

## 近五年基于高级氧化技术降解罗丹明 B 的研究进展

陈梦杰<sup>1,2</sup>, 王世宇<sup>1</sup>, 王瑞雪<sup>1</sup>, 孔令策<sup>2</sup>, 李晓森<sup>\*2</sup>

(1.北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

**摘要:**综述了利用高级氧化技术实现罗丹明 B (RhB) 降解的近期研究进展。首先, 回顾了传统的降解方法, 如光催化法和 Fenton 法, 深入分析了这些技术在降解过程中所面临的挑战和局限性。随后, 提出了一些解决方案以克服这些难点。还简述了其他类型的高级氧化技术以及等离子技术在降解 RhB 中的应用。尤其是, 当采用单一手段对 RhB 的降解时往往存在相应的缺陷, 因此需要不同手段之间的协同作用来提高降解率。最后, 指出一些高级氧化技术在不同污染物降解中的机理较为相似。鉴于 RhB 作为一种难以降解的有机污染物, 对于不同高级氧化技术在 RhB 降解过程中的应用及机理的探讨, 对于其他有机污染物的降解研究具有一定的参考价值。综上所述, 全面总结了罗丹明 B 降解过程中高级氧化技术的研究现状, 并深入探讨了这些技术在处理难降解有机污染物方面的潜在应用前景。

**关键词:** 罗丹明 B; 催化; 降解; 氧化; 协同作用

**中图分类号:** TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)09-0001-11

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0158

**Research Progresses of Advanced Oxidation Technology for Rhodamine B Degradation in the Past Five Years** CHEN Meng-jie<sup>1,2</sup>, WANG Shi-yu<sup>1</sup>, WANG Rui-xue<sup>1</sup>, KONG Ling-ce<sup>2</sup>, LI Xiao-sen<sup>\*2</sup> (1.College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.State Key Laboratory of Nuclear Biochemical and Chemical Disaster Prevention, Beijing 102205, China)

**Abstract:** The recent development of rhodamine B (RhB) degradation using advanced oxidation techniques was summarized. First, the traditional degradation methods, such as photocatalysis and Fenton methods, to analyze in depth the challenges and limitations of these technologies in the degradation process was recalled. Subsequently, some solutions were proposed to overcome these difficulties. Other types of advanced oxidation techniques and the application of plasma techniques in RhB were briefly described. In particular, the degradation of RhB by the single means often has a corresponding defect, so the synergy between different means is needed to improve the degradation rate. Finally, some advanced oxidation technologies have similar mechanisms in the degradation of different pollutants was pointed out. In view of RhB as an organic pollutant that is difficult to degrade, the application and mechanism of different advanced oxidation technologies in RhB degradation process was discussed, which had certain reference value for the degradation of other organic pollutants. In conclusion, the research progresses of advanced oxidation technologies during rhodamine B degradation was comprehensively summarized, and the potential application prospects of these technologies in treating refractory organic pollutants was deeply explored.

**Key words:** rhodamine B; catalysis; degradation; oxidation; synergistic effect

作为世界第一的染料大国, 随着我国染料相关行业的不断发展, 染料废水的排放量也不断增大, 我国每年纺织废水的排放量占总体工业废水排放量的十分之一。而纺织废水中 80% 为染料废水。染料废水具有成分复杂, 有机物含量高, 毒性大等特点, 对于染料废水的处理是当前工业废水处理的一大难题。罗丹明 B (RhB) 是一种水溶性的人工合成的有机染料, 又名玫瑰红 B、碱性玫瑰精, 其广泛应用于纺织、印染、皮革等工业中。RhB 晶体 (分子量 479.02 g/mol) 是一种浅绿色物质, 溶于水后液体变为红色, 分子结构式如图 1 所示。RhB 对眼睛、皮肤和呼吸道等都具有强刺

激性, 并伴随生殖和发育、神经及对人类和动物的慢性毒性。RhB 稳定性极好, 对光、热和氧化剂具有高度抗性, 在自然环境中极难被降解, 一旦随工

收稿日期: 2024-03-14; 网络首发日期: 2024-06-06

基金项目: 国民核生化灾害防护国家重点实验室科研基金资助项目 (SKLNBC2020-16)。

作者简介: 陈梦杰 (1999-), 男, 河南信阳人, 硕士生, 主要研究方向为化学洗消及其机理研究。

通讯作者: 李晓森, E-mail: momentday@126.com。

引用本文: 陈梦杰, 王世宇, 王瑞雪, 等. 近五年基于高级氧化技术降解罗丹明 B 的研究进展 [J]. 化学试剂, 2024, 46(9): 1-11。

业废水排放到自然环境中,通过食物链的传导,给人们带来不可预估的危害。

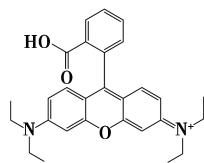


图 1 RhB 分子结构式

Fig.1 Molecular structure of RhB

对于 RhB 的降解研究起始于 20 世纪中期,以生物降解和氧化剂降解为主,但是相关降解技术仍然存在着成本高、操作复杂等问题。光催化技术通过紫外线等光能激发催化剂来促进 RhB 的降解,具有效率高、成本低等优点。此外,物理手段如膜分离法、吸附法、磁分离法等<sup>[1,2]</sup>也能够实现有机污染物从废水中的分离,但无法彻底降解有机污染物,通常需要二次深加工处理。近年来,新型智能技术如人工智能设计完成降解过程也被用于 RhB 的降解研究中。

常见的从废水中去除染料的方法有物理化学方法、化学法、高级氧化工艺、微生物处理工艺以及等离子体工艺和电化学工艺这些方法(图 2)。但相对于高级氧化工艺,其他的方法或多或少存在着一些缺点,比如中间产物毒性更大,更难降解

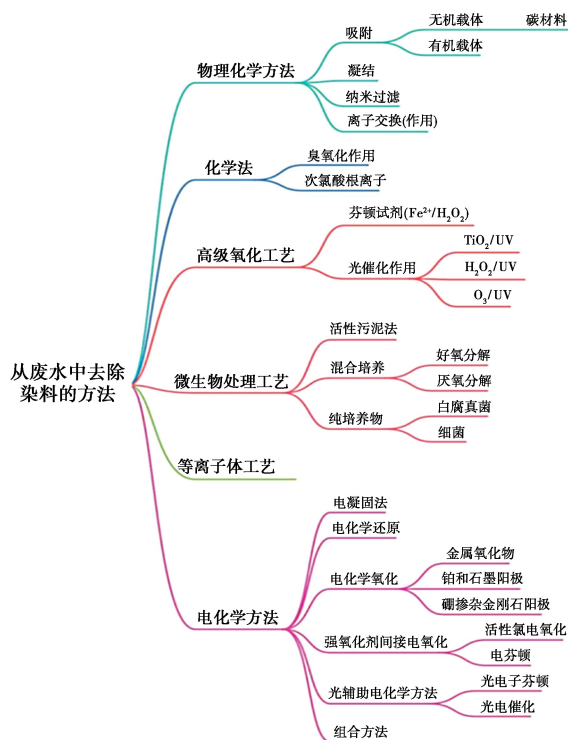


图 2 废水中染料处理方法

Fig.2 Dye treatment methods in wastewater

等问题。高级氧化技术其主要的降解途径是通过活性物种破坏 RhB 上的共轭双键以及去羟基,这种断键方式有助于将 RhB 分解为无害物质,从而实现其在水体中的去除。本文主要介绍了针对废水中 RhB 的化学降解方法高级氧化技术,包括光催化法、Fenton 氧化技术、等离子体高级氧化技术以及其他高效的氧化技术<sup>[3,4]</sup>的研究现状,并进一步评价了不同高级氧化技术的特点。

