

魏建平,王睿,杨娟,等. 掺杂离子对 Fenton 试剂氧化降解瓦斯效应的影响[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 360–364. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.0263

Wei Jianping, Wang Rui, Yang Juan, et al. Effects of doping ions on the degradation of coal-mine gas via Fenton reagent[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2): 360–364. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.0263

掺杂离子对 Fenton 试剂氧化降解瓦斯效应的影响

魏建平,王睿,杨娟,戴俊

(河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地(河南理工大学),河南 焦作 454000)

摘要: Fenton 试剂降解瓦斯是利用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化甲烷而实现的,为抑制 Fenton 试剂中 H_2O_2 无效分解,进一步提高 Fenton 试剂氧化降解瓦斯效应,通过掺杂硬酸离子保持 Fenton 试剂的稳定性,系统考察了 Mg^{2+} 对 Fenton 试剂稳定性、羟基自由基表观生成率、瓦斯降解率的影响规律。实验结果表明: Mg^{2+} 可有效保持 Fenton 试剂的稳定性,提高 Fenton 试剂产生羟基自由基和降解瓦斯的能力;当 $c(\text{Mg}^{2+})$ 为 0.5 mmol/L 时,反应 0.5 h 后羟基自由基表观生成率最高可达 80.41%,瓦斯降解效率可从传统 Fenton 试剂的 25% 提高到 40%。应用量子化学理论验证了掺杂硬酸离子是通过降低过氧化羟基自由基($\text{HOO}\cdot$)的活度来延长 Fenton 链式反应中链的传递过程,减少 H_2O_2 无效分解,提高 Fenton 试剂的稳定性、羟基自由基表观生成率和降解瓦斯效应,为 Fenton 试剂高效氧化降解瓦斯提供理论依据。

关键词: Fenton 试剂;羟基自由基;瓦斯降解率;掺杂离子;量子化学

中图分类号: TD712.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2015)02-0360-05

Effects of doping ions on the degradation of coal-mine gas via Fenton reagent

WEI Jian-ping, WANG Rui, YANG Juan, DAI Jun

(State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control (Henan Polytechnic University), Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The degradation of coal-mine gas with Fenton reagent is carried out through the oxidation reactions between methane and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) generated via the catalytic decomposition of H_2O_2 with Fe^{2+} . In order to restrain the invalid decomposition and improve the efficiency of coal-mine gas degradation with Fenton reagent, the stability of Fenton reagents can be kept by doping hard-acid ions, such as Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Na^+ , etc. The influence rules of Mg^{2+} on the stability of Fenton reagents, the apparent formation rate of $\cdot\text{OH}$ and the degradation ratio of methane were systematically investigated. The experimental results demonstrate that the introduction of Mg^{2+} can effectively maintain the stability of Fenton reagents and improve the efficiency of gas degradation and $\cdot\text{OH}$ formation via Fenton reagents. When 0.5 mmol/L of Mg^{2+} is added, the apparent formation rate of $\cdot\text{OH}$ reaches to a maximum of 80.41% after 0.5 h. Meantime, the degradation percentage of coal-mine gas increases up to 40%, which is much higher than that obtained in the traditional Fenton system. Furthermore, by means of quantum chemistry theory, it is evidenced that the transmission process of chain reactions with Fenton reagents can be lengthened by decreasing the activity of peroxy-radicals ($\text{HOO}\cdot$) via doping hard-acid ions. The special effect of hard-acid ions can decrease the ineffective decomposition of H_2O_2 , promote the stability of Fenton reagents, and enhance the efficiency of apparent formation rate of $\cdot\text{OH}$ and degradation ratio of gas, which present the theoretical basis for the efficient degradation of coal-mine gas.

