

## 技术进展

## 金属柱撑黏土催化非均相 Fenton 技术的研究

陈培榕, 吴耀国, 刘保超, 晁吉福

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072)

**摘要:**金属柱撑黏土(PILC)能够在保证 Fenton 法对有机污染物的去除功效的同时,较好地克服 Fenton 法催化剂易流失、适用 pH 范围小等缺点。介绍了金属柱撑黏土制备的新进展,总结了柱撑黏土单独催化或与紫外等技术联合催化非均相 Fenton 反应降解水体有机污染物的研究成果,分析了柱撑黏土催化非均相 Fenton 反应的机理。针对目前研究仍然存在的问题,结合实际应用的需求,提出了今后工作中一些值得关注的方向。

**关键词:**柱撑黏土;非均相 Fenton;催化;有机污染物; $H_2O_2$

**中图分类号:**X703

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)12-0020-06

### Application of pillared clay in catalytic heterogeneous Fenton degradation of organic pollutant in wastewater

CHEN Pei-rong, WU Yao-guo, LIU Bao-chao, CHAO Ji-fu

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** When pillared clay(PILC) is used as the catalyst in Fenton oxidation process, the shortcomings existing in Fenton method such as catalysts easily loss, low pH value range are resolved, while maintaining the removal rate of organic pollutant maintained in Fenton method. The new advances in PILC are reviewed in this paper. The studies on PILC, alone or combined with other techniques such as ultraviolet ones applied in catalytic heterogeneous Fenton of organic pollutants in wastewater, are summarized. The catalytic mechanism of PILC when used as the catalyst in heterogeneous Fenton process is analyzed. Aiming at the current problems, its development direction in future studies is proposed combined with the actual demands.

**Key words:** pillared clay(PILC); heterogeneous Fenton; catalysis; organic pollutant;  $H_2O_2$

Fenton 法是有有机污染物降解中一种高效、经济的高级氧化技术,但其存在的一些缺点使得应用范围受到很大限制,如:反应通常需要在 pH = 3 左右的环境下才能进行;体系中的铁离子等催化剂容易被沉淀,难以回收且易产生二次污染。因而,在不影响污染物去除率的前提下,拓宽适用的 pH 范围、克服催化剂的流失成为目前 Fenton 技术的主要研究方向。为此,人们尝试了许多改进方法,包括紫外线、超声等辅助<sup>[1-2]</sup>,加入草酸盐等小分子络合剂<sup>[3]</sup>,使用固体催化剂<sup>[4-5]</sup>。研究表明,由固体催化剂和  $H_2O_2$  构成的非均相 Fenton 技术<sup>[6-8]</sup>有望在保持该方法高效性、经济性的同时克服其存在的缺点。

过渡金属(Fe、Cu、Al 等)、过渡金属氧化物、含过渡金属的矿物等都被用作非均相催化剂,这些物质虽然能够在一定程度上拓宽 pH 范围、控制催化剂的流失,但与均相 Fenton 法相比,其去除污染物的功效明显下降。对非均相 Fenton 法的机理研究表

明<sup>[9-11]</sup>,催化剂的内外表面、孔隙结构等在反应过程中发挥重要的促进作用。因此,寻找比表面积大、孔隙度高的催化剂成为非均相 Fenton 技术研究中的热点。近来研究发现<sup>[7-8,12-13]</sup>,以过渡金属柱撑改性的黏土(主要是蒙脱石、膨润土等)不但同时具备了过渡金属物质和黏土的催化性能,还因其独特的层柱结构而具备了出色的表面性质和孔隙性质,在非均相 Fenton 技术的应用中取得了非常理想的效果。本文以污染物的去除效果、适用的 pH 范围、活性组分的流失等为评价指标,总结了柱撑黏土及其在催化非均相 Fenton 技术降解水体中有机污染物的研究与应用中取得的成果。

## 1 金属柱撑黏土催化剂

研究认为,非均相 Fenton 降解有机物的机理为:催化剂表面活性位点与  $H_2O_2$  产生高氧化性的自由基,或是与吸附到其表面的有机物形成高活性的

收稿日期:2009-08-24

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0694);西北工业大学研究生种子基金项目(Z200966)

作者简介:陈培榕(1985-),男,硕士生,chenpeirong@126.com;吴耀国(1967-),男,教授,博士生导师,主要从事地下水污染防治以及高级氧化技术的研究。