## 1 光催化降解技术

光催化的降解活性,主要是指通过日光或其他灯光照亮催化剂表面并激活价带电子离子,进而经过一系列化学反应形成的超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的活泼基团对物质的分解,其降解原理如图 3 所示。 $\text{TiO}_2$  是研究和应用最广泛的半导体光催化剂<sup>[5]</sup>,具有安全、效率高且成本低等优势。但由于  $\text{TiO}_2$  等传统的光催化剂只能有效地吸收紫外光,而紫外光占太阳光的比例不到 4%,制约了其发展。其他催化剂如氧化铜( $\text{CuO}$ )、硫化镉( $\text{CdS}$ )、石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )等在太阳光照射下虽也具有较好的活性,但产生的光生电子与空穴易复合,制约了其降解有机污染物的效率<sup>[6]</sup>。此外,光催化剂降解 RhB 的降解率与光催化剂浓度、反应温度和 pH 值等参数有关。针对单一光催化剂存在反应效率低、太阳能利用率低、高浓度废水处理不理想等问题,通过表 1 对比可以发现,可以通过各种手段对现有的催化剂进行改性处理,进而提高降解率。

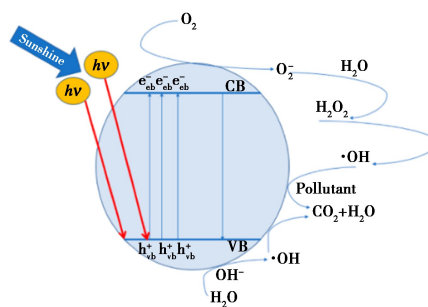


图 3 光催化机理

Fig.3 Photocatalytic mechanism

### 1.1 物理手段改性

物理改性手段包括热蒸汽改性、机械摩擦改性等方式,该种手段无需使用有毒或易挥发的化学试剂,通过改变光催化剂的晶体结构、粒径、表面性质,从而提高催化活性和选择性。

王海涛等<sup>[7]</sup>使用热蒸汽处理  $\text{FeS}_2$  光催化剂,

实现更多的  $\text{Fe}^{2+}$  富集在表面,从而促进  $\cdot\text{OH}$  自由基的生成,降解率提升了大约 30%,且具有更好的循环稳定性。Silva 等<sup>[8]</sup>通过共沉淀法合成了氧化锡( $\text{SnO}_2$ )纳米颗粒,并通过高能球磨对其进行机械改性。该种方法的降解率提高了 1.67 倍。常规的物理改性虽然能够提高光催化降解效率,但提升有限,同时又存在着催化剂易失活、反应条件苛刻、成本高、效率提升有限等明显的缺点,限制了该方法在实际应用中推广。因此如何降低成本以及大幅度提高降解效率是该方法在后续的研究中的主要方向。

### 1.2 掺杂改性

通过掺杂金属粒子、稀土离子以及非金属元素等手段能够实现对光催化剂活性的改善。此外,光催化剂的结构形貌和尺寸粒径与光催化性能也有很大关系,以  $\text{ZnO}$  为例,采用纳米棒状、片状、线状、带状、花状等与块状  $\text{ZnO}$  光催化性能都不同<sup>[9,10]</sup>,尺寸粒径越小的  $\text{ZnO}$  纳米粒子对紫外光的吸收能力越强,光催化效率越好,因此研究学者对不同形貌的改性光催化剂展开了广泛研究,其中以纳米级颗粒为主。

稀土金属元素掺杂的光催化剂可以延缓光生电子与空穴的复合,提高电子转移活性,改善光催化剂表面性能,被认为是提高光催化剂活性的有效手段之一。Kaviyarasu 等<sup>[11]</sup>通过生物聚合物介导的方法,开发了掺杂稀土金属钆的  $\text{TiO}_2$  降解污水中 RhB 染料。该催化剂具有更高的活性表面积,在可见光照射下对 RhB 的降解率可达 94%。

通过掺杂改性确实可以对光催化剂的催化性能有一定的改善,但仍存在一些局限性:单个掺杂剂离子有时自身充当还原中心,因此减少电荷分离,导致光催化活性降低;特别是纳米粒子类型的光催化剂其再生和再利用是十分困难的;稀土金属掺杂光催化剂最终产物产率相当低,这些因素制约了稀土金属在光催化剂掺杂上的应用。后续应该以提高产量为主去开展相关研究,从而推进该技术在环境中的应用。

### 1.3 构建异质结

限制光催化应用的技术难点之一是大多数半导体光催化剂的光催化活性不够高,无法满足工业应用标准。这种现象的一个主要原因是光生电子和空穴容易成对复合,只有部分电子和空穴能够参与光催化反应。由两种半导体(金属氧化物)构建异质结是促进光生电子与空穴分离的最

有效策略之一。

陈玲霞等<sup>[12]</sup>采用水热法制备了  $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米复合材料,发现制备的  $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米复合材料由  $\text{CdS}$  纳米颗粒分散于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米笼表面,二者形成紧密的 II 型异质结,且空穴是该降解反应的主要活性物种。Chen 等<sup>[13]</sup>采用超声波和机械搅拌的方式制备了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  核壳型复合光催化剂,在紫外光照射的条件下表现出良好的光催化降解活性。Li 等<sup>[14]</sup>通过燃烧策略制备尖晶石  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒,然后制备了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@ \text{ZnO}$  异质结催化剂并对 RhB 进行光催化降解该种材料有较低的带隙能量、较高的降解率的优点,可以扩大光降解过程的适用性,并可用于环境修复领域<sup>[15]</sup>。

考虑到光利用、氧化还原能力以及电荷复合,单一光催化剂不能同时满足可见光的充分利用并解决光生电子易与空穴复合、催化效率受限以及成本问题。推动构建异质结光催化剂相关技术克服上述缺点,将成为当今光催化领域的研究热点。

### 1.4 环境友好型光催化剂

环境友好型光催化剂可分为从生产生活废料中提取制作的催化剂以及可自然降解的催化剂,侧重点在于催化剂制作过程的环保和催化剂使用后可自然降解。对于该种光催化剂的研究在一定程度上可实现废物的循环利用,避免催化降解有机污染物过程中造成的二次污染,是光催化剂研究的新方向<sup>[16]</sup>。

