

零价铁类芬顿体系氧化降解有机物的研究进展

梁文¹, 周念清^{1*}, 代朝猛¹, 段艳平², 涂耀仁²

¹同济大学土木工程学院, 上海

²上海师范大学环境与地理科学学院, 上海

Email: *nq.zhou@tongji.edu.cn

收稿日期: 2021年3月15日; 录用日期: 2021年4月9日; 发布日期: 2021年4月16日

摘要

地下水污染日益严重, 探索适应地下水环境的高效污染去除技术迫在眉睫。纳米零价铁(nZVI)作为一种绿色原位降解污染物的新兴环境友好型材料, 已被广泛的应用于有机氯化物、重金属、有机染料等污染物的去除。近年来, 针对nZVI的不断研究发现其可构成类芬顿体系, 可高效氧化降解有机污染物, 使其降解为无毒无害的无机小分子。基于近年来零价铁构成类芬顿体系降解有机污染物的研究过程, 介绍了ZVI/O₂体系、ZVI/H₂O₂体系、以及nZVI/H₂O₂体系处理有机污染物的效果和机理, 并对未来基于零价铁类芬顿体系处理有机污染物的发展前景进行了展望。

关键词

零价铁, 芬顿反应, 氧化作用

Research Progress of Organic Compounds Degradation by Fenton-Like System Based on Zero-Valent Iron

Wen Liang¹, Nianqing Zhou^{1*}, Chaomeng Dai¹, Yanping Duan², Yaojen Tu²

¹College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai

²School of Environmental and Geographical Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai

Email: *nq.zhou@tongji.edu.cn

Received: Mar. 15th, 2021; accepted: Apr. 9th, 2021; published: Apr. 16th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 梁文, 周念清, 代朝猛, 段艳平, 涂耀仁. 零价铁类芬顿体系氧化降解有机物的研究进展[J]. 地球科学前沿, 2021, 11(4): 426-434. DOI: 10.12677/ag.2021.114037

Abstract

Groundwater pollution is becoming more and more serious, so it is urgent to explore efficient pollution removal technology to adapt to groundwater environment. Nanoscale zero-valent iron (nZVI), as a new environmental friendly material for in-situ pollutants degradation, has been widely used in the removal of organic chlorides, heavy metals, organic dyes and other pollutants. In recent years, continuous research on nZVI has shown that it can form Fenton-like system, efficiently remove organic pollutants, and degrade into non-toxic and harmless inorganic small molecules. Based on the development process of Fenton-like system composed of zero-valent iron for the degradation of organic pollutants, the effects and mechanisms of ZVI/O₂ system, ZVI/H₂O₂ system and nZVI/H₂O₂ system for the treatment of organic pollutants are introduced, and the development prospect of Fenton-like system based on zero-valent iron for the treatment of organic pollutants in the future is prospected.

Keywords

Zero-Valent Iron, Fenton Reaction, Oxidation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

地下水是水资源的重要组成部分，也是重要的饮用水水源之一[1]。然而，随着社会的快速发展，人类生活品质的不断提高，地表以及地下水资源的污染已经日益严重[2] [3]。我国 90%的城市地下水均受到不同程度的污染，其中 60%地下水已受到严重污染[4]。

纳米零价铁(Nanoscale zero-valent iron, nZVI)是一种绿色原位的新兴环境友好型材料[5] [6] [7]。多年来研究表明，nZVI 对水中重金属[8] [9] [10]、有机染料[11] [12]、药品[13] [14]及有机氯化物[15]等均有较高的去除效果，作为环境纳米材料在地下水污染修复领域中已被广泛应用。nZVI 通常是通过吸附、离子交换、氧化还原、共沉淀、络合等作用去除污染物质，研究多聚焦在 nZVI 对重金属、卤代有机物等还原作用[16] [17]。近些年来，国内外针对 nZVI 的不断研究发现，在 O₂、低分子量有机酸等存在条件下，nZVI 可构成类芬顿体系，产生羟基自由基[18]，实现有机污染物高效降解[19]，将其转换为无机小分子[20]。1996 年，Tratnyek 等人首次发现了零价铁(ZVI)可利用氧化作用去除有机污染物[21]。后续的深入研究不断扩展了 ZVI 类芬顿氧化体系的应用范畴，在对工业废水以及垃圾渗滤液的处理中也被证实有效[22] [23]。

