次提出了使用 Pt 电极用于催化氧化反应,在随后的几十年里,该反应得到了广泛的关注并取得了极大进步。该反应的反应原理基本是利用金属基底、保护性钝化层以及工作电极在电流的作用下产生氧化性强的自由基,进而氧化目标物。初期,用于电催化的催化剂基本是 Pt 电极,但是随着研究的深入,Pt 电极昂贵的价格限制了它的发展。因此,研究者们开发了新的廉价电极,以钛元素为基底的电极材料由于其均一的电流分布以及高物理化学稳定性而得到广泛的研究和应用。目前使用较多的钛基底电催化剂有 Ti/Ta₂O₅-IrO₂、Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃、Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/Sb₂O₃-SnO₂、Ti/TiO₂-IrO₂ 等。

胡锋平等^[9]使用 PbO₂/Ti 改性的 Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂,并掺杂铁和镍用于催化氧化降解酸性品红,得到了较好的效果,其催化活性与电流密度和电解质溶液的浓度相关。吴进等^[10]在氧化降解活性艳红 K-2BP 时使用钛基 RuO_x-PdO 电极也取得了很好的效果,其适用性较强,在较宽的温度和染料浓度范围内都有较好的活性。

2.5 微波助催化氧化

频率范围在 300 MHz 到 300 GHz 的电磁波被称为微波,它可以使极性分子高速旋转碰撞而产生大量的热。严莲荷等^[11]以活性炭为催化剂使用微波助催化氧化甲基橙得到了较好的效果。对甲基橙废水的氧化降解结果显示,甲基橙的降解率达到了 90%,得到的水质达到了国家二级排放标准,在工业化应用中具有很大的潜力。王杰等^[12]分别使用活性炭和 Fe-O/CeO₂ 为催化剂,以微波催化氧化法对垃圾渗滤液进行处理均得到了较好的效果。

此外,微波作为一种十分有效的辅助手段,经常与其他催化方法联用以得到更好的效果。Homem 等^[13]使用微波助催化氧化的方法促进 Fenton 氧化,微波的引入促进了双氧水的裂解,产生了更多的自由基,并在 5 min 内将待降解物阿莫西林全部氧化降解,微波也经常作为湿式氧化的辅助手段,可以活性炭为催化剂,以微波为辅助手段,在常压下氧化一些生物不可降解有机物。

2.6 酶及模拟酶催化氧化

酶是存在于自然界生物体内,具有特定结构,可

以加快生物体内化学反应的一类特殊的物质,其本质一般为蛋白质或 RNA。相比于人工合成的多种催化剂,酶的催化效率极高。因此,使用酶进行催化氧化反应或者合成某些具有类酶活性的物质催化氧化反应就成为研究者们目标。目前酶催化氧化领域中研究较多的天然酶是辣根过氧化物酶(HRP)和漆酶。乔彤森等^[14]直接使用辣根过氧化物酶(HRP)催化氧化降解石化工厂的废水,对反应条件进行优化,得到的化学需氧量(COD)去除率达 50% 以上。

但是天然酶昂贵的价格和不稳定的性质却一直限制着它的应用。因此研究者们一直致力于研究性质稳定、价格低廉的具有类酶活性的物质,人们把这类物质统称为模拟酶。现阶段研究比较多的模拟酶是类过氧化物酶,通过改性或提取天然金属卟啉化合物是其一个主要来源,模拟合成人工金属卟啉化合物也被人们广泛研究。

3 用于常温常压催化氧化反应的催化剂

目前常温常压下的高级氧化反应的催化反应一般分为均相催化和非均相催化 2 大类。均相催化反应一般是以金属离子为催化剂。但是由于均相催化反应中催化剂易失活、容易引起二次污染等缺点,正逐渐被非均相催化剂取代。目前研究较多的用于常温常压下催化氧化反应的催化剂有金属氧化物、负载型氧化物、矿物质、贵金属等。