收稿日期: 2014-03-06 责任编辑: 许书阁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074067); 河南省教育厅科学技术研究重点资助项目(14A440007); 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室开放基金资助项目(WS2012A08)

作者简介: 魏建平(1971—), 男, 河南遂平人, 教授, 博士生导师。E-mail: weijianping@hpu.edu.cn。通讯作者: 戴俊(1980—), 男, 河南信阳人, 讲师, 硕士。E-mail: daijun@hpu.edu.cn

Key words: Fenton reagent; hydroxyl radical; coal-mine gas degradation; doping ions; quantum chemistry

Fenton 试剂是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的混合溶液,其中 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下产生 $\cdot\text{OH}$,可引发链自由基反应,加快有机物和还原性物质的氧化^[1-2]。其在降解 H_2S 、甲苯等气体污染物和工厂废水、油田污水等液体污染物方面有很好的效果^[3-4],这是因为 $\cdot\text{OH}$ 具有 2.8 V 的高氧化还原标准电位(仅次于 F_2 的 2.87 V),可以氧化大部分 VOCs 物质。瓦斯事故是煤矿特重大事故的“元凶”,而瓦斯的主要成分甲烷由非活性 C—H 键组成,成正四面体结构,非常稳定,普通方法很难使其氧化降解,因而做了 Fenton 试剂降解瓦斯方面的研究,系统考察了反应时间、初始 pH 值、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 对瓦斯降解率的影响^[5],理论分析了 Fenton 试剂氧化降解瓦斯的动力学规律^[6-9]。

Fenton 试剂氧化降解瓦斯是利用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解甲烷而实现的,但由于 H_2O_2 稳定性差,易发生无效分解,如何抑制 H_2O_2 无效分解进而保持 Fenton 试剂的稳定性、提高瓦斯降解率是利用 Fenton 试剂高效降解瓦斯的关键。本文以提高 Fenton 试剂氧化降解瓦斯效应为目的,通过研究掺杂离子对 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率和 Fenton 试剂稳定性的影响,为进一步提高瓦斯降解率提供理论依据。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

仪器。雷磁 PHS-3C 型 pH 计(上海三爱思试剂有限公司);722S 可见分光光度计(上海棱光技术有限公司);ILMVAC 真空循环泵(德国伊尔姆真空设备贸易有限公司);真空脱气仪;2XZ-4 型旋片式真空泵(上海博一泵业制造有限公司);ZDF-5227 智能型电阻电离复合真空计(四川南光真空科技有限公司);压力真空表(中国红旗仪表有限公司);气相色谱仪(Thermo ISQ/TCD)。

试剂。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); H_2O_2 (30%,国药集团化学试剂有限公司);高氯酸(分析纯,上海金鹿化工有限公司);亚甲蓝(分析纯,上海沪宇生物科技有限公司);NaCl(分析纯,天津市津南区咸水沽工业园区); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,汕头市西陇化工厂有限公司); CaCl_2 (分析纯,汕头市西陇化工厂有限公司);蒸馏水。

1.2 实验方法

(1) $\cdot\text{OH}$ 表观生成率测定方法。配置 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 2 mmol/L、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 100 mmol/L、pH 为 2.5 的 Fenton 试剂,将选定离子掺入配置好的 Fen-

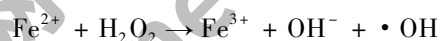
ton 试剂,待其反应不同时间后,加入亚甲蓝静置 1 h 后测得其吸光度。因为亚甲蓝遇到强氧化剂时失电子形成无色的 3,7 双二甲氨基吩噻嗪离子,通过亚甲蓝溶液吸光度的变化确定 Fenton 试剂氧化降解瓦斯体系中 $\cdot\text{OH}$ 的含量,进而确定掺杂离子对保持 Fenton 试剂稳定性的效果。

(2) 瓦斯降解率测定方法。Fenton 试剂氧化降解瓦斯实验具体方法见文献[5]。

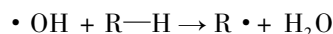
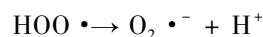
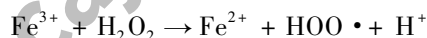
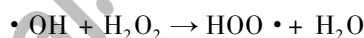
1.3 理论分析

Walling 提出了 $\cdot\text{OH}$ 参与氧化各种有机物的证据,Fenton 试剂参与的氧化过程为链式反应,其中 $\cdot\text{OH}$ 的产生为链的开始,而其他的自由基和反应中间体构成了链的节点,各种自由基之间或自由基与其他物质的相互作用使自由基被消耗,反应链终止。