本文主要以有机物的去除效果为评价指标，总结了零价铁类芬顿体系降解水中有机物方面取得的研究进展，期望为后续相关研究及地下水污染修复的工程应用提供参考与依据。

2. 零价铁/氧气体系

ZVI 的氧化作用是在 Tratnyek 等人研究其对三氯乙烯(TCE)降解时首先发现[21]。在有 O₂ 存在时，ZVI 表面会很快形成含有亚铁和三价铁离子氧化物的壳结构，从而降低其还原能力，这种现象原本被认为不利于 ZVI 的应用[24]。然而 Tratnyek 研究 ZVI 降解 TCE 的结果表明，有氧体系的降解速率常数反而高于无氧条件，由此可判断出有氧条件下，ZVI/O₂ 体系可形成一定量活性氧化物质，在氧化基础上将一

些无法还原的污染物去除[21]。后续一系列研究建立了 ZVI/O₂ 体系均证实了 ZVI 可通过氧化作用去除有机物[25] [26]。ZVI/O₂ 体系中活性氧化物的产生机理如图 1 所示。

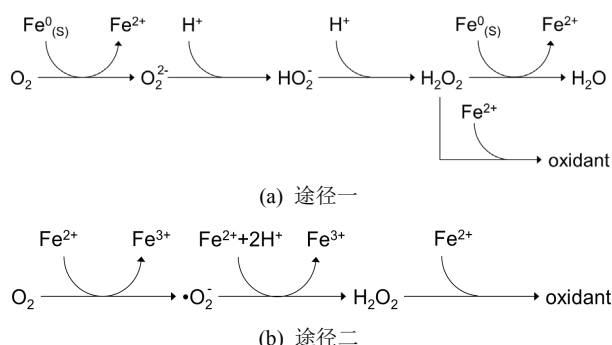


Figure 1. Formation mechanism of active oxides in ZVI/O₂ system

图 1. ZVI/O₂ 体系中活性氧化物的产生机理

ZVI/O₂ 体系中的活性氧化物形成途径可能为两种。途径一中(图 1(a)) ZVI 通过双电子传输和氧气反应形成活性氧化物,而后逐步生成 H₂O₂ [25] [27]。途径二中(图 1(b))形成的亚铁离子可以和 O₂ 反应产生单电子传输反应,从而生成 H₂O₂ [26]。在两种反应途径中,产生的 H₂O₂ 最终都能与亚铁离子形成芬顿反应进而氧化降解污染物质,两种反应途径下 ZVI 产生的 H₂O₂ 都是微量的[27],但对于 ZVI 氧化作用及反应过程中活性氧化物的发现与证实,为后续的相关研究提供了科学依据。

3. 零价铁/过氧化氢体系

由于 ZVI 在有氧条件下可产生活性氧化物,扩展了 ZVI 的应用领域,学者们陆续开始研究 ZVI 参与芬顿反应的可行性,并发现 ZVI 可作为传统芬顿反应的铁源,构成类芬顿体系,实现对目标有机污染物的有效去除。

Tang 等人[28]分析了铁粉和 H₂O₂ 对偶氮染料的去除效果。当 pH 值在 2.5 以下时,偶氮染料主要通过铁粉的吸附作用去除;额外加入 H₂O₂ 可使偶氮染料去除效果提高一倍,去除率大于 90%。Takemura 等人[29]研究了不同种类的 ZVI 在 H₂O₂ 存在下对四氯乙烯(PCE)的降解情况,组合体系在反应 24 h 内可将 PCE 浓度从 100 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下,反应过程中 pH 值可控制在 5~9,无明显铁的氧化物产生。Bergendahl 等人[30]探讨了 ZVI 去除甲基叔丁基醚(MTBE)的性能,结果表明在 pH 为 4~7,且 MTBE 与 H₂O₂ 的物质量比为 220:1 时,反应 10 min 条件下的去除率高达 99%以上,产物为丙酮,额外投加 H₂O₂ 大大提高了对 MTBE 的降解效率。Boussahelab 等人[31]的研究结果发现在去除杀虫剂 DDT 方面,ZVI/H₂O₂ 体系的效果也很显著,对 2,4-DDT 的去除率可维持在 60%以上,对 4,4-DDT 的去除率也可达到 50%以上。Shen 等人[32]采用 ZVI 和 H₂O₂ 联合工艺处理 2,4-二硝基苯胺生产废水,结果表明,芳香族有机物的降解率高达 77.2%。Kallel 等人[33]研究了 ZVI/H₂O₂ 体系对含油废水进行处理,结果发现,在 pH 为 2~4 时酚类物质可被全部去除,同时 COD 的去除率也可达到 92%。上述研究显示,ZVI/H₂O₂ 体系拓宽了芬顿反应的 pH 适应范围。