Palajonnala 等<sup>[17]</sup>利用硬果草药废料的水提取液制备二氧化钛纳米颗粒,该催化剂在 60 min 内对 RhB 显示出高降解率。Huang 等<sup>[18]</sup>用可自然降解天然茛菪衍生物竹红菌素和  $\text{H}_2\text{O}_2$  协同作用降解有机污染物 RhB。在可见光照射下 60 min 后 RhB 降解率为 82.4%。Li 等<sup>[19]</sup>使用北冰洋深海的 *Shewanella* sp. Arc9LZ 细菌制备无污染添加剂,合成生物银和氯化银纳米颗粒。该颗粒表现出优异的催化能力,对 RhB 的最大降解率可达 99.52%。Nissanka 等<sup>[20]</sup>使用氧化石墨烯修饰铝废渣纳米复合材料去除水中 RhB,来自铝阳极氧化行业的固体废物被循环利用,并与氧化石墨烯一起用于生产环境可持续且经济可行的复合物。

环境友好型光催化剂的环保和可持续性备受关注,但存在许多不足。未来需改进其性能,提高催化效率和稳定性,降低制备成本,实现更可持续的环保目标。



## 1.5 光催化剂与其他方法协同作用

在处理含有多种难降解污染废水时,可将光催化技术与其他技术结合如吸附、超声波、膜处理、生物法等结合,并对反应机理进行探究,充分发挥组合工艺能力并降低成本,有助于推动光催化技术的进一步发展。

将光催化法与其他降解方法例如超声波、吸附、膜处理等物理手段结合,可以大幅提高光催化效率。刘明等<sup>[21]</sup>使用超声雾化器将 RhB 溶液雾化成为小液滴,通过空化机制,对进入空泡内的有机物进行氧化分解,是同等条件下仅使用  $\text{TiO}_2$  降解

率的 2.8 倍。

Feng 等<sup>[22]</sup>通过再加热合成工艺成功制备了具有超薄结构的 CVC 异质结,并使用介孔  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结 (CVCs) 吸附协同光催化去除有机污染物。与原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比, CVCs 表现出优异的吸附能力和光催化性能。Liu 等<sup>[23]</sup>使用相转化法将  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  纳米复合材料负载到聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜上,以获得用于染料去除的光催化平坦膜。由于膜的高光催化活性,在可见光照射下, RhB 从复合膜中的去除率高达 98.1%。

表 1 光催化各技术的优缺点

Tab.1 Advantages and disadvantages of various photocatalytic technologies

| 高级氧化技术 |        | 效率                     | 成本                              | 优点                   | 缺点                                         |
|--------|--------|------------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|
| 光催化技术  | 物理手段改性 | 75% <sup>[8]</sup>     | 过程中涉及到高能量的方式,成本相对较高。            | 提高降解效率,操作简单。         | 催化剂易失活、反应条件苛刻、成本高、效率提升有限。                  |
|        | 掺杂改性   | 90% <sup>[10]</sup>    | 生产相对复杂,涉及到纳米层次技术,成本高。           | 提高催化剂活性能力强。          | 产物产率相当低,催化剂再生和再利用十分困难,操作困难。                |
|        | 构建异质结  | 97.3% <sup>[13]</sup>  | 生产相对复杂,条件要求高,成本较高。              | 降解率高,易收集,适用性强。       | 催化效率受限,成本问题,需要多种催化剂才能满足实际需求。               |
|        | 环境友好型  | 99.52% <sup>[19]</sup> | 化学合成过程复杂,高纯度原料和严格反应条件提高了成本,成本高。 | 废物的循环利用,环保和催化剂可自然降解。 | 光催化效率低,难以回收利用,稳定性差,易分解、脱落、失活、化学成分多样、吸附性能差。 |
|        | 协同技术   | 98.1% <sup>[23]</sup>  | 多种工艺结合,成本相对较低。                  | 充分发挥组合工艺能力。          | 操作复杂。                                      |

## 2 Fenton 法

### 2.1 传统 Fenton 技术研究进展

1984 年,英国人 H.J.H.Fenton 发现亚铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 和过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 的组合能够氧化多种有机物。为纪念其发现,这种组合被命名为“Fenton 试剂”。传统的 Fenton 试剂降解机理是  $\text{Fe}^{2+}$  催化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 生成具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ , 通过对顽固有机物的氧化来实现降解。针对废水中存在的顽固有机物,一般采用硫酸亚铁和过氧化氢的组合方式。由于硫酸亚铁的投入量过大,导致产生大量的铁泥,甚至会导致大量的污泥悬浮物。尽管固体硫酸亚铁原料价格低廉,但其中的杂质种类繁多。需要注意的是,催化剂用量越多,消耗  $\cdot\text{OH}$  的副反应就越多,因此硫酸亚铁的投入量并非越多越好。过氧化氢和亚铁离子合适的比例是确保  $\cdot\text{OH}$  有效产生和减小副反应的重要考虑因素<sup>[24]</sup>。

Fenton 氧化过程受一些操作参数的影响,包括 Fenton 试剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ) 的浓度和比例、溶液 pH 值、时间、温度、污染物浓度以及反应基质

的性质<sup>[25]</sup>。其中, Fenton 试剂和 pH 值通常被认为是最关键的参数。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度决定了过程中产生的潜在  $\cdot\text{OH}$  的数量,这意味着  $\text{H}_2\text{O}_2$  越多,可能产生的  $\cdot\text{OH}$  就越多,但这还受  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度和其他操作条件的影响。然而过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  会导致  $\cdot\text{OH}$  产生清除效应,  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\cdot\text{OH}$  反应,将其转化为反应性较弱的  $\cdot\text{OH}$ 。

传统 Fenton 法存在的限制阻碍了其大规模应用。过量的铁泥、可操作 pH 值范围太窄、催化剂重复利用率低等诸多缺点都给实际处理中带来了许多困难,增加了许多后续费用。同时废水中的溶解氧浓度对反应速率有较大影响,因此需要控制好氧气的供应,以保证反应的有效性。由于传统 Fenton 法的诸多缺点,研究人员对传统 Fenton 法进行了改进,开发了现代 Fenton 技术。

### 2.2 现代 Fenton 技术

为了解决传统 Fenton 氧化的缺点和限制,通过使用非均相 Fenton 氧化、电 Fenton 以及其他方法联用联合芬顿等方法来对传统 Fenton 法进行优化,每种方法都有各自优缺点,如表 2 所示。