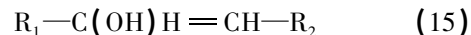
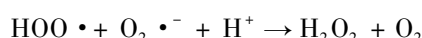
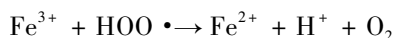
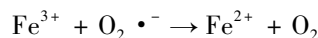
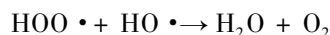
反应机理^[10-13]归纳如下。链的开始:



链的传递: $\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$



链的终止: $2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$



由以上机理可知:Fenton 链式反应的结束是由于反应链的终止,而反应链的终止又归结为各种自由基之间或自由基与其他物质的相互作用使自由基被消耗。从上述链的终止反应中可见, $\text{HOO}\cdot$ 在链的终止反应中起重要传递作用,因此 $\text{HOO}\cdot$ 的减少势必延长 Fenton 反应中链的传递过程,从而提高 Fenton 试剂氧化降解瓦斯效率。

2 结果与讨论

2.1 硬酸离子对 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率的影响

根据硬软酸碱理论^[16-17],对于酸,体积小,正电荷多,极化性低,即对外层电子抓得紧,其硬度越大;

对于碱,极化性低,电负性强,难氧化,即对外层电子抓得紧,难失去,其硬度越大;因而 Mg^{2+} 的硬度大于 Na^+ 和 Ca^{2+} 的硬度; $\text{HOO}\cdot$ 的硬度大于 $\cdot\text{OH}$ 的硬度。由 Fenton 试剂反应机理可知,减小 $\text{HOO}\cdot$ 的活度,可以延长 Fenton 反应中链的传递过程,减少 H_2O_2 无效分解,提高 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率。 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 对 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率的影响如图 1 所示(反应条件: $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 0.5 \text{ h}$), Fenton 试剂中掺杂 Mg^{2+} 后, $\cdot\text{OH}$ 表观生成率明显优于掺杂 Na^+ 或 Ca^{2+} , 这是由于硬酸 Mg^{2+} 易与硬碱 $\text{HOO}\cdot$ 结合,降低了 $\text{HOO}\cdot$ 的活度,减少 H_2O_2 无效分解所致。当 $c(\text{Mg}^{2+}) < 0.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}^+) < 0.3 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Ca}^{2+}) < 0.3 \text{ mmol/L}$, $\cdot\text{OH}$ 表观生成率随着掺杂离子浓度的增大而增加,这是由于 $\text{HOO}\cdot$ 活度的降低延长了 Fenton 试剂产生 $\cdot\text{OH}$ 中链的传递过程,提高了 Fenton 试剂中 $\cdot\text{OH}$ 浓度;当 $c(\text{Mg}^{2+}) > 0.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}^+) > 0.3 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Ca}^{2+}) > 0.3 \text{ mmol/L}$, $\cdot\text{OH}$ 表观生成率随着掺杂离子浓度的增大反而有所降低,出现这种现象的原因可能是 Fenton 试剂中掺杂过量硬酸离子时,过量的硬酸离子也会与 $\cdot\text{OH}$ 结合,降低 Fenton 试剂中 $\cdot\text{OH}$ 浓度。

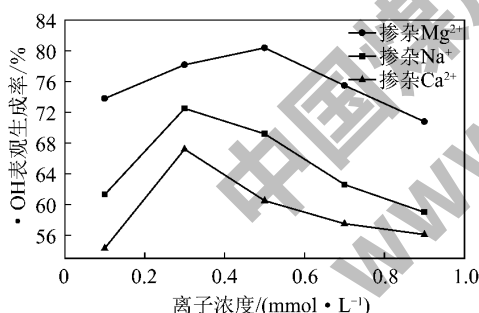


图1 $c(\text{Mg}^{2+})$, $c(\text{Na}^+)$, $c(\text{Ca}^{2+})$ 对 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率的影响

Fig. 1 Effects of Mg^{2+} , Na^+ and Ca^{2+} concentration on the production efficiency of hydroxyl radicals