国内针对 ZVI 的氧化作用研究近些年来也有所发展。周涛等人[34]探讨了 ZVI/H₂O₂ 体系对 4-氯酚的降解过程,单独投加 ZVI 或 H₂O₂ 时,4-氯酚基本没有去除效果,而采用 ZVI/H₂O₂ 体系时 4-氯酚则被快速降解。刘建国[35]在进行硝基化合物处理时研发出一种“零价铁-零价铁 Fenton”耦合技术,实验结果表明,在最适反应条件下,硝基芳香族化合物可完全去除,UV₂₅₄ 与 TOC 也有一定程度的降低,除此之外,处理后废水的 BOD₅/COD 值也有所升高。

综合国内外针对 ZVI/H₂O₂ 体系研究的汇总(表 1)可知, ZVI/H₂O₂ 体系对在传统净水工艺中难降解有机物均有较高去除效果,但 ZVI 投加量偏高,pH 值的有效范围也多集中在强酸范围,对工艺的推广尤其是针对地下水污染物去除应用有一定的局限性。

Table 1. Removal of organic pollutions by ZVI/H₂O₂ system

表 1. ZVI/H₂O₂ 体系对有机物的去除情况

目标污染物	去除率(%)	TOC 去除率(%)	pH 值	ZVI 投加量	H ₂ O ₂ 投加量
偶氮染料	>90	-	2-3	1.0 g/L	0.001 mol/L
四氯乙烯	99.8	32.5	5.9	10 g	0.05%
甲基叔丁基醚	99	84	4-7	250 mg/L	220:1 (MTBE: H ₂ O ₂)
杀虫剂 DDT	>60	-	2	摩尔比 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:0.5	
2,4-二硝基苯胺	77.2	>30	3	0.014 mol/L	0.216 mol/L
4-氯酚	100	>20	3	1 g/L	4.75 mmol/L

当 O₂、H₂O₂ 等同时存在于环境中时, 污染物和 ZVI 间存在着较为复杂的电子迁移机理, 且对应的影响机制还不明确[36]。以往的研究发现 O₂ 可加速 ZVI 钝化膜的形成, 同时抑制电子传递, 在湿润条件下钝化膜主要由磁铁矿(Fe₃O₄)和针铁矿(FeOOH)组成[37], 而腐蚀过程会消耗大量的可利用 ZVI, 从而影响 ZVI 的还原性能, 降低其对污染物的去除效率[38]。然而 O₂ 可在 ZVI 作用下转化而形成 H₂O₂, 在此基础上形成 ZVI/O₂ 体系; 额外加入 H₂O₂ 直接形成 ZVI/H₂O₂ 体系, 也可氧化降解有机污染物。H₂O₂ 的加入使 ZVI 的腐蚀过程变快, 同时还可以提高 ZVI 失电子速率, 从而提高了 ZVI 利用还原作用对重金属等污染物的去除效果。ZVI/H₂O₂ 体系的氧化还原作用如图 2 所示。ZVI 与氧化剂的氧化还原协同作用还可以同步实现重金属去除和有机物降解, 对一些卤代物还可以通过先还原后氧化作用从而实现最终去除目的[39] [40]。