表 2 Fenton 法各技术优缺点

Tab.2 Advantages and disadvantages of each technology in Fenton Method

| 高级氧化技术     | 效率     | 成本                                          | 优点                    | 缺点                                                                       |
|------------|--------|---------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 传统 Fenton  | 65%    | 前期由于原料价格低,成本低,但后续处理费用较高。                    | 原料价格低廉,方法操作、机理简单。     | 过量的铁泥、可操作 pH 值范围太窄、催化剂重复利用率低。                                            |
| 非均相 Fenton | 86%    | 与传统的 Fenton 技术相比,能够在更低的反应温度下实现高效的降解,成本相对较低。 | 催化剂易失活、难以回收以及环境污染等问题。 | 克服了传统均相 Fenton 技术的局限性,如 pH 范围窄、催化剂不易回收和铁泥二次污染等问题。                        |
| 电 Fenton   | 92.52% | 主要通过电场作用,成本相对较高。                            | 宽 pH 范围,减少了污泥的产生。     | O <sub>2</sub> 利用效率低、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 产量低、化学品用量高、催化剂难以重复利用。 |
| 协同技术       | 97%    | 不同方法之间联用,成本相对较低。                            | 降低处理废水的成本,提高降解效率。     | 应用范围小,局限性太强。                                                             |

2.2.1 非均相 Fenton 氧化

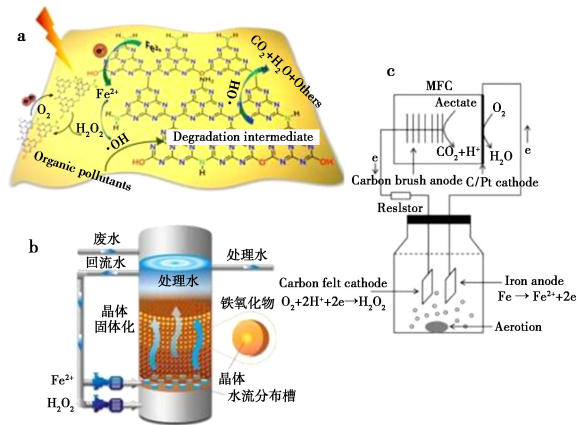
非均相催化是指催化剂和反应物处于不同的相态,图 4a 为光催化反应原理图,通常催化剂是固体,反应物是液体。在非均相催化中,催化剂固化后可使一些反应在固液界面处发生,从而提高反应效率。非均相 Fenton 系统是一种广泛应用于废水处理的非均相催化系统,因其在宽 pH 值范围内的有效降解性能而备受关注<sup>[26,27]</sup>。

Hou 等<sup>[28]</sup>制备了抗坏血酸和 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核壳纳米线,增强了 Fenton 试剂的氧化作用。Fenton 试剂的这种组合在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解中表现出高活性,大大促进了·OH 的产生,并具有显著的 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 循环促进作用,为设计用于废水处理和地下水修复的高效非均质 Fenton 系统提供了新的途径。Shi 等<sup>[29]</sup>使用真空烧结和高能球磨制备了具有良好热力学稳定性的 Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> 纳米颗粒,并首次研究了其作为 Fenton 试剂的潜力。

将非均相 Fenton 技术与光催化技术结合可构建更有效的降解系统,光催化材料作为“光催化剂”接受光照,产生的光生电子和空穴可以与溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 或 Fe<sup>3+</sup> 等离子体发生反应,形成·OH 等具有氧化性的自由基,进而协同 Fenton 反应降解有机物。相较于单纯的非均相 Fenton 系统或光催化系统,光-Fenton 系统具有更高的降解率和更广泛的适用范围,因为它能够利用两种技术的优势,实现有机物的高效降解和去除。

UV-Vis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/草酸铁配合物法将草酸盐和柠檬酸盐引入光-Fenton 反应体系,由于草酸盐和柠檬酸盐具有很高光化学活性,使光-Fenton 反应体系对紫外光的利用效率提高,从而提高了整个体系对有机物的降解率。流化床 Fenton 工艺的优势在于能够提高固体催化剂与废水中有机污染物的接触效率,从而提高反应速度和降解率。与

传统的 Fenton 技术相比,流化床 Fenton 工艺能够在更低的反应温度下实现高效的降解,降低反应的能量消耗和成本<sup>[30]</sup>。在流化床 Fenton 工艺中,通过高速流体的流动,使得固体催化剂流体化并悬浮在反应器中(见图 4b)<sup>[31]</sup>,从而增加了催化剂与废水中有机物的接触面积和传质效率。



a.非均相 Fenton 光催化反应原理图;b.流化床反应器结构图<sup>[31]</sup>;c.单室 MFC 供电的电芬顿系统示意图<sup>[35]</sup>

图 4 Fenton 法示意图

Fig.4 Schematic diagram of the Fenton Method

非均相 Fenton 法在传统 Fenton 法的基础上提高了降解效率,克服了传统均相 Fenton 技术的局限性,如 pH 范围窄、催化剂不易回收和铁泥二次污染等问题。但伴随而来的催化剂易失活、难以回收以及环境污染等问题是限制非均相 Fenton 法的推广使用,所以其发展前景在很大程度上取决于其能否满足日益增长的环保需求和技术挑战。未来的研究应该主要关注探索更经济高效的制备方法以及提高催化剂的稳定性上。

2.2.2 电 Fenton 法

电 Fenton 法将电化学技术和 Fenton 技术相结合,是一种更高效的高级氧化技术。电 Fenton

技术通过电场作用,阴极处的氧气通过还原反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  与溶液中的亚铁离子反应生成具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 同时  $\text{Fe}^{3+}$  会在阴极表面连续不断地还原成  $\text{Fe}^{2+}$ 。电 Fenton 技术的优点是在宽 pH 范围内有效降解有机污染物,同时减少了污泥的产生。而其缺点是工作 pH 值窄、 $\text{O}_2$  利用效率低、 $\text{H}_2\text{O}_2$  产量低、化学品用量高以及催化剂难以重复使用。为了克服传统电 Fenton 技术中的挑战,一些研究人员提出了改进措施。例如,使用商业钨粉作为助催化剂,以降解有机污染物<sup>[32]</sup>。该方法在较宽 pH 值范围内有效地降低了能耗,并且在 10 次循环后, RhB 降解率也可以连续保持在 92.52% 以上。在实际应用中,需要针对具体情况选择合适的电 Fenton 工艺方案,并优化反应条件以提高处理效率和经济性。赵佳等<sup>[33]</sup> 采用乙二胺二琥珀酸 (EDDS) 强化  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 RhB, EDDS 易与金属离子配合,属于易生物降解有机物,它的加入可避免引入二次污染的问题。

对于电 Fenton 法,目前研究较多的是阴极电 Fenton 法,其基本原理是在电解池的阴极上喷氧气,将其还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 然后  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  发生 Fenton 反应。电 Fenton 法的发展方向包括合理设计电解池结构,加强对三维电极的研究,以提高电流效率和降低能耗;同时加强对  $\text{EF}-\text{H}_2\text{O}_2$  体系中阴极材料的研制,新的阴极材料应具有与氧气接触面积大、对氧气生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  具有催化作用的特点。

### 2.2.3 Fenton 法与其他方法联合

Fenton 法对于难以生物降解废水、有毒有害等废水有着较为稳定的去除功效,但单独使用 Fenton 法费用较高,所以目前在一些情景下将 Fenton 法或光-Fenton 法作为预处理方法或深度处理方法,再与其他处理方法(如生物法、超声波、混凝法以及活性炭等)联用,通过和这些方法联用进而降低处理废水的成本,提高降解效率。