2.2 硬酸离子对 Fenton 试剂稳定性的影响

Fenton 试剂中 H_2O_2 是 $\cdot\text{OH}$ 的来源, H_2O_2 浓度越高,产生的 $\cdot\text{OH}$ 越多^[5];由于 H_2O_2 稳定性差,易发生无效分解^[18],导致 Fenton 试剂稳定性差,因而可用 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率来表征 Fenton 试剂的稳定性。 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 对 Fenton 试剂稳定性影响如图 2 所示(反应条件: $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}^+) = 0.3 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.3 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25^\circ\text{C}$), 无论是否掺杂离子, Fenton 试剂产生的 $\cdot\text{OH}$ 都会随时间的延长有所减少,这是由

于 H_2O_2 稳定性差、无效分解造成的;但掺杂 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 的 Fenton 试剂所产生的 $\cdot\text{OH}$ 均比传统 Fenton 试剂所产生的 $\cdot\text{OH}$ 多,表明 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 对 Fenton 试剂均有稳定作用。而且掺杂 Mg^{2+} 对保持 Fenton 试剂的稳定性效果更好,这是由于 Mg^{2+} 更能有效降低 $\text{HOO}\cdot$ 的活度。

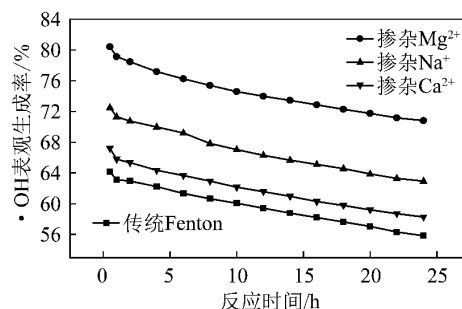


图2 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 对 Fenton 试剂稳定性的影响

Fig. 2 Effects of Mg^{2+} , Na^+ and Ca^{2+}

concentration on the stability of Fenton reagent

2.3 Mg^{2+} 浓度对 Fenton 试剂稳定性的影响

$c(\text{Mg}^{2+})$ 对 Fenton 试剂稳定性的影响如图 3 所示(反应条件: $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25^\circ\text{C}$), 反应一段时间后,不同 Mg^{2+} 浓度下的 Fenton 试剂产生的 $\cdot\text{OH}$ 均有所减少,这是由于 H_2O_2 稳定性差、无效分解造成的;当 $c(\text{Mg}^{2+}) < 0.5 \text{ mmol/L}$ 时, $\cdot\text{OH}$ 表观生成率随 $c(\text{Mg}^{2+})$ 的增大而增加,这是由于 Mg^{2+} 与 $\text{HOO}\cdot$ 相结合,减少 H_2O_2 分解,通过提高 H_2O_2 的稳定性进而保持 Fenton 试剂的稳定性;当 $c(\text{Mg}^{2+}) > 0.5 \text{ mmol/L}$ 时, $\cdot\text{OH}$ 表观生成率随着 $c(\text{Mg}^{2+})$ 的增大反而有所降低,由 Fenton 试剂中 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的过程可知,过量的 Mg^{2+} 也会与 $\cdot\text{OH}$ 结合,降低了 $\cdot\text{OH}$ 浓度,这又促进了 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解,降低 Fenton 试剂的稳定性。