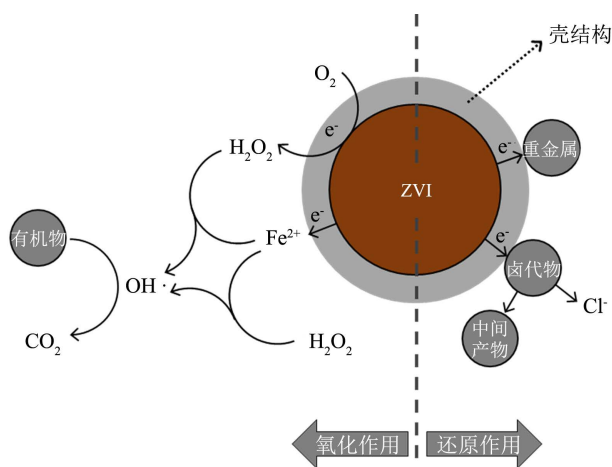


Figure 2. Oxidation and reduction function in ZVI/H₂O₂ system

图 2. ZVI/H₂O₂ 体系中的氧化还原作用

4. 纳米零价铁/过氧化氢体系

ZVI 作为芬顿反应铁源形成 ZVI/H₂O₂ 体系已经得到了一定的应用。为更好的适应地下水环境, 一些学者开始选择粒径更小的 nZVI 进行芬顿反应。对比传统材料可知, nZVI 粒径较小(通常为 1~100 nm), 比表面积较大, 吸附性和反应活性较高。

Moon 等人[41]研究了 nZVI/H₂O₂ 体系去除橙 II 染料, 单独应用 nZVI 的 TOC 去除率较低, 而加入 H₂O₂ 后, TOC 的去除效果大幅度提高。对比分析结果表明同步加入 nZVI、H₂O₂ 和按次序加入条件下的 TOC 去除效果, 去除率分别为 39%和 53%。其原因为先加入的 nZVI 可以和污染物反应而形成亚铁离子和小分子产物, 加入 H₂O₂ 后形成类芬顿体系, 进一步去除污染物质。Shirazi 等人[42]使用 nZVI/H₂O₂ 体系降解卡马西平, 结果显示该体系对卡马西平去除率可达 98%以上, 反应 5 min 后体系对 TOC 的去除率也可达到 78%以上。Yao 等人[43]采用由 nZVI 与 H₂O₂ 构成的类芬顿体系处理硝基苯。反应 240 min, 去除率达 91.9%, 并提出了基于 nZVI 的类芬顿体系协同作用的可能机制。林正锋等人[44]在研究过程中具体分析了基于 nZVI 的类芬顿体系去除土霉素的效果, 结果表明, 在 pH 值为 6.5, nZVI 投加量为 1.0 g/L 时, 土霉素(100 mg/L)可在 4 h 内去除 98.8%, TOC 在 30 min 内即可实现 78%的去除效果。Xu 等人[45]的实验研究发现在 pH 为 6.1 时, 反应 60 min 后, nZVI/H₂O₂ 体系对 4-氯-3-甲基苯酚反应液去除 TOC 的效率为 63%。易云强等人[46]以甲硝唑为分析对象, 研究了 nZVI/H₂O₂ 体系对其去除情况, 反应 120 min 后, 甲硝唑几乎全部去除, 此时对 TOC 的去除率为 45.87%。此外, 不仅对于水体, nZVI/H₂O₂ 体系对土壤中的五氯苯酚去除效果也很显著[47]。

综合 nZVI/H₂O₂ 体系对有机物的去除条件可知(表 2), 反应体系在强酸与弱酸条件下均可实现对有机污染物的高效降解, 对比 ZVI/H₂O₂ 体系的 pH 适用范围有明显扩大, 同时由于 nZVI 的活性更强故其投加量也明显降低。