目前生物处理方法与 Fenton 法联用是最常见联用方法,该种联用方法主要适合降解难生物降解废水、含有少量难生物降解有机物可生化废水、抑制性废水以及污染性的生物降解中间产物具有抑制性废水。Zhang 等<sup>[34]</sup> 设计了一种能在 MEC 和 SMFC 之间自由切换的生物电 Fenton 系统,以微生物燃料电池作为生物电 Fenton 的能量来源,可产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  以及降解有机污染物。Zhu

等<sup>[35]</sup> 使用 SMFC 驱动电 Fenton 降解苯酚,如图 4c 所示。该种系统优于其他系统的是该系统可降解苯酚降解过程中产生的对苯二酚、马来酸和甲酸等中间体,最终被矿化为  $\text{CO}_2$ 。Li 等<sup>[36]</sup> 研发出新型的微生物反电渗析电解池电 Fenton 系统去降解含橙黄 G 的废水。

虽然与其他方法联用会使 Fenton 法成本降低的同时,提高整个方法的效率。但目前该方法仅局限在处理废水的可生化性的提高上面,所以后续需要进一步拓展该方法的应用领域将研究进一步转化到相关处理废水的实际应用中。

## 3 等离子体处理法

等离子体是自然界中除固体、液体、气体三种状态外的第四种状态,占宇宙空间物质总量的 99%,在自然界大气压、低温的环境中很少存在,然而自然界中还是存在一些等离子体的现象,例如闪电、大气中的极光。对于水中污染有机物以及病原微生物的降解处理常使用低温等离子体。低温等离子体处于非平衡状态,离子温度远小于电子温度,表现为低温状态的同时又具有较强的化学活性。产生低温等离子体的气体放电形式有多种,能够适应于废水处理的放电结构可以分为介质阻挡放电、等离子体射流、电晕液相放电、微波放电等<sup>[37]</sup>,如图 5 所示。

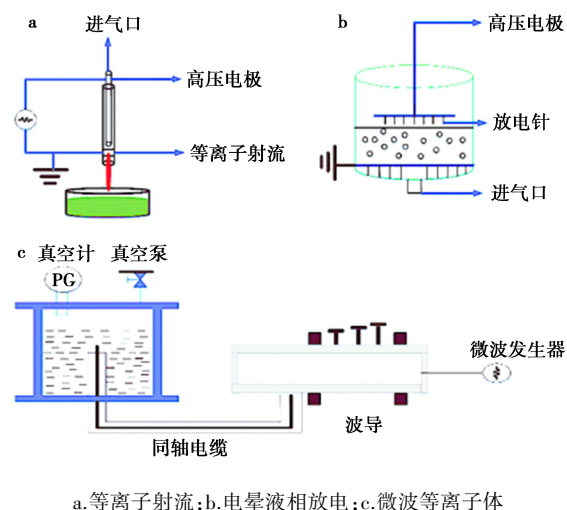


图 5 等离子体放电方式<sup>[37]</sup>

Fig.5 Plasma discharge mode<sup>[37]</sup>

### 3.1 等离子体降解

等离子体技术对 RhB 的降解机理与其他难降解有机物类似,通过等离子体中的高能电子、活



性自由基与难降解有机物分子相互作用,使其发生分子链的断裂或通过将其氧化成易降解物质,通过调控等离子体能量以及等离子体装置结构,可以有效控制降解产物种类及浓度,从而实现有机污染物的高效绿色降解,其机理如图 6 所示。

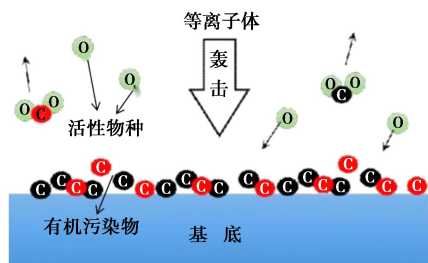


图 6 等离子体降解有机物机理图

Fig.6 Mechanism of plasma degradation of organic matter

冷等离子体是低温等离子体的一种, Wang 等<sup>[38]</sup>使用冷等离子射流处理芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚,在等离子处理 3 min 后降解率达到了 100%。Yu 等<sup>[39]</sup>为研究介质阻挡放电 (DBD) 反应器结构对低温等离子体降解甲苯的影响,设计了具有单层介质和双层介质的 DBD 反应器。Lee 等<sup>[40]</sup>研究了水下介质阻挡放电降解 RhB 和亚甲基蓝。该等离子体系统产生 UV、 $O_3$  和  $H_2O_2$  等,不使用任何其他添加剂来产生  $\cdot OH$  以净化有机污染物,亚甲基蓝和 RhB 分别在 7、3 min 内被完全去除。

高压脉冲液相放电技术是一种处理污水中难降解有机物的新技术,该技术可以产生羟基自由基、过氧化氢和臭氧等强氧化活性物质,利用这些活性物质与有机物作用使大分子有机物降解为小分子有机物或氧化为  $CO_2$ 、 $H_2O$  和矿物质盐等。Wang 等<sup>[41]</sup>采用针-板式脉冲电晕反应器对水溶液中甲苯进行去除,实验装置如图 7a 图所示,实验发现甲苯在气相为氩气氛围下的去除效果要好于在氮气和空气氛围下。微波液相放电产生等离子体降解有机污染物的机理主要是粒子非弹性碰撞和活性物质氧化。放电等离子体含大量高能电子、自由基、离子等。高能电子可以与有机污染物直接发生碰撞,使污染物活化处于激发态,甚至直接降解。

作为一种新兴的环境治理技术,等离子体降解有机污染物具有许多优点,如反应快、效率高、操作简便等。此外,等离子体技术还可以降解多种有机污染物,包括挥发性有机化合物、多环芳

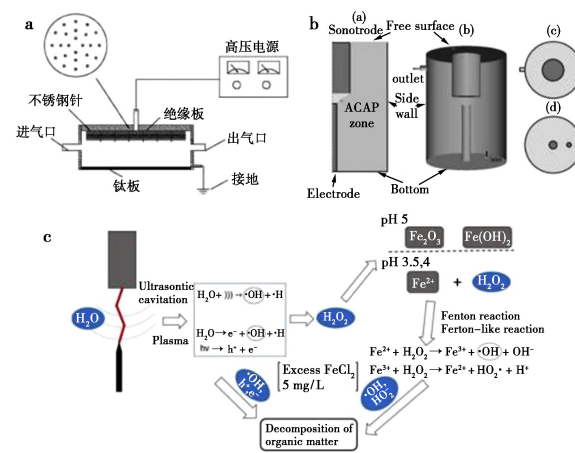
烃、有机农药等。但同时也面临一些挑战和问题。如等离子体技术的设备成本高,需要优化设备以降低成本。此外,等离子体技术在实际应用中还需要考虑处理效率、能耗、二次污染等问题。因此,等离子体技术未来研究需要关注设备优化、反应机理的研究和在实际应用推广等方面。