中间物种<sup>[9-11,14-15]</sup>。因此,高比表面积以及良好的孔隙度有助于提高催化剂的功效。由于层间含有较多杂质,天然的黏土矿物的这些性质并不突出。黏土与柱化剂(过渡金属盐水解形成的聚金属阳离子)经离子交换、水解、焙烧等反应后,层间形成了柱状结构的金属化合物,从而使得黏土产物具备了很高的比表面积和孔隙结构。将不同粒径的铁柱撑黏土 Fe-PILC 用于水中亚甲基蓝(MB)的光 Fenton 脱色处理发现:小粒径的柱撑黏土由于具有更优良的表面积和微孔体积,对非均相 Fenton 去除有机物的反应有更好的强化作用<sup>[8]</sup>。

为提高柱撑黏土的催化性能,目前通常使用几种金属的组合作为活性组分,如以 Al-Fe、Zr-Fe 复合柱撑所得黏土产物比 Al-PILC 或 Zr-PILC 都有更好的催化性能<sup>[4]</sup>。Carriazo 等<sup>[5]</sup>则对比了单金属柱撑黏土 Al-PILC、三金属柱撑黏土(不同 Fe 含量、Ce 质量分数固定为 20%) Al-Fe-Ce-PILC 的催化性能,结果显示:Al-Fe-Ce-PILC 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解酚的能力要远优于 Al-PILC。对 2 种柱撑黏土的化学组分、BET 表面积、层间距等性质进行对比发现:和原土相比,单金属柱撑黏土的比表面积增加了 1 倍多,层间距也显著增加;而加入 Fe、Ce 等组分之后,这 2 个性质都有进一步的提升。这些物化性质的改善,以及作为催化活性组分的 Fe 的引入,提升了柱撑黏土的催化能力。

此外,对柱撑黏土进行负载、离子交换等二次改性也是催化剂制备中常用的方法。如 Ben Achma 等<sup>[12-13]</sup>通过固体离子交换的方式制备了 Cu 改性的 Al 柱撑蒙脱石 Cu/Al-PILC,用于模拟的或者实际的橄榄油废水都表现出非常好的催化效果。对活性组分的进一步研究发现,与柱撑黏土外表面上的 Cu 组分相比,在 Al-PILC 层间柱状结构中的 Cu 组

分表现出更佳的催化活性。这个研究结果为制备性能更优的柱撑黏土催化剂提供了理论基础。

## 2 柱撑黏土催化非均相 Fenton 反应降解有机污染物的研究

由于固相催化剂中活性组分有可能溶解到溶液中,非均相 Fenton 反应通常表现为均相与非均相催化作用同时存在,这使得其表现出更多的优越性。柱撑黏土作为一种新型的催化剂,无论是单独使用还是与紫外、超声等技术联用,在催化 Fenton 反应降解水体有机污染物的反应中都取得了很好的效果。

### 2.1 PILC 单独催化

多种过渡金属都被用作柱撑黏土催化剂的活性组分(表 1),从实验结果来看,含铁柱撑黏土的催化活性表现得更为突出。Tabet 等<sup>[16]</sup>在相同的反应条件下,对比了非均相和均相 Fenton 反应体系去除苯乙酸的效果:在相同条件(pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/苯乙酸摩尔比)下,相对于以铁离子为催化剂的均相体系,以 Fe 柱撑蒙脱石 Fe-PILC 为催化剂的非均相体系更有利于苯乙酸的去除;在 pH = 2.9 ~ 5.0 内,虽然较高的 pH 不利于有机物的去除,但 pH 对非均相体系中苯乙酸去除率(180 min 后)的影响要小于其对均相体系的影响。由此可见,Fe 柱撑黏土非均相催化 Fenton 体系的效率及稳定性都要优于传统的均相 Fenton 体系。李益民等<sup>[17-18]</sup>以铁柱撑膨润土(Fe-Bent)为催化剂,催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理染料橙二的实验也得到相同的结论。Caudo 等<sup>[19-20]</sup>对比了 Cu、Fe 柱撑的蒙脱石对非均相 Fenton 反应降解含对-香豆酸(PCA)和对羟基苯甲酸(HBA)的模拟多酚废水以及橄榄油实际废水的催化效果。虽然 2 种柱撑黏土对酚类物质的去除效果并无大的差别,但使用 Fe 柱撑黏土时废水的 TOC 去除率要比使用 Cu 柱撑黏土时的高。