Table 2. Removal of organic pollutions by nZVI/H₂O₂ system

表 2. nZVI/H₂O₂ 体系对有机物的去除情况

目标污染物	初始浓度(mg/L)	去除率(%)	TOC 去除率(%)	pH 值	nZVI/H ₂ O ₂ 投加量(mg/L)
橙 II 染料	100	98	53	3	20/200
卡马西平	5	>98	>78.5	3	10/25
硝基苯	40	91.9	-	4	150/340
土霉素	100	98.8	>80	6.5	1000/-
4-氯-3-甲基苯酚	100	100	63	6.1	500/100
甲硝唑	80	100	45.87	3.02	500/550

nZVI 等电点在 7~8 之间[44] [48], 故在反应中 nZVI 表面为正电荷。新制备的 nZVI 具有“核-壳”结构, 即核心主要由零价铁构成, 外层包裹有铁氧化物从而形成壳结构(图 3)。在水中污染物降解过程中, 壳结构可以通过表面电化学反应、吸附等作用吸附污染物, 核结构的零价铁作为电子供体, 将污染物通过还原作用去除[49] [50] [51]。而在 nZVI/H₂O₂ 体系中, 核结构中的零价铁同时作为体系中的铁源, 释放的 Fe²⁺与 Fe³⁺可参与类芬顿反应, 通过生成的活性氧化物将污染物氧化去除(式 1~7)。

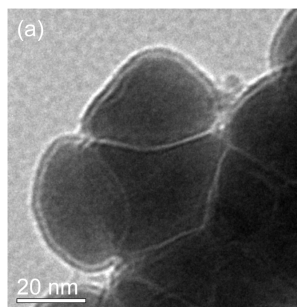
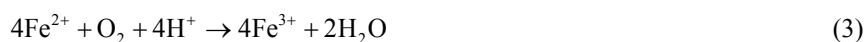


Figure 3. TEM of freshly nZVI particles [5]

图 3. 新鲜制备的 nZVI 颗粒 TEM 扫描图[5]



在 nZVI/H₂O₂ 体系中, 可以通过类芬顿反应形成的羟基自由基对污染物进行降解, 在反应过程中所得羟基自由基越多, 则体系的氧化性更高, 污染物的氧化降解越快。壳-核结构的 nZVI 作为类芬顿体系的氧化还原剂, 其外壳是体系中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的主要来源, 而随着反应过程中 Fe²⁺ 的不断消耗, nZVI/H₂O₂ 体系中也在同步进行 Fe²⁺ 的补给: 途径一为芬顿体系链式循环反应(式 6) Fe³⁺ 还原生成 Fe²⁺, 途径二为 nZVI 的零价铁内核作为 Fe³⁺ 的还原剂直接生成 Fe²⁺ (式 7)。通过扩散双电层作用实现的类芬顿氧化主要为非均相芬顿反应, 而进入溶液体系中的 Fe²⁺ 则直接与 H₂O₂ 构成均相芬顿反应(图 4)。

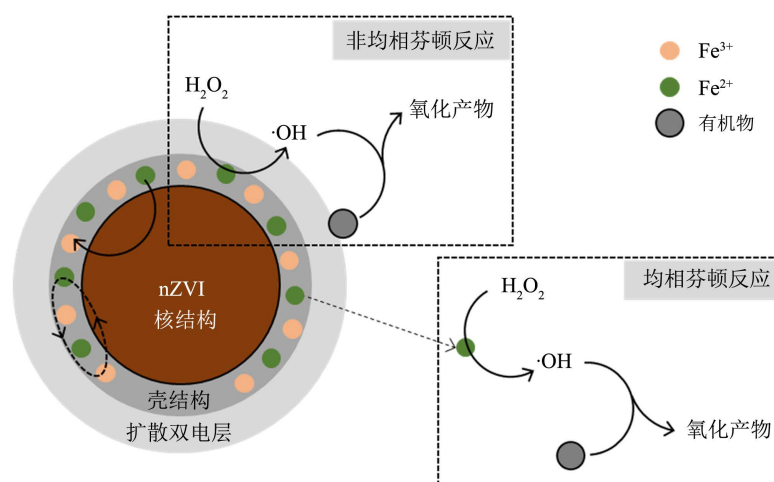


Figure 4. Reaction mechanism of nZVI/H₂O₂ system

图 4. nZVI/H₂O₂ 体系的反应机理

5. 结论与展望

利用 ZVI 氧化作用去除有机污染物由最初的有氧条件被发现, 到结合机理优化形成 ZVI/H₂O₂ 的类芬顿体系, 再到更具活性的 nZVI 替代 ZVI 的 nZVI/H₂O₂ 类芬顿体系, 实现了去除效果提升、pH 适用范围增加, 以及药剂投加量减少三个过程。