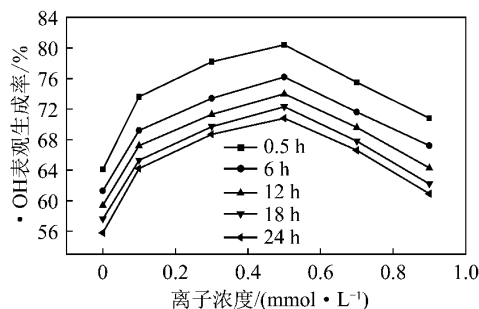


图3 $c(\text{Mg}^{2+})$ 对 Fenton 试剂稳定性的影响

Fig. 3 Effects of Mg^{2+} concentration on the stability of Fenton reagent

2.4 Mg^{2+} 浓度对瓦斯降解率的影响

$c(\text{Mg}^{2+})$ 对瓦斯降解率的影响如图 4 所示(反应

条件同图 1), 当 $c(\text{Mg}^{2+}) < 0.5 \text{ mmol/L}$ 时, 瓦斯降解率随 $c(\text{Mg}^{2+})$ 的增加而增加, 在 $c(\text{Mg}^{2+})$ 为 0.5 mmol/L 时瓦斯降解率最高可达 40%, 这是由于 $\text{HOO} \cdot$ 易与 Mg^{2+} 结合, 可减少 H_2O_2 消耗, 保持了 Fenton 试剂的稳定性进而提高了瓦斯降解率; 当 $c(\text{Mg}^{2+}) > 0.5 \text{ mmol/L}$ 时, 随着 $c(\text{Mg}^{2+})$ 的进一步增加, 瓦斯降解率又呈下降趋势。这是由于溶液中 Mg^{2+} 过量时, Mg^{2+} 又会与 $\cdot\text{OH}$ 结合, 从而降低溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度, 也使瓦斯降解率降低。掺杂 0.5 mmol/L Mg^{2+} 的 Fenton 试剂与传统 Fenton 试剂降解瓦斯的效果如图 5 所示 (反应条件: $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.5 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25^\circ\text{C}$), 添加适量 Mg^{2+} 对瓦斯降解率有明显的提高。

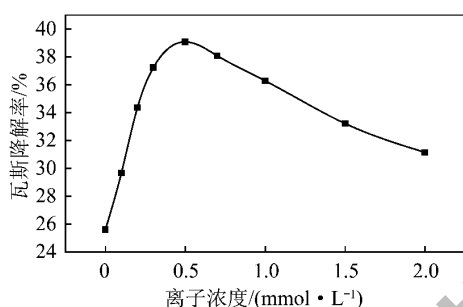


图 4 $c(\text{Mg}^{2+})$ 对瓦斯降解率的影响

Fig. 4 Effects of Mg^{2+} concentration on coal-mine gas removal efficiency

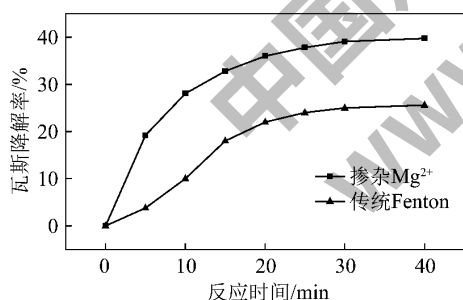


图 5 Mg^{2+} 对 Fenton 试剂氧化降解瓦斯效应的影响

Fig. 5 Effects of Mg^{2+} concentration on coal-mine gas degradation via Fenton reagent

3 量子化学理论验证

3.1 计算方法

密度泛函理论 (DFT) [19-21] 是 20 世纪 60 年代在 Thomas - Fermi 理论的基础上发展起来的量子理论的一种表述方式, 通过 Gaussian09 程序进行计算, 所有反应物、过渡态及产物的几何构型在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上进行优化获得并进行振动频率分析, 稳定点的所有的频率都是正值, 而过渡态有且仅有一个虚的振动频率。为了得到更可靠的相对能

量数值, 在优化的几何构型基础上利用 CCSD(T)/6-311G(d,p) 方法计算各驻点的高级单点能量, 并采用 B3LYP/6-311G(d,p) 零点振动能校正。

3.2 计算结果

反应物、过渡态和产物的能量见表 1, 其中 a_1 , a_2 , a_3 分别代表 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的过渡态; b_1 , b_2 , b_3 分别代表 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 与 $\text{HOO} \cdot$ 反应的过渡态。

表 1 在 CCSD(T)/6-311G(d,p) 和 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上计算的反应物、过渡态和产物的能量
Table 1 Energy of calculations reactant, transition and products states on the CCSD(T)/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311G(d,p) level kJ/mol