### 3.2 等离子体协同效应

协同效应在化学降解过程中起着重要的作用。通过将不同的降解方法或试剂组合在一起,可以实现更高效的降解效果。

将等离子体化学和光催化净化方法相结合,可以提高净化效率并且降低能量消耗。Komarov 等<sup>[42]</sup>使用声空化辅助等离子体 (ACAP) 工艺对废水进行处理,与单独使用等离子体的情况相比,将超声辐射与脉冲放电等离子体相结合对 RhB 降解率显著提高。图 7b 是循环 ACAP 反应器的尺寸和几何特征。在两个电极之间的空间中的水里形成空化区,以使水下等离子体的产生更容易和更有效。

Xu 等<sup>[43]</sup>利用 ACAP 来稳定等离子体生成并扩大等离子体处理区域来处理 RhB。该种废水污染物处理模型在空气注入的情况下对 RhB 的降解率几乎保持不变,但当氩气注入 ACAP 反应器中时,其增加了一倍。即使没有超声照射,氩气注入也显著提高了降解率。同时, Xu 等<sup>[44]</sup>通过 Fenton 反应结合 ACAP 降解 RhB,研究当 RhB 的水溶液在 ACAP 反应器中处理时, Fenton 反应对 RhB 的降解率的影响, RhB 分解机制如图 7c 所示。Fenton 反应大大提高了 RhB 的声空化辅助



a. 针-板式脉冲电晕反应器示意图<sup>[41]</sup>; b. 循环 ACAP 反应器的尺寸和几何特征<sup>[42]</sup>; c. 声空化降解 RhB 机理<sup>[44]</sup>

图 7 等离子体各方法机理图

Fig.7 Mechanism diagram of each method of the plasma

等离子体分解效率,分解效率几乎达到 80%,与没有 Fenton 反应的情况相比提高了 20%。

作为低温等离子体技术和与其他手段结合的相关技术,多种手段的协同作用降解 RhB 克服了单一手段降解率差的弊端,解决了单一手段降解 RhB 效率差,速度慢等问题。而且该技术具有工艺简单、适用范围广、去除率高、能耗低、二次污染少等优点。但由于技术的限制,该技术也存在能耗高、设备成本高、可能产生二次污染等缺点。后续针对该项技术的研究主要是反应条件的优化、技术的集成与创新等。

#### 4 其他高级氧化技术

除了上述比较典型的高级氧化技术,基于过氧乙酸、硫酸根自由基、单线态氧、高价金属的高级氧化技术也有着广泛的研究,下面对几种技术做简单介绍。

##### 4.1 过氧乙酸降解体系

过氧乙酸(PAA)是一种高效、环保、经济的新型绿色消毒剂,而且在新冠疫情中被生态环境部列入了常用的消毒剂名单中。但由于 PAA 的分子结构,导致它对大部分有机污染物(如罗丹明 B、双氯芬酸、卡马西平等)的降解效果很差,所以需要通过各种方法来活化过氧乙酸。目前常用的过氧乙酸的活化方式有紫外光<sup>[45]</sup>、过渡金属离子及其氧化物<sup>[46]</sup>、碳质材料<sup>[47]</sup>和加热<sup>[48]</sup>等方法。

过氧乙酸降解 RhB 主要是体系中的  $RO\cdot$  基团对 RhB 的发色基团进行破坏。周高峰等<sup>[49]</sup>提出在  $CoFe_2O_4/PAA$  体系中降解 RhB 主要有两种途径,第一种途径是 RhB 在  $RO\cdot$  的攻击下, RhB 的  $C_{10}-C_5$  和  $C_{10}=C_9$  上发生了键的裂解,产生产物 P1。随后,通过  $RO\cdot$  诱导的亲电加成,可能在 P1 上发生羟基化,形成产物 P2。此外, RhB 上可能直接发生羟基化,形成 P3 和随后的 P4 和 P5,如图 8 所示。

过氧乙酸在活化过程中可能产生  $CH_3C(O)O\cdot$  (乙酰氧基)、 $CH_3C(OO)O\cdot$  (乙酰过氧基)和  $\cdot OH$  (羟基自由基)等活性自由基,促进过氧乙酸降解 RhB,解决了以往使用  $H_2O_2$  体系对一些高盐特性染料废水去除率低的问题。有机自由基的氧化性能要比其他的活性物质要强,但是半衰期则更长。所以,开发高效、绿色环保的 PAA 的活化方式对废水处理有深远意义。

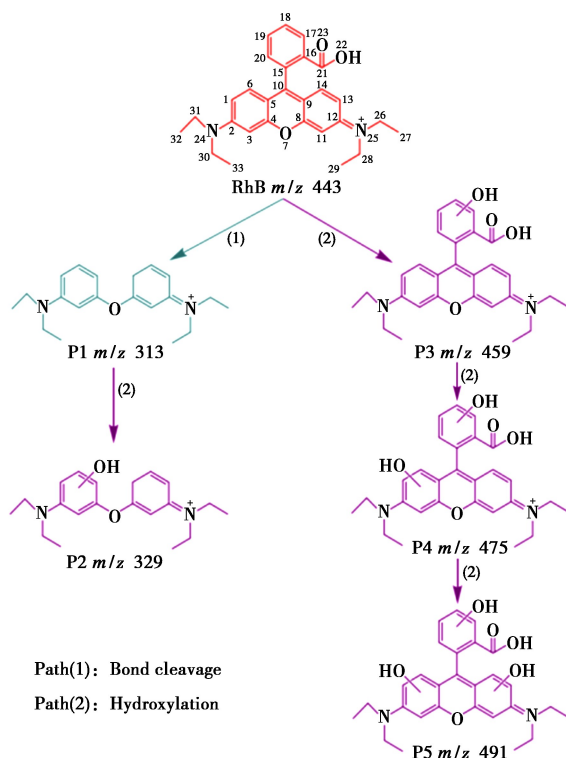


图 8  $CoFe_2O_4/PAA$  降解 RhB 的途径<sup>[49]</sup>

Fig.8 Pathway of RhB degradation by  $CoFe_2O_4/PAA$ <sup>[49]</sup>

##### 4.2 硫酸根自由基降解体系

通过活化过硫酸盐而产生硫酸根自由基( $SO_4^{\cdot-}$ )的高级氧化技术,在降解水中有机污染物也得到广泛应用。相比于传统高级氧化工艺所生产的羟基自由基, $SO_4^{\cdot-}$ 具有更高的标准还原电位以及对污染物更强的选择性,其反应条件更加温和、矿化能力更强,同时基于硫酸根的高级氧化技术受 pH 值影响更小,同时更易于运输。但同时在实际应用中也会遇到一些问题,可能会产生二次污染以及会与环境中的其他物质发生反应。所以在实际应用需要考虑到更多因素。