基于零价铁的类芬顿体系对有机物具有较好的去除效果, 并且在一定程度上克服了传统芬顿反应 pH 适应范围窄、铁盐和 H₂O₂ 的药剂投加量较大等缺点, 在去除有机污染物的同时也可实现对重金属的有效去除, 这些特征均可为该工艺在地下水污染修复的实际应用中提供支撑。

后续研究需进一步分析零价铁类芬顿体系中 nZVI 和 H₂O₂ 的投加量情况, 提高 nZVI 及 H₂O₂ 的利用效率, 从而进一步降低成本, 便于今后规模化应用; 加强 nZVI 表面的微观动力学、界面效应以及氧化还原协同效应的研究, 从而更清晰地掌握 nZVI/H₂O₂ 体系降解污染物的作用机理。

基金项目

国家自然科学基金(42077176); 国家自然科学基金青年项目(41601514); 上海市“科技创新行动计划”项目(19230742400, 19ZR1459300); 上海市高峰学科土木工程学院项目(0200121005/053, 2019010202); 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室开放课题(PPC2016019)。

参考文献

- [1] 郑春苗, Bennett, G.D. 地下水污染物迁移模拟[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 童玲, 郑西来, 李梅, 等. 土壤对苯系物的吸附行为研究[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2007, 39(6): 856-861.
- [3] 王威. 浅层地下水中石油类特征污染物迁移转化机理研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [4] 王斌, 邓述波, 黄俊, 等. 我国新兴污染物环境风险评价与控制研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1129-1136.
- [5] Liang, W., Dai, C., Zhou, X. and Zhang, Y. (2014) Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Zinc Ions under Various Experimental Conditions. *PLoS ONE*, **9**, e85686. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0085686>
- [6] Hwang, Y., Mines, P.D., Jakobsen, M.H. and Andersen, H.R. (2015) Simple Colorimetric Assay for Dehalogenation Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron Using 4-Chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166-167**, 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.059>
- [7] Li, Y., Cheng, W., Sheng, G., et al. (2015) Synergetic Effect of a Pillared Bentonite Support on SE(VI) Removal by Nanoscale Zero Valent Iron. *Applied Catalysis B: Environmental*, **174-175**, 329-335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.025>
- [8] Li, S., Wang, W., Yan, W. and Zhang, W. (2014) Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) for the Treatment of Concentrated Cu(II) Wastewater: A Field Demonstration. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **16**, 524-533. <https://doi.org/10.1039/C3EM00578J>
- [9] Liu, T., Wang, Z.-L., Zhao, L. and Yang, X. (2012) Enhanced Chitosan/Fe⁰-Nanoparticles Beads for Hexavalent Chromium Removal from Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **189-190**, 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.056>
- [10] Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., et al. (2011) Zero-Valent Iron Nanoparticles in Treatment of Acid Mine Water from *in Situ* Uranium Leaching. *Chemosphere*, **82**, 1178-1184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.075>
- [11] Ambashta, R.D., Repo, E. and Sillanpää, M. (2011) Degradation of Tributyl Phosphate Using Nanopowders of Iron and Iron-Nickel under the Influence of a Static Magnetic Field. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 11771-11777. <https://doi.org/10.1021/ie102121e>
- [12] Naderpour, H., Noroozifar, M. and Khorasani-Motlagh, M. (2013) Photodegradation of Methyl Orange Catalyzed by Nanoscale Zerovalent Iron Particles Supported on Natural Zeolite. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **10**, 471-479. <https://doi.org/10.1007/s13738-012-0181-5>
- [13] Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., et al. (2011) Effective Removal of Antibiotic Metronidazole from Water by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. *Desalination*, **268**, 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.051>
- [14] Fan, J., Guo, Y., Wang, J., et al. (2009) Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 904-910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>
- [15] Elliott, D.W., Lien, H.-L. and Zhang, W.-X. (2009) Degradation of Lindane by Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, **135**, 317-324. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2009\)135:5\(317\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2009)135:5(317))
- [16] 秦小凤, 曹嘉真, 汪小莉, 等. 纳米零价铁优化体系及其在环境中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(9): 126-133.
- [17] 阚连宝, 刘泽. 纳米零价铁制备与应用的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(6): 215-223.
- [18] Mylon, S.E., Sun, Q. and Waite, T.D. (2010) Process Optimization in Use of Zero Valent Iron Nanoparticles for Oxidative Transformations. *Chemosphere*, **81**, 127-131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.045>
- [19] Stieber, M., Putschew, A. and Jekel, M. (2011) Treatment of Pharmaceuticals and Diagnostic Agents Using Zero-Valent Iron-Kinetic Studies and Assessment of Transformation Products Assay. *Environmental Science and Technology*, **45**, 4944-4950. <https://doi.org/10.1021/es200034j>
- [20] Kim, D.-H., Kim, J. and Choi, W. (2011) Effect of Magnetic Field on the Zero Valent Iron Induced Oxidation Reaction.