3.1 金属氧化物

金属氧化物由于其原料广泛、价格低廉、合成简便、热稳定性好等优点备受研究者们青睐。在催化臭氧氧化反应领域,MgO、CeO₂^[15]、FeOOH^[16] 等被广泛应用。在这些研究中,催化剂的表面性质被认为是十分重要的因素,比表面积、孔径分布、孔体积、表面电荷等都对催化活性有很大影响。当反应环境为酸性时对臭氧分解为羟基自由基是有利的;但是过酸的环境同样会使催化剂表面呈正电性,影响臭氧在催化剂表面的分解。当反应环境为碱性时,臭氧更易吸附到催化剂表面;但是臭氧有更大的可能性会分解为无氧化性的氧气。由于臭氧分解基本是在催化剂表面进行,因此当催化剂对被氧化物有吸附作用时,氧化反应就可以在催化剂表面进行从而加快反应速率。同时,在金属氧化物表面存在的表面羟基对臭氧氧化反应也有很大的影响,表面羟基在催化剂表面是 Brönsted 酸位;而催化剂本体的金属原子和配位不饱和氧作为 Lewis 酸位存在。Brönsted

酸位和 Lewis 酸位在臭氧化反应中都可以是催化活性中心。

在 Fenton 反应中,金属氧化物也被广泛使用,其中使用最多的是铁的氧化物,如 Fe_2O_3 ^[17]、 Fe_3O_4 、 FeOOH ,其他如锰氧化物、 CeO_2 ^[18]等也有报道。在 CeO_2 催化剂中,天然存在许多 Ce^{3+} ,当其应用于 Fenton 反应时,双氧水会首先与 Ce^{3+} 作用,形成 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的氧化还原循环,进而产生羟基自由基氧化其他物质。而 Zhang 等^[19]则制备了含有 β - MnOOH 、 γ - MnOOH 和 γ - Mn_3O_4 的复合锰氧化物并用于氧化降解亚甲基蓝。其反应机理则是双氧水优先与锰氧化物作用,形成超氧自由基。催化剂中多价态存在的锰对于反应过程中的界面间电子转移和形成超氧自由基都是有益的。

3.2 负载型氧化物

负载型氧化物是指将一种物质(一般是过渡金属元素)负载到载体(一般为分子筛等)上的催化剂。近年来被研究比较多的分子筛是 SBA-15 和 MCM-41。在催化臭氧化反应领域, $\text{MnO}_x/\text{MCM}-41$ ^[20]、 $\text{MnO}_x/\text{SBA}-15$ ^[21]、 $\text{Fe}/\text{SBA}-15$ 等催化剂都曾被研究者们制备研究。这些负载型的催化剂几乎都是将金属元素通过浸渍法或沉积法负载到分子筛上并煅烧获得的。它们在臭氧化氧化降解有机物酞酸二甲酯、甲苯、硝基苯等有毒有机物中都有较好的催化活性。

在 Fenton 反应中,负载型的催化剂也有广泛的应用。Panda 等^[22]制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Xu 等^[23]制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 。在 Fe-Cu 双金属 Al-MCM-41 催化剂中,Al 的存在增加了催化活性中心的电子密度,促进了催化剂吸附双氧水的能力,Cu 元素的掺杂则有利于降低催化过程对反应 pH 的依赖。在 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 催化剂中,Panda^[22]研究了 Si/Al 为 10 的催化剂,并证明了在这种比例下催化剂的活性中心可以更好地分散,得到最好的催化效果。

3.3 矿物质

矿物质是指自然界中天然存在的含有无机盐类的物质的总称。由于许多矿物质中有具有催化活性的金属原子,因此常被用于各种各样氧化反应,如浮石、多孔沸石等都被用于催化臭氧化反应。但是由于使用天然矿物质作氧化催化剂有许多局限性,现在基本都是对其进行改性以获得更好的催化活性。