##### 4.3 单线态氧降解体系

单线态氧降解体系主要是由单线态氧作为氧化剂的化学反应体系。单线态氧是一种高度活性的氧分子激发态,具有较高的能量和反应活性。在单线态氧降解体系中,单线态氧与多种有机化合物发生反应,导致这些化合物发生氧化降解。

单线态氧降解体系在多个领域具有应用价值,包括环境科学、材料科学、药物化学等。需要注意的是,单线态氧降解体系在实际应用中可能面临一些挑战和限制。例如,单线态氧的生成和稳定性可能受到环境因素的影响,如光照强度、温度、溶剂等。此外,单线态氧与有机化合物的反应



速率和选择性也可能受到底物结构和性质的影响。因此,在研究和应用单线态氧降解体系时,需要综合考虑各种因素,以获得最佳的反应效果和实际应用价值。

## 5 结论

本文通过综述针对 RhB 的化学降解方法中较为高效的高级氧化技术,包括光催化技术、Fenton 技术、等离子体处理技术,阐述了每种方法降解 RhB 的降解机理,并分析了其对 RhB 的降解率。同时,这些处理方法同样也适用于部分除 RhB 以外的难降解有机物。这些工业废水处理技术已经较为成熟、应用广泛,但其降解率差、二次污染严重等是亟待解决的问题,每种方法都有各自的优缺点,都还需要进一步的深入探究。

**5.1** 光催化技术是一种高效的降解有机污染物的方法,但其存在可见光的吸收能力差、产生的光生电子与空穴易复合等问题,需要寻找新型光催化剂并进行改性。环境友好型的光催化剂的制备也成为研究领域的一大热点。

**5.2** Fenton 法的发展经历了从普通 Fenton 法到 UV/Fenton 法,再到 UV-Vis/草酸铁配合物/ $\text{H}_2\text{O}_2$  法的过程。下一步光 Fenton 法的发展方向是加强对聚光式反应器的研制,以提高紫外线总量,从而降低运行成本。Fenton 技术在处理难降解有机污染物时存在一些问题,如产生大量的铁泥、操作 pH 值范围窄、催化剂重复利用率低等,非均相 Fenton 氧化、流化床 Fenton 工艺和电 Fenton 等是解决这些问题的途径。

**5.3** 基于过氧乙酸的高级氧化工艺虽然具有高效性、宽谱性、无二次污染以及适应性强等优点,但是其本身的安全问题、高成本、需要辅助设备等缺点又不容忽视。基于此下一步主要是通过工艺改进、联合技术应用处理、智能化和自动化等方法对该工艺方法进行改进,朝着提高效率、降低成本、减少对环境的影响和拓展应用领域等方面发展。

**5.4** 与其他水处理技术相比,等离子体处理技术是一种有着较好前景的水处理技术,具有操作简单、降解速率快、处理范围广、无二次污染、可在常温常压下进行等优点,将其与其他技术结合可以有效提高降解率。然而,等离子体技术也存在一些挑战和限制。首先,该技术需要较高的电能输入,导致能源消耗相对较大,增加了经济成本和

环境负担。其次,设备复杂性较高,需要建设复杂的等离子体反应器和配套设施,以及难以维护和操作的运行要求。未来发展方向可以聚焦于减少能源消耗,提高处理效率和降低成本。此外,技术改进和设备优化也是关键的方向,以降低设备复杂性和运维难度。

**5.5** 在实际应用中,水质的组分会对高级氧化的处理效率产生重要影响。首先,水质中众多的有机物会直接影响高级氧化的效果。一些有机物可能更容易被氧化,而另一些则可能抵抗氧化。这会大大降低氧化效率。其次,水质中的无机离子也会对高级氧化过程产生影响。例如,某些无机离子可能与自由基发生反应,还有些离子还可能影响氧化剂的稳定性和活性,进而影响氧化效果。最后,水质的 pH 以及水质中的悬浮物和颗粒物都会对高级氧化过程产生影响。因此,为了提高高级氧化的处理效率,需要对水质进行全面的分析和评估,以确定最佳的氧化条件和策略。同时,在实际应用中,还需要根据水质的实际情况进行灵活调整和优化。

总之,本文所述的高级氧化技术在有机污染物的降解方面具有广阔的应用前景,但对于不同的有机污染物可能会存在差异。未来的研究应进一步完善这些技术,提高其降解率,为环境保护事业做出更大的贡献。

## 参考文献:

- [1] AHAMAD A, MOHD-SETAPAR S H, CHUONG C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater [J]. *RSC Adv.*, 2015, (5): 3 0801-30 818.
- [2] HOLKAR C R, JADHAV A J, PINJARI D V, et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches [J]. *Environ. Manage.*, 2016, (182): 351-366.
- [3] STETER J R, BARROS W R P, LANZA M R V, et al. Electrochemical and sonoelectro chemical processes applied to amaranth dye degradation [J]. *Chemosphere*, 2014, (117): 200-207.
- [4] WARDMAN P, CANDEIAS L P. Fenton chemistry: An introduction [J]. *Radiat. Res.*, 1996, (145): 523-531.
- [5] ZHANG Y, LI J, SHEN Y, et al. Construction of stable  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  photocatalytic membrane for enhanced photoactivity and emulsion separation [J]. *J. Membrane Sci.*, 2021, 618: 118 748.