表 1 柱撑黏土催化 Fenton 反应降解有机污染物的研究

文献	黏土种类	柱化剂组分	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度	催化剂用量	反应温度	污染物,浓度	污染物去除率(时间)	TOC 去除率(时间)	反应 pH 范围	组分溶出情况
[4]	膨润土	Al-Fe	0.29 mol/L	—	298 K	苯酚,2000 mg/L	99% (1 h)	65% (6 h)	3.0 ~ 3.5	1% (质量分数)
		Zr-Fe					99% (3 h)			50% (6 h)
[5]	膨润土	Al	0.1 mol/L	5 g/L	293 K	—	100% (1 h)	55% (1 h)	3.7	0.3 μg/g
		Al-Ce-Fe								
[6]	膨润土	Fe	10 mmol/L	1 g/L	303 K, 紫外光助	酸性浅黄 G (ALYG)	100% (2 h)	65% (2 h)	3.0 ~ 9.0	< 1 μg/g (0.6%)
[8]	蒙脱石	Fe	10 mmol/L	1 g/L	300 K, 紫外光助	亚甲基蓝,0.2 mmol/L	93% (φ < 250 μm, 3 h) 87% (φ = 250 ~ 450 μm, 3 h)	—	3.0 ~ 6.0	几乎没有

续表

文献	黏土种类	柱化剂组分	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度	催化剂用量	反应温度	污染物, 浓度	污染物去除率(时间)	TOC 去除率(时间)	反应 pH 范围	组分溶出情况
[12]	蒙脱石	Cu-Al	2.2% (体积分数)	0.5 g/L	293 K, 紫外光助	橄榄油废水(含多酚)	—	45% (2 h) > 70% (24 h)	—	几乎没有
[13]	蒙脱石	Cu-Al	0.068 mol/L	0.5 g/L	353 K	酪醇, 3.36 mmol/L	100% (1 h)	75% (1 h)	5.6	2.5%
[16]	蒙脱石	Fe	0.29 mol/L	240 mg/L	353 K	肉桂酸, 120 mg/L	90% (1 h)	—	2.9, 4, 5	几乎没有
[19]	蒙脱石	Cu	35% (质量分数)	5 g/L	343 K	对-香豆酸 (PCA)	100% (30 min)	45% ~ 50% (30 min)	原水 pH	几乎没有
		Fe				对羟基苯甲酸 (HBA)				
[20]	膨润土	Cu	35% (质量分数)	5 g/L	353 K	PCA, HBA, 0.5 g/L	97% (4 h)	40% (3 h)	原水 pH	几乎没有
[21]	膨润土	Al-Fe	40 mmol/L	5 g/L	310 K	甲苯, 2 mmol/L	97.7% (2 h)	—	—	< 0.01 mg/kg
[24]	皂石	Fe	30% (质量分数)	90 mg/L	343 K	橙 II, 0.15 mmol/L	99% (4 h)	91% (4 h)	2, 3, 3.5	< 1 μg/g
[25]	laponite	Fe	6.4 mmol/L	1.0 g/L	303 K, 紫外光助	酸性黑 1 (AB1), 0.1 mmol/L	100% (2 h)	100% (2 h)	3.0	< 0.8%
[27]	laponite	Fe	60 mmol/L	1 g/L	298 K, 紫外光助	环丙沙星, 0.15 mmol/L	100% (30 min)	57% (30 min)	3 ~ 10	几乎没有
[28]	蒙脱石	Al-Fe	0.02 mol/L	0.5 g/L	298 K, 紫外光助	苯酚, 0.5 g/L	51%	23.6% (24 h)	7	几乎没有
[30]	膨润土	Al-Fe	0.1 mol/L	5 g/L	293 K, 超声辅助	4-HBA, 5 × 10 <sup>-4</sup> mol/L 或 5 × 10 <sup>-3</sup> mol/L	—	—	3	几乎没有
[31]	蒙脱石	Fe-Ti	50 mmol/L	1.5 g/L	343 K, 微波辅助	苯酚, 2 × 10 <sup>-3</sup> mol/L	90% (90 min)	72.5% (COD, 90 min)	1 ~ 7	0.9 μg/g