- Journal of Hazardous Materials*, **192**, 928-931. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.075>
- [21] Johnson, T.L., Scherer, M.M. and Tratnyek, P.G. (1996) Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal. *Environmental Science and Technology*, **30**, 2634-2640. <https://doi.org/10.1021/es9600901>
- [22] Zhou, T., Lu, X., Wang, J., *et al.* (2009) Rapid Decolorization and Mineralization of Simulated Textile Wastewater in a Heterogeneous Fenton Like System with/without External Energy. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.100>
- [23] Shafieiyoun, S., Ebadi, T. and Nikazar, M. (2012) Treatment of Landfill Leachate by Fenton Process with Nano Sized Zero Valent Iron Particles. *International Journal of Environmental Research*, **6**, 119-128.
- [24] Mackenzie, P.D., Horney, D.P. and Sivavec, T.M. (1999) Mineral Precipitation and Porosity Losses in Granular Iron Columns. *Journal of Hazardous Materials*, **68**, 1-17. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00029-1)
- [25] Joo, S.H., Feitz, A.J., Sedlak, D.L. and Waite, T.D. (2005) Quantification of the Oxidizing Capacity of Nanoparticulate Zero-Valent Iron. *Environmental Science and Technology*, **39**, 1263-1268. <https://doi.org/10.1021/es048983d>
- [26] Leupin, O.X. and Hug, S.J. (2005) Oxidation and Removal of Arsenic (III) from Aerated Groundwater by Filtration through Sand and Zero-Valent Iron. *Water Research*, **39**, 1729-1740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.012>
- [27] Joo, S.H., Feitz, A.J. and Waite, T.D. (2004) Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science and Technology*, **38**, 2242-2247. <https://doi.org/10.1021/es035157g>
- [28] Tang, W.Z. and Chen, R.Z. (1996) Decolorization Kinetics and Mechanisms of Commercial Dyes by H₂O₂/Iron Powder System. *Chemosphere*, **32**, 947-958. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00358-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00358-4)
- [29] Takemura, Y., Seno-O, K., Mukai, T. and Suzuki, M. (1994) Decomposing Organic Chlorine Compounds in Dry Cleaning Wastewater by Fenton's Reaction on Reticulated Iron. *Water Science and Technology*, **30**, 129-137. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0082>
- [30] Bergendahl, J.A. and Thies, T.P. (2004) Fenton's Oxidation of MTBE with Zero-Valent Iron. *Water Research*, **38**, 327-334. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.003>
- [31] Boussahel, R., Harik, D., Mammari, M., *et al.* (2007) Degradation of Obsolete DDT by Fenton Oxidation with Zero-Valent Iron. *Desalination*, **206**, 369-372. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.059>
- [32] Shen, J., Ou, C., Zhou, Z., *et al.* (2013) Pretreatment of 2,4-Dinitroanisole (DNAN) Producing Wastewater Using a Combined Zero-Valent Iron (ZVI) Reduction and Fenton Oxidation Process. *Journal of Hazardous Materials*, **260**, 993-1000. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.003>
- [33] Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., *et al.* (2009) Olive Mill Wastewater Degradation by Fenton Oxidation with Zero-Valent Iron and Hydrogen Peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 550-554. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.006>
- [34] 周涛, 陆晓华, 李耀中. 4-CP 在零价铁/H₂O₂ 体系中的降解研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(7): 60-63.
- [35] 刘建国. “零价铁-零价铁 Fenton”耦合体系中硝基芳香族化合物的选择性脱除及机制研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [36] 杨世迎, 任腾飞, 张艺萱, 等. 水环境中 ZVI/氧化剂体系及其电子迁移作用机制[J]. 化学进展, 2017, 29(4): 388-399.
- [37] Ritter, K., Odziemkowski, M.S., Simpraga, R., *et al.* (2003) An *in Situ* Study of the Effect of Nitrate on the Reduction of Trichloroethylene by Granular Iron. *Journal of Contaminant Hydrology*, **65**, 121-136. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00234-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00234-6)
- [38] Cho, D.-W., Song, H., Schwartz, F.W., *et al.* (2015) The Role of Magnetite Nanoparticles in the Reduction of Nitrate in Groundwater by Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, **125**, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.019>
- [39] Tan, L., Lu, S., Fang, Z., *et al.* (2017) Enhanced Reductive Debromination and Subsequent Oxidative Ring-Opening of Decabromodiphenyl Ether by Integrated Catalyst of nZVI Supported on Magnetic FeO Nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, **200**, 200-210. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.005>
- [40] Diao, Z., Xu, X., Jiang, D., *et al.* (2016) Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron/Persulfate System for the Simultaneous Removal of Cr (VI) and Phenol from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **302**, 213-222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.062>
- [41] Moon, B.-H., Park, Y.-B. and Park, K.-H. (2011) Fenton Oxidation of Orange II by Pre-Reduction Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Desalination*, **268**, 249-252. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.036>
- [42] Shirazi, E., Torabian, A. and Nabi-Bidhendi, G. (2013) Carbamazepine Removal from Groundwater: Effectiveness of the TiO₂/UV, Nanoparticulate Zero-Valent Iron, and Fenton (NZVI/H₂O₂) Processes. *CLEAN—Soil, Air, Water*, **41**, 1062-1072. <https://doi.org/10.1002/clen.201200222>