- [6] WANG Y, LI J, PENG P, et al. Preparation of S-TiO<sub>2</sub> photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(16): 5 276-5 280.
- [7] 王海涛, 邹菁, 江吉周. 热蒸汽改性 FeS<sub>2</sub> 制备及光催化降解 RhB 综合实验[J]. *实验技术与管理*, 2022, **39**(10): 130-134.
- [8] SILVA B F, SILVA T S T, TORRES J A, et al. Tuning the photocatalytic activity of Tin oxide through mechanical surface activation[J]. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2022, **33**: 725-733.
- [9] LEE K M, LAI C W, NGAI K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review[J]. *Water Res.*, 2016, **88**(1): 428-448.
- [10] HAMED S, HOSSEIN K, MASOUD S, et al. Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: TiO<sub>2</sub> nanowires versus TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2017, **498**: 423-432.
- [11] KAVIYARASU K, MAGDALANE C M, JAYKUMAR D, et al. High performance of pyrochlore like Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> heterojunction photocatalyst for efficient degradation of rhodamine-B dye with waste water under visible light irradiation[J]. *J. K. Saud. Univ. Sci.*, 2020, **32**(2): 1 516-1 522.
- [12] 陈玲霞, 朱蓓蓓, 李百裕, 等. CdS/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 异质结材料的制备、表征及光催化降解环丙沙星研究[J]. *化学试剂*, 2024, **46**(3): 49-55.
- [13] CHEN R, DING S, WANG B, et al. Preparation of Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> novel core-shell photocatalyst by ultrasonic method and its photocatalytic degradation activity[J]. *Coatings*, 2022, **12**(10): 1 407.
- [14] LI Z, WANJALA B, CERNIGLIARO G, et al. Synthesis of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>@ZnO core-shell nanoparticles and the effect of shell thickness on band-gap transition[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **240**: 122 144.
- [15] 郭翔, 任旭阳, 王晨阳, 等. 生物炭/光催化复合材料去除水环境有机污染物研究进展[J]. *化学试剂*, 2024, **46**(5): 53-62.
- [16] MAYNEZ N, OSCAR D, MIGUEL A M, et al. Recyclable and photocatalytic properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO for wastewater treatment and disinfection[J]. *ChemSelect*, 2020, **48**: 5.
- [17] PALAJONNALA N B, BANOTH P, BUSTAMANTE D A G, et al. Biogenic photocatalyst TiO<sub>2</sub> nanoparticles for remediation of environment pollutants[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(30): 26 174-26 189.
- [18] HUANG Z, ZHANG F, TANG Y, et al. Rapid degradation of rhodamine B through visible-photocatalytic advanced oxidation using self-degradable natural perylene quinone derivatives-hypocrellins [J]. *Bioengineering*, 2022, **9**(7): 307.
- [19] LI S, ZHANG H, CONG B, et al. A novel Ag@AgCl nanoparticle synthesized by arctic marine bacterium; Characterization, activity and mechanism[J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**(24): 15 558.
- [20] NISSANKA B, JAYASUNDARA D R. Nanocomposite of graphene oxide decorated Al-waste sludge for removal of rhodamine B from water[J]. *RSC Adv.*, 2022, **12**(55): 35 685-35 694.
- [21] 刘明, 封志颖, 汪舰, 等. 超声雾化协同 TiO<sub>2</sub> 光催化降解 RhB 的研究[J]. *染料与染色*, 2019, **56**(4): 59-62.
- [22] FENG J, RAN X, WANG L, et al. The synergistic effect of adsorption-photocatalysis for removal of organic pollutants on mesoporous Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction[J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**(22): 14 264.
- [23] LIU R, LI X, HUANG J, et al. Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/PVDF membrane with remarkable self-cleaning properties for rhodamine B removal[J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2022, **19**(23): 15 551.
- [24] FENG X, GU L, WANG N, et al. Fe/N co-doped nano-TiO<sub>2</sub> wrapped mesoporous carbon spheres for synergistically enhanced adsorption and photocatalysis[J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, **135**: 54-64.
- [25] 朱明新, 苑斯文, 刘家扬, 等. 非均相臭氧催化氧化技术处理有机废水研究进展[J]. *化学试剂*, 2024, **46**(3): 1-7.
- [26] 王炫, 李焕焕, 张乾, 等. 蛋白土-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非均相 Fenton 催化剂高效降解罗丹明 B 染料废水[J]. *化工进展*, 2017, **36**(8): 3 116-3 124.
- [27] AI N S, HAMEED B H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted fenton process[J]. *Desalination*, 2011, **269**(1/3): 1-16.
- [28] HOU X, HUANG X, AI Z, et al. Ascorbic acid/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2016, **310**(5): 170-178.
- [29] SHI X G, TIAN A, YOU J H, et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> nanoparticle[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2018, **353**: 182-189.
- [30] 水博阳, 宋小三, 范文江. 光催化技术在水处理中的研究进展及挑战[J]. *化工进展*, 2021, **40**(S2): 356-363.

- [31] 李振超. 流化床-Fenton 体系对印染废水处理效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [32] 陶健桥, 王宇琴, 张芷梦, 等.  $\text{MoS}_2$  作为助催化剂用于电 Fenton 反应的工艺研究[J]. 应用化工, 2020, **49**(6): 1 359-1 362; 1 371.
- [33] 赵佳, 李海松, 王丹丹. 响应曲面法优化  $\text{EDDS}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 RhB 废水研究[J]. 现代化工, 2022, **42**(S2): 191-195.
- [34] ZHANG Y F, WANG Y, ANGELIDAKI I. Alternate switching between microbial fuel cell and microbial electrolysis cell operation as a new method to control  $\text{H}_2\text{O}_2$  level in bio-electro-Fenton system [J]. *J. P. Sources*, 2015, **291**: 108-116.
- [35] ZHU X P, LOGAN B E. Using single-chamber microbial fuel cells as renewable power sources of electro-Fenton reactors for organic pollutant treatment [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2013, **252/253**: 198-203.
- [36] LI X H, JIN X D, ZHAN N N, et al. Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell [J]. *Bioresour*, 2017, **228**: 322-329.
- [37] 王瑞雪, 李忠文, 虎攀, 等. 低温等离子体化学毒剂洗消技术研究进展[J]. 电工技术学报, 2021, **36**(13): 2 767-2 781.
- [38] WANG R, HU P, KONG X H, et al. Decomposition for chemical warfare agent sarin: Comparison between plate-to-plate and plate-to-pin dielectric barrier discharge [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2022, **50**(4): 863-872.
- [39] YU X, DANG X Q, LI S J, et al. Comparison of single and double dielectric barrier discharge non-thermal plasma for toluene removal [J]. *Chinese J. Environ.*, 2020, **14**(4): 1 033-1 041.
- [40] LEE H, YANG G, SHIN Y, et al. Degradation of rhodamine B and methylene blue by underwater dielectric barrier discharge [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2021, **49**(10): 3 268-3 271.
- [41] WANG W T, HUANG L W. Experimental study on the decomposition of toluene in aqueous solution by pulsed corona discharge [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(12): 3 006-3 010.
- [42] KOMAROV S, YAMAMOTO T, YU F, et al. Combined effect of acoustic cavitation and pulsed discharge plasma on wastewater treatment efficiency in a circulating reactor: A case study of rhodamine B-science direct [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2020, **68**: 1 350-4 177.
- [43] XU Y, YAMAMOTO T, HARIU D, et al. Effect of gas injection on cavitation-assisted plasma treatment efficiency of wastewater [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2022, **83**: 105 941.
- [44] XU Y, KOMAROV S, YAMAMOTO T, et al. Enhancement and mechanism of rhodamine B decomposition in cavitation-assisted plasma treatment combined with Fenton reactions [J]. *Catalysts*, 2022, **12**(12): 1 491.
- [45] CAI M Q, SUN P Z, ZHANG L Q, et al. UV/peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**(24): 14 217-14 224.
- [46] WANG Z R, SHI H L, WANG S X, et al. Degradation of diclofenac by  $\text{Fe}(\text{II})$ -activated peracetic acid [J]. *Environl. Technol.*, 2021, **42**(27): 4 333-4 341.
- [47] WU W, TIAN D, LIU T C, et al. Degradation of organic compounds by peracetic acid activated with  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : A novel advanced oxidation process and organic radical contribution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **394**: 124 938.
- [48] ZHOU F Y, LU C, YAO Y Y, et al. Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation; Implications for the removal of organic pollutants [J]. *CEJ*, 2015, **281**: 953-960.
- [49] 周高峰, 周润宇, 刘义青, 等. 零价钴活化过氧乙酸降解水中罗丹明 B 的研究 [J]. 环境科学学报, 2022, **42**(11): 47-55.