经 Fe 和其他金属如 Cu、Al 等复合柱撑改性得到的黏土催化剂, 对有机污染物的降解具有更好的强化效果。Molina 等<sup>[4]</sup>对比了 Al-Fe 和 Zr-Fe 柱撑膨润土对非均相 Fenton 法处理苯酚的催化效果。在实验条件下, Al-Fe 柱撑黏土在 1 h 内使得苯酚去除率达到 99%, 而 Zr-Fe 柱撑黏土则需要 3 h; 反应 6 h 之后, 前者使得废水的 TOC 去除率达到了 65%, 而后者 TOC 去除率只有 50%。Banković 等<sup>[21]</sup>进一步研究了 Al-Fe 柱撑黏土中 Fe 含量对其催化活性的影响, 结果表明, 随着柱化剂中 Fe 含量增加, 柱撑黏土的吸附性能并没有大的提升, 但其对甲苯的催化速率有了较大幅度的增加。Carriazo 等<sup>[5]</sup>也发现, 随着复合柱撑黏土中 Fe 含量的增加, 其对含酚废水 TOC 的催化去除速率增加。此外, 在 Al-Fe 柱撑黏土制备过程中加入少量的 Ce (质量分数小于 0.14%), 也有助于提高其催化活性。

有研究认为<sup>[17-18]</sup>, 柱撑催化剂的催化性能是表面作用与 Fenton 反应协同作用的结果; 柱撑催化剂大的比表面、良好的吸附性能, 使得其催化效率要

好于同种组分的均相催化剂。此外, 柱撑黏土等非均相催化剂催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 ·OH 的过程受水中离子强度的影响也较小<sup>[22]</sup>。

柱撑黏土还使得 Fenton 反应适用的 pH 范围得到较大程度的拓宽。郭茂峰等<sup>[23]</sup>将铜铁复合层柱蒙脱石催化剂用于 Fenton 处理含酚废水: 和单独 Fe 柱撑黏土相比, 该催化剂最大的优点是所适用的 pH 范围显著拓宽; 该实验条件下 [催化剂质量浓度 1.0 g/L、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{苯酚}) = 15:1$ 、反应温度 50℃、反应时间 90 min], pH = 4 ~ 7 的范围内苯酚去除率都达到 99% 以上; 在 pH = 3 ~ 9 时也具有较高的去除效果, 平均去除率达 97% 以上。

从目前的研究报道来看, 非均相 Fenton 反应过程中柱撑黏土催化剂活性组分的流失基本可以忽略不计<sup>[6, 8, 24-25]</sup>, 重复使用对催化剂的活性影响也较小<sup>[20]</sup>。可见, 柱撑黏土可较好地克服催化剂易流失、难回收的缺点。此外有研究还证实, 在非均相 Fenton 反应中, 由于固相催化剂催化产生了高活性的中间物种, 能够更彻底地降解有机物, 避免中间产

物的生成。如利用含铁矿物催化 Fenton 反应降解 TNT 时,反应 24 h 后没有检测出含苯环的化合物、苯胺中间产物等<sup>[26]</sup>。由此可见,PILC 可使 Fenton 反应的经济性得到很大的提高,同时避免了因金属组分流失以及中间产物生成而引起的二次污染。

## 2.2 与其他技术联用

由于紫外、微波、超声等照射能够促进  $H_2O_2$  的分解以及自由基的产生,柱撑黏土和这些技术的联用在非均相 Fenton 反应的研究中受到了广泛关注(表 1)。研究表明,在紫外光照射下,柱撑黏土能够在更大的 pH 范围内催化 Fenton 反应。将铁柱撑的蒙脱石 Fe-PILC 用于光 Fenton 脱色处理,在 pH 3~6 条件下,反应体系对水中亚甲基蓝(MB)的去除率基本不受影响<sup>[8]</sup>。Chen 等<sup>[6]</sup>将羟基铁柱撑膨润土作为催化剂,在紫外光照射下,进行催化 Fenton 降解水中的染料酸性浅黄 G(ALYG)的实验:在有紫外灯(6 W, 365 nm)的圆柱形反应器中,保持温度在 30℃,pH = 3.0,ALYG 初始质量浓度为 50 mg/L,催化剂用量为 1.0 g/L, $H_2O_2$  浓度为 10 mmol/L,反应 120 min,ALYG 去除率达到了 100%,TOC 去除率也超过了 65%。在 pH 为 3~9 内,ALYG 和 TOC 去除率都基本不受影响。羟基铁柱撑膨润土的催化稳定性也较为出色:重复使用 4 次,ALYG 的去除率和去除动力学曲线基本无变化,且催化剂中 Fe 的溶出量都不超过 0.6%。Bobu 等<sup>[27]</sup>也发现,可在中性 pH 下利用 Fe 柱撑 laponite 催化剂催化光助 Fenton 反应降解废水中的环丙沙星。