- [43] Yao, H., Hu, S., Wu, Y. and Fan, L. (2019) The Synergetic Effects in a Fenton-Like System Catalyzed by Nano Zero-Valent Iron (nZVI). *Polish Journal of Environmental Studies*, **28**, 2491-2499. <https://doi.org/10.15244/pjoes/91939>
- [44] 林正锋, 陈艳, 黄圣南. 基于纳米零价铁的类芬顿体系降解土霉素的研究[J]. 化学工程师, 2017, 266(11): 38-44.
- [45] Xu, L. and Wang, J. (2011) A Heterogeneous Fenton-Like System with Nanoparticulate Zero-Valent Iron for Removal of 4-Chloro-3-methyl Phenol. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.116>
- [46] 易云强, 方战强. 纳米零价铁-双氧水协同提升甲硝唑矿化率的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2018, 50(1): 28-32.
- [47] Liao, C.-J., Chung, T.-L., Chen, W.-L. and Kuo, S.-L. (2007) Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soil Using Nano-Scale Zero-Valent Iron with Hydrogen Peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265**, 189-194. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.09.050>
- [48] 张思海. 纳米零价铁的合成及其处理 Cr(VI)的性能和机理研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- [49] Liu, A., Liu, J., Han, J., *et al.* (2017) Evolution of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in Water: Microscopic and Spectroscopic Evidence on the Formation of Nano- and Micro-Structured Iron Oxides. *Journal of Hazardous Materials*, **322**, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070>
- [50] 穆毅, 贾法龙, 艾智慧, 等. 纳米零价铁活化分子氧原理及降解有机污染物性能增强策略[J]. 化学学报, 2017, 75(6): 538-543.
- [51] Liu, A., Liu, J. and Zhang, W.X. (2015) Transformation and Composition Evolution of Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI) Synthesized by Borohydride Reduction in Static Water. *Chemosphere*, **119**, 1068-1074. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.026>