Qi 等^[24]使用铁、锰改性的矾土催化臭氧化降解 2,4,6-三氯苯甲醚获得了较好的效果。金属改性使得催化剂分解臭氧的效率变高,进而催化产生

更多的羟基自由基;同时催化剂的物化性质如孔径、孔容、比表面积等对反应都很重要,将臭氧和 2,4,6-三氯苯甲醚都吸附到催化剂的表面进行氧化是其主要反应路径。在 Fenton 反应中,矿物质也有广泛的应用,Tao 等^[25]使用酸化的粉煤灰和褐铁矿催化氧化降解对硝基苯酚,并且都获得较好的催化活性。其催化原理均是利用矿物质内含有的铁元素与双氧水作用生成羟基自由基以降解对硝基苯酚。

3.4 贵金属

由于催化臭氧化反应和 Fenton 反应一般是用于氧化降解对环境有害的污染物,由于其成本较高,很少有研究使用贵金属为催化剂。在目前的无机模拟酶领域中,贵金属催化剂主要有金、银、铂以及复合贵金属 4 大类。仅就纳米金催化剂而言,就分别有 Lien 等^[26]、Wang 等^[27]对此做了研究。这些研究都以 TMB 为底物,在双氧水存在的情况下催化氧化底物使底物产生颜色。这样,这些纳米粒子就具有了部分酶的性质,与特定的底物快速反应并显色,因此可以通过简单的比色法或测定氧化产物的吸光度判断反应进行的程度。由于这些反应进行得都十分快,因此这些纳米金应用于快速检测葡萄糖、凝血酶,检测重金属汞离子、铅离子、黄嘌呤等方面。

2011—2013 年,Chen 等^[28]、Cai 等^[29]分别报导了立方 Pt 纳米晶体、Pt-DNA 复合物和 Pt 纳米线的类过氧化物酶活性及其应用。其中 Pt-DNA 复合物被用于快速定量检测双氧水和葡萄糖的浓度。Cai 所制备的 Pt 纳米线具有极好的类过氧化物酶活性:使用米氏方程进行分析,得到 K_m 和 v_{\max} 分别为 0.0186 mol/L 和 11.79×10^{-8} M/s;而天然辣根过氧化物酶的 K_m 和 v_{\max} 分别为 0.062 mol/L 和 3.61×10^{-8} M/s。在这 2 个值中, K_m 代表酶与底物的结合程度,其值越小,酶与底物的结合越快; v_{\max} 代表反应过程中的最大反应速率,其值越大,代表反应越快。在目前所报导的具有类过氧化物酶活性的无机粒子中,尚没有比 Pt 纳米线活性更好的。

4 总结与展望

现代工业快速发展,也产生了许多废弃物和污染物。其中,芳香类有机物由于有毒、致畸、致癌等危害而被人们重视。使用焚烧、掩埋、生物降解等传统方法处理这些污染物不仅效率不高,而且十分消耗能源。因此,利用温和条件下低耗环保高级氧化技术降解苯类等有机污染物是十分有益的课题。

无机物催化剂具有价格低廉、环境适应性好、可重复使用、制备简单等多个优点,未来在生化、检测等领域必定有广泛的应用。使用廉价易得的无机纳米催化剂用于催化常温常压下的氧化反应是十分有意义的课题,不仅可以简化实验条件,降低成本,同时可以减少能源使用,缓解能源危机。目前,将这些催化剂商业化应用于工业需求中的高级氧化技术依然是一个很有挑战性的课题。