Azabou 等<sup>[9,28-29]</sup>则在紫外光照下,分别进行了模拟橄榄油废水多酚物质以及实际的橄榄油废水的降解实验。结果表明,在一定反应条件下,Al-Fe 柱撑蒙脱石能够有效地催化  $H_2O_2$  降解橄榄油废水中常见的 8 种多酚物质,且对废水的 TOC 也具有很好的去除效果;以 Cu 负载 Al 柱撑蒙脱石作为催化剂,在处理实际的橄榄油废水时,经过 2 h 的反应之后(柱撑黏土质量浓度 0.5 g/L, $H_2O_2$  体积分数为 2.2%),废水的多酚含量、TOC、色度、生物毒性等都有了较大幅度的降低。对活性组分的研究发现,通过固相交换途径进入到柱撑黏土柱状结构中的  $Cu^{2+}$  是催化剂活性的主要来源。这个结论为进一步提高柱撑黏土对非均相 Fenton 反应的催化性能提供了有价值的参考。

与超声联用也可大幅提高柱撑黏土催化非均相 Fenton 技术的作用效率。Nikolopoulos 等<sup>[30]</sup>以压出型材的 Al-Fe 柱撑黏土为催化剂,辅以超声照射,

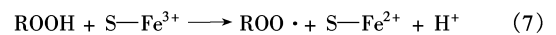
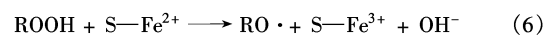
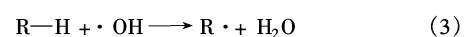
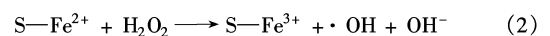
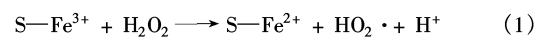
在实验条件下反应 4 h,水中 4-苯甲酸的去除率是无超声条件下的 12~15 倍。超声照射下传质阻力的减少以及超声的分散作用被认为是促进柱撑黏土催化作用的主要因素。而在微波照射下,可使 Fe-Ti 柱撑黏土催化 Fenton 去除酚的反应时间从 90 min 减少到 8 min(反应温度 70℃,苯酚浓度 2 mmol/L,催化剂用量 1.5 g/L,苯酚去除率为 100%),COD 的去除率则从 35.1%增加到了 50.3%<sup>[7]</sup>。

虽然目前超声或微波和非均相 Fenton 技术联用的研究报道较少,但超声、微波等对废水色度、浊度等的要求较紫外光助时相对要低,因而也显示出了非常好的实际应用前景。

## 3 催化机理

一般认为,在柱撑黏土催化非均相 Fenton 的体系中,溶出的催化剂活性组分很少,发挥主要作用的是固相催化剂的表面活性组分(包括外表面和内表面)。对于柱撑黏土等非均相催化剂的作用途径,通常有 2 种解释:

(1)表面活性位点直接催化  $H_2O_2$  产生高氧化活性的自由基,Carriazo 等<sup>[9]</sup>、Lin 等<sup>[10]</sup>就把非均相催化 Fenton 反应处理有机物的机理归结如下:



(其中,S 代表催化剂表面)。Kwan 等<sup>[10]</sup>通过研究也给出了同样的推测。

(2)反应过程中形成表面活性物种。反应过程中形成的表面活性物种主要有 2 类:一类是表面羟基和活性组分形成的新活性物种,另一类是表面活性位点和吸附到催化剂表面的有机物形成的高活性中间物种。Chou 等<sup>[14]</sup>以负载型  $\gamma-FeOOH$  为催化剂,进行  $H_2O_2$  的催化分解实验,作者认为,反应过程中形成了  $S-Fe^{III}OH_2^+$ 、 $S-Fe^{III}OH$ 、和  $S-Fe^{III}O^-$  3 种中间物种。Timofeeva 等<sup>[15]</sup>则认为,反应过程中形成的超氧化物—— $Fe^{3+}$  络合物是苯酚快速降解的主要原因。