Species	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP
$\text{Mg}^{2+} + \cdot\text{OH}$	-7.22×10^5	-7.20×10^5
$\text{Na}^+ + \cdot\text{OH}$	-6.24×10^5	-6.22×10^5
$\text{Ca}^{2+} + \cdot\text{OH}$	-19.76×10^5	-19.73×10^5
$\text{Mg}^{2+} + \text{HOO} \cdot$	-9.19×10^5	-9.16×10^5
$\text{Na}^+ + \text{HOO} \cdot$	-8.22×10^5	-8.19×10^5
$\text{Ca}^{2+} + \text{HOO} \cdot$	-21.74×10^5	-21.70×10^5
a_1	-7.22×10^5	-7.20×10^5
a_2	-6.24×10^5	-6.22×10^5
a_3	-19.76×10^5	-19.73×10^5
b_1	-9.20×10^5	-9.17×10^5
b_2	-8.22×10^5	-8.19×10^5
b_3	-21.74×10^5	-21.70×10^5
$[\text{Mg}^{2+} \cdot \text{OH}]$	-7.22×10^5	-7.20×10^5
$[\text{Na}^+ \cdot \text{OH}]$	-6.25×10^5	-6.23×10^5
$[\text{Ca}^{2+} \cdot \text{OH}]$	-19.76×10^5	-19.73×10^5
$[\text{Mg}^{2+} \cdot \text{OOH}]$	-9.20×10^5	-9.17×10^5
$[\text{Na}^+ \cdot \text{OOH}]$	-8.22×10^5	-8.19×10^5
$[\text{Ca}^{2+} \cdot \text{OOH}]$	-21.74×10^5	-21.70×10^5

3.3 理论验证

从表 1 可知 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 分别与 $\cdot\text{OH}$, $\text{HOO} \cdot$ 反应的反应物、过渡态和产物的能量值, 它们的过渡态能量值均位于反应物和产物之间, 表明各反应均为无势垒反应。各反应的势能面如图 6 所示。对于无势垒反应, 能量差越大反应越易进行, 反应产物能量越低越稳定; 与 $\cdot\text{OH}$ 相比, 掺杂 Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} 均更易与 $\text{HOO} \cdot$ 反应; 与掺杂 Na^+ , Ca^{2+} 相比, $\text{HOO} \cdot$ 更易与 Mg^{2+} 反应, 与 Mg^{2+} 对 Fenton 试剂的稳定性影响和对瓦斯降解率的影响规律是一致的, 从理论上验证了掺杂离子降低 $\text{HOO} \cdot$ 的活度、提高 Fenton 试剂的稳定性和降解瓦斯效应。

4 结 论

(1) Mg^{2+} 可以有效保持 Fenton 试剂的稳定性,

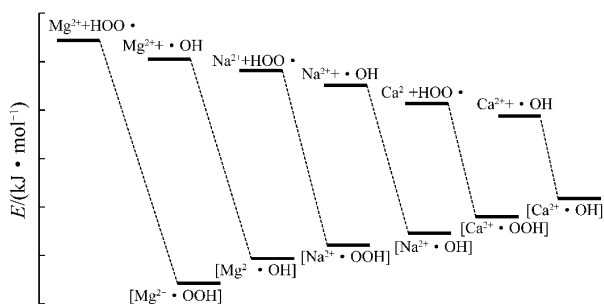


图6 在 CCSD(T)/6-311G(d,p) 和 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下各反应的势能面

Fig. 6 Potential energy surface of each reaction at CCSD(T)/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311G(d,p) level

提高 Fenton 试剂产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力; 当掺杂 $c(\text{Mg}^{2+})$ 为 0.5 mmol/L 时, 反应 0.5 h 后 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率最高可达 80.41%。

(2) 掺杂 $c(\text{Mg}^{2+})$ 为 0.5 mmol/L 时, 可将传统 Fenton 试剂瓦斯降解率从 25% 提高到 40%。

(3) 用量子化学验证了掺杂离子能提高 Fenton 试剂的稳定性和降解瓦斯效应, 其中掺杂 Mg^{2+} 效果最佳。

参考文献:

- [1] Fenton H J H, M A. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron [J]. J. Chem. Sol., Trans., 1894, 65: 899-910.
- [2] Prousek J. Fenton reaction after a century [J]. Chem. Listy, 1995, 89(11): 11-21.
- [3] 许永, 邵立南, 杨晓松. Fenton 法处理实验室有机废水的试验研究 [J]. 矿冶, 2010, 19(2): 88-90.
Xu Yong, Shao Linan, Yang Xiaosong. Experimental study of laboratory organic wastewater treatment by Fenton technology [J]. Mining & Metallurgy, 2010, 19(2): 88-90.
- [4] 田森林, 莫虹, 蒋蕾, 等. Fenton 试剂液相催化氧化法净化含 H_2S 气体 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(11): 1052-1056.
Tian Senlin, Mo Hong, Jiang Lei, et al. Purification of H_2S -containing gas stream by aqueous oxidation with Fenton agent [J]. China Environmental Science, 2008, 28(11): 1052-1056.
- [5] 莫虹, 田森林, 蒋蕾, 等. Fenton 试剂液相催化氧化法净化甲苯气体 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(5): 116-119.
Mo Hong, Tian Senlin, Jiang Lei, et al. Purification of toluene-containing gas stream by aqueous oxidation with Fenton agent [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(5): 116-119.
- [6] 陈学政, 李辉, 王羽. 油田含油污水 Fenton 氧化处理方法的研究 [J]. 环境保护科学, 2010, 36(4): 30-32.
Chen Xuezheng, Li Hui, Wang Yu. Study on oily sewage treatment by Fenton oxidation [J]. Environmental Protection Science, 2010, 36(4): 30-32.
- [7] 魏建平, 王政锦, 戴俊. Fenton 试剂氧化降解瓦斯试验研究 [J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2013, 32(1): 1-5.
Wei Jianping, Wang Zhengjin, Dai Jun. Experimental study of coal-mine gas degradation using Fenton oxidative reaction system [J]. Editorial Board of Journal of HPU (National Science), 2013, 32(1): 1-5.
- [8] 魏建平, 戴俊, 王政锦, 等. Fenton 试剂氧化降解甲烷的动力学规律 [J]. 煤炭学报, 2013, 38(9): 1597-1603.
Wei Jianping, Dai Jun, Wang Zhengjin, et al. Research on kinetic law of methane degradation with Fenton reagent [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(9): 1597-1603.
- [9] 魏建平, 王政锦, 戴俊. Fenton 试剂氧化降解瓦斯的反应动力学 [J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(5): 741-746.
Wei Jianping, Wang Zhengjin, Dai Jun. Kinetics of methane degradation with Fenton reagent [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, 42(5): 741-746.
- [10] Walling C. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution [J]. Int. J. Chem. Kim., 1974, 6(4): 507-516.
- [11] Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of H_2O_2 by iron salts [J]. Proc. R. Soc. Series A, 1934, 147: 332-340.
- [12] Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and Photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(8): 2399-2406.
- [13] Zepp R G. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron(II) with hydrogen peroxide: The Photo-Fenton Reaction [J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(3): 313-319.
- [14] Kang C, Sobkowiak A, Sawyer D T. Iron(II)-induced generation of hydrogen peroxide from dioxygen: Induction of Fenton chemistry and ketonization of hydrocarbons [J]. Inorg. Chem., 1994, 33(1): 79-82.
- [15] Bossmann S H, Oliveros E, Göb Sabine, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction [J]. J. Phys. Chem. A, 1998, 102(28): 5542-5550.
- [16] 何子乐. 有机化学中的硬软酸碱原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1-8.
- [17] 张永敏. 物理有机化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2001: 78-82.
- [18] 祝红兵, 周淑晶. H_2O_2 的分解过程影响因素及其稳定剂 [J]. 佳木斯大学学报, 2000, 18(4): 385-388.
Zhu Hongbing, Zhou Shujing. Decomposition process, influence factors and stabilizer of H_2O_2 [J]. Journal of Jiamusi University, 2000, 18(4): 385-388.
- [19] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3): B864-B871.
- [20] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4): A1133-A1138.