参考文献

- [1] 高红. 复合高级氧化技术处理水中有机污染物研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2006.
- [2] Xing S T, Zhou Z C, Ma Z C, *et al.* Characterization and reactivity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeMnO}_x$ core/shell nanoparticles for methylene blue discoloration with H_2O_2 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 107: 386 – 392.
- [3] Shi P H, Su R J, Zhu S B, *et al.* Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of orange II from water [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 229/230: 331 – 339.
- [4] Xu L J, Wang J L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, 123/124: 117 – 126.
- [5] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Water Res*, 2005, 39: 3553 – 3564.
- [6] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 39: 221 – 231.
- [7] Ouyang J, Chang M, Li X. CdS-sensitized ZnO nanorod arrays coated with TiO_2 layer for visible light photo-electrocatalysis [J]. *J Mater Sci*, 2012, 47: 4187 – 4193.
- [8] Daghbir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 3581 – 3599.
- [9] 胡锋平, 王晓森, 刘占孟. PbO_2/Ti 改性电极催化氧化酸性品红的试验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(7): 51 – 54.
- [10] 吴进, 杜琳, 李桂英. 钛基 RuO_x -PdO 电极催化氧化降解活性艳红 K-2BP 研究 [J]. *贵金属*, 2006, 27(4): 18 – 25.
- [11] 严莲荷, 王剑虹, 潘爱芹. 微波催化氧化法处理甲基橙废水 [J]. *化工环保*, 2004, 24(1): 38 – 40.
- [12] 王杰, 马溪平, 唐风德. 微波催化氧化法预处理垃圾渗滤液的研究 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(7): 1166 – 1170.
- [13] Homem V, Alves A, Santos L. Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin [J]. *Chem Eng J*, 2013, 220: 35 – 44.
- [14] 乔彤森, 刘发强, 陈涛. 酶催化氧化处理高浓度有机工业废水 [J]. *石化技术与应用*, 2005, 23(6): 469 – 471.
- [15] Amaral-Silva N, Rossi A F, Martins R C, *et al.* Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: Effects of the calcination temperature in the process efficiency [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, 111/112: 254 – 263.
- [16] Suia M H, Sheng L, Lu K X, *et al.* FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 96: 94 – 100.
- [17] Wang H, Huang Y M. Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H_2O_2 [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 191: 163 – 169.
- [18] Chen F, Shen X X, Wang Y C, *et al.* $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, 121/122: 223 – 229.
- [19] Zhang L L, Nie Y L, Hu C, *et al.* Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H_2O_2 [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 780 – 785.
- [20] Sui M H, Liu J, Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxides ($\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$) catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 106: 195 – 203.
- [21] Rosal R, Gonzalo M S, Rodríguez A, *et al.* Catalytic ozonation of atrazine and linuron on $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_x/\text{SBA-15}$ in a fixed bed reactor [J]. *Chem Eng J*, 2010, 165: 806 – 812.
- [22] Panda N, Sahoo H, Mohapatra S. Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe_2O_3 - SiO_2 composite [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185: 359 – 365.
- [23] Xu J L, Wang J L. Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 10145 – 10153.
- [24] Qi F, Xu B B, Zhao L, *et al.* Comparison of the efficiency and mechanism of catalytic ozonation of 2,4,6-trichloroanisole by iron and manganese modified bauxite [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, 121/122: 171 – 181.
- [25] Tao H C, Wei X Y, Zhang L J, *et al.* Degradation of *p*-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 254/255: 236 – 241.
- [26] Lien C W, Huang C C, Chang H T. Peroxidase-mimic bismuth-gold nanoparticles for determining the activity of thrombin and drug screening [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 7952 – 7954.
- [27] Wang X X, Wu Q, Shan Z, *et al.* BSA-stabilized Au clusters as peroxidase mimetics for use in xanthine detection [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26: 3614 – 3619.
- [28] Chen X, Zhou X D, Hu J M. Pt-DNA complexes as peroxidase mimetics and their applications in colorimetric detection of H_2O_2 and glucose [J]. *Anal Methods*, 2012, 4: 2183 – 2187.
- [29] Cai K, Lv Z C, Chen K, *et al.* Aqueous synthesis of porous platinum nanotubes at room temperature and their intrinsic peroxidase-like activity [J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 6024 – 6026. ■