## 4 展望

柱撑黏土在研究和应用中所表现出来的优良性

质,以及其简单的制备工艺、黏土物质广泛的来源,使得进一步降低 Fenton 法处理有机污染物的成本、拓宽 Fenton 法的应用范围变为可能。尽管如此,在提升柱撑黏土的性能、降低实际使用的成本等方面仍然还有许多有待改进之处。结合研究现状和工程需求,进一步的研究应着重关注以下几个方面:

(1) 加强对新型柱撑黏土的研究。催化剂的载体材料——黏土,以及催化活性组分的变化都将影响柱撑黏土的催化性能。膨润土和蒙脱石等常用的黏土在水中易溶胀,稳定性和沉降性能较差,反应完成后催化剂从液相中分离的难度较大。与此相比,另一种重要的黏土矿物——高岭石因层间氢键作用强烈,性质非常稳定,兼之其孔隙含量高、耐酸碱性好等优点<sup>[31]</sup>,可能会是更好的载体材料。目前已有研究表明,金属改性高岭石用于电 Fenton 氧化有机物具有非常好的效果<sup>[32-33]</sup>。因此,开展对金属柱撑高岭石的研究有望克服当前柱撑黏土研究中的一些不足。对于催化活性组分,不同金属匹配(种类和含量)会对柱撑黏土的性能产生较大影响,一些微量元素的加入也往往能够大幅提升柱撑黏土的催化性能。

(2) 加强对新型制备方法的研究。通过改进柱撑黏土的制备方法也可能是提升其性能的重要途径之一。有机-无机复合柱撑黏土作为吸附剂,不但对重金属或有机物单独存在时有非常好的吸附效果,还可较好地处理 2 种污染物共存的废水<sup>[34-35]</sup>,较好地解决了吸附剂易受 pH 影响、沉降性能差等缺点。这些研究为重金属离子存在条件下柱撑黏土催化 Fenton 技术的使用、有机-无机柱撑黏土催化剂的开发提供了有价值的参考。此外,生物-柱撑黏土也是具有巨大潜力的催化剂类型,已有研究者通过过氧化酶固定到 Al 柱撑黏土中,得到了适用 pH 范围、能够催化降解不同质量浓度(50 ~ 1 200 mg/L)苯酚的生物-柱撑黏土催化剂<sup>[36]</sup>。

(3) 加强对柱撑黏土催化非均相 Fenton 反应的机理研究。当前,Fenton 法固相催化剂的研发大多为探索性的研究,尚存在较大的盲目性和偶然性,缺少系统的理论指导;对于非均相 Fenton 的机理,目前也只有一些推测性的结论;对于催化剂的作用机制、羟基自由基的产生途径等,还有待于进一步考察与论证。明确非均相 Fenton 反应各环节的机理机制,无疑将使柱撑黏土的制备与改进更有针对性。

(4) 与生化法联用。含酚类、多环芳烃类物质的废水,因其对微生物的强毒性,通常无法直接使用生

活化处理。经过 Fenton 法处理后,有机废水的生物毒性能得到较大程度的降低,这使得后续的生化法处理变得可能。研究发现<sup>[22-23]</sup>,多酚废水经柱撑黏土催化 Fenton 处理之后,生物毒性减少了 74%;将柱撑黏土催化 Fenton 法与生化法联用,则使得废水中所有酚类物质的降解率都超过了 70%,部分污染物甚至被彻底去除,处理效果明显优于催化 Fenton 法或生化法单独使用。可见,将柱撑黏土催化 Fenton 技术和生化法联用,可使水中难降解、高生物毒性污染物处理的经济性和彻底性都得到大的提升。

可以相信,经过人们的努力,柱撑黏土催化非均相 Fenton 技术一定可以在废水的处理中发挥越来越重要的作用。

### 参考文献

- [1] Katsumata H, Sada M, Kaneco S, *et al.* Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(2): 225 - 230.
- [2] Ioan I, Wilson S, Lundanes E, *et al.* Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1/2): 559 - 563.
- [3] Li Yongchao, Bachas L G, Bachas L, *et al.* Kinetics studies of Trichlorophenol destruction by chelate-based Fenton reaction[J]. *Environmental Engineering Science*, 2005, 22(6): 756 - 771.
- [4] Molina C, Casas J, Zazo J, *et al.* A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1/2): 29 - 35.
- [5] Carriazo J, Molina R, Moreno S. A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334(1/2): 168 - 172.
- [6] Chen Jianxin, Zhu Lizhong. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126(3/4): 463 - 470.
- [7] Mei Jianguo, Yu Shaoming, Cheng Jun. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe-Ti-PILC employing microwave irradiation[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(8): 437 - 440.
- [8] De León M, Castiglioni J, Bussi J, *et al.* Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133/134/135: 600 - 605.
- [9] Carriazo J, Guélou E, Barrault J, *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe[J]. *Water Research*, 2005, 39(16): 3891 - 3899.
- [10] Lin S S, Guroi M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(10): 1417 - 1423.
- [11] Kwan W, Voelker B. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems[J]. *Envi-*

- ron Sci Technol, 2003, 37(6): 1150 - 1158.
- [12] Ben Achma R, Ghorbel A, Sayadi S, *et al.* A novel method of copper-exchanged aluminum-pillared clay preparation for olive oil mill wastewater treatment[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(5/6): 1116 - 1120.
- [13] Ben Achma R, Ghorbel A, Dafinov A, *et al.* Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 349(1/2): 20 - 28.
- [14] Chou Shanshan, Huang Chihpin. Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 185(2): 237 - 245.
- [15] Timofeeva M, Khankhasaeva S, Badmaeva S, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 59(3/4): 243 - 248.
- [16] Tabet D, Saidi M, Houari M, *et al.* Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 80(4): 342 - 346.
- [17] 刘颖, 李益民, 温丽华, 等. 铁柱撑膨润土及染料橙二的光催化降解[J]. 功能材料, 2005, 36(1): 136 - 138.
- [18] 李益民, 温丽华, 刘颖, 等. 含铁柱撑膨润土光催化降解 Orange II [J]. 功能材料, 2005, 36(6): 874 - 876.
- [19] Caudo S, Centi G, Genovese C, *et al.* Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1/2/3/4): 437 - 446.
- [20] Caudo S, Genovese C, Perathoner S, *et al.* Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 107(1/2): 46 - 57.
- [21] Banković P, Milutinović-Nikolić A, Mojović Z, *et al.* Toluene degradation in water using AlFe-pillared clay catalysts[J]. Chin J Catal, 2009, 30(1): 14 - 18.
- [22] Kwan W, Voelker B. Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(12): 3425 - 3431.
- [23] 郭茂峰, 于少明, 杨杰茹, 等. 铜铁复合层柱黏土的制备及其在含酚废水处理中的应用[J]. 工业催化, 2007, 15(7): 56 - 61.
- [24] Herney R J, Costa C A, Madeira L M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71(1/2): 44 - 56.
- [25] Sze Nga Sum O, Feng Jiyun, Hu Xijun, *et al.* Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22/23): 5269 - 5275.
- [26] Matta R, Hanna K, Chiron S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals[J]. Science of the Total Environment, 2007, 385(1/2/3): 242 - 251.
- [27] Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1/2): 15 - 23.
- [28] Najjar W, Azabou S, Sayadi S, *et al.* Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe) PILC[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74(1/2): 11 - 18.
- [29] Azabou S, Najjar W, Gargoubi A, *et al.* Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 77(1/2): 166 - 174.
- [30] Nikolopoulos A, Igglessi-Markopoulou O, Papayannakos N. Degradation of 4-hydroxybenzoic acid by combined ultrasound irradiation and catalytic wet peroxide oxidation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11(3/4): 183 - 186.
- [31] Jozefaciuk G, Slawinski C, Vrzhashch E. Changes in textural properties of selected minerals under acid and alkali treatment from mercury intrusion porosimetry[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(1): 63 - 68.
- [32] Gu Lin, Wang Bo, Ma Hongzhu, *et al.* Catalytic oxidation of anionic surfactants by electrochemical oxidation with CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> modified kaolin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 842 - 848.
- [33] Wang Bo, Gu Lin, Ma Hongzhu. Electrochemical oxidation of pulp and paper making wastewater assisted by transition metal modified kaolin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 198 - 205.
- [34] Ma Jianfeng, Zhu Lizhong. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136(3): 982 - 988.
- [35] Zhu Lizhong, Zhu Runliang. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 54(1): 71 - 76.
- [36] Cheng Jun, Yu Shaoming, Zuo Peng. Horseradish peroxidase immobilized on aluminum-pillared interlayered clay for the catalytic oxidation of phenolic wastewater[J]. Water Reserch, 2006, 40(2): 283 - 290. ■

## 欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的, 目前开通近 10 年, 已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容, 为浏览者提供更多有价值的信息, 编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容, 同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。