

# 芬顿系统及其废水处理应用研究进展

蔡鑫<sup>1</sup> 王俊<sup>2</sup>

1. 盐城市大丰生态环境局, 中国·江苏 盐城 224100
2. 江苏南大华兴环保科技股份有限公司, 中国·江苏 盐城 224100

**摘要:** 芬顿技术因具有产生强氧化性羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的能力, 被广泛用于难降解工业废水的深度处理。论文综述了芬顿体系的基本原理及反应机制, 包括羟基自由基的生成机理及影响因素; 详细探讨了芬顿技术的改进形式, 如光芬顿、电芬顿、超声芬顿及纳米催化芬顿等, 并分别介绍了在印染废水、制药废水及电镀废水中的典型应用实例。此外, 论文深入分析了芬顿技术实际应用中存在的主要问题, 如铁泥产量大、pH 适用范围窄及运行成本高等; 最后提出芬顿体系最新研究进展与未来发展趋势, 包括新型催化剂开发、多工艺耦合以及反应器优化设计等方面, 以期作为芬顿技术的工程化推广提供参考。

**关键词:** 芬顿反应; 废水处理; 高级氧化; 光芬顿; 电芬顿

## Research Progress on Fenton Systems and Their Application in Wastewater Treatment

Xin Cai<sup>1</sup> Jun Wang<sup>2</sup>

1. Dafeng Ecological Environment Bureau of Yancheng City, Yancheng, Jiangsu, 224100, China
2. Jiangsu Nanda Huaxing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yancheng, Jiangsu, 224100, China

**Abstract:** Fenton technology has been extensively applied in refractory industrial wastewater treatment due to its capability to generate highly reactive hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ). This review systematically summarizes the fundamental principles and reaction mechanisms of Fenton systems, emphasizing the generation of hydroxyl radicals and influencing factors. Various modified Fenton processes, including photo-Fenton, electro-Fenton, sono-Fenton, and nano-catalytic Fenton systems, are elaborated. The applications of these processes in typical wastewater treatment such as textile dyeing, pharmaceutical production, and electroplating wastewater are illustrated. Moreover, critical challenges like high iron sludge production, limited pH range, and elevated operational costs encountered in practical applications are thoroughly analyzed. Recent advancements and future trends, including novel catalyst development, multi-process integration, and optimized reactor designs, are finally discussed, providing insights for future engineering applications.

**Keywords:** Fenton reaction; wastewater treatment; advanced oxidation; photo-Fenton; electro-Fenton

## 0 前言

工业废水中常含有难生物降解的有机污染物, 传统处理工艺往往难以达标排放, 严重威胁水环境安全<sup>[1]</sup>。芬顿氧化法作为一种经典的高级氧化技术 (AOP), 通过产生强氧化性的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 实现有机物的高效降解, 具有设备简单、操作方便、成本较低等优点, 在难降解工业废水治理中展现出广阔应用前景<sup>[2]</sup>。近年来, 针对芬顿体系反应效率和适用性的局限, 众多改进工艺和催化剂被提出, 并在印染、制药、电镀等典型工业废水处理中得到应用<sup>[3]</sup>。论文综述芬顿体系的基本原理与机理、芬顿试剂改进形式、典型行业应用实例、实际应用挑战以及最新研究进展与发展趋势, 期望为芬顿技术更高效可持续的工业应用提供参考。

## 1 芬顿反应的原理与影响因素

### 1.1 基本原理

芬顿试剂由亚铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 和过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 组成。

在酸性条件下 (经典芬顿适宜  $\text{pH}\approx 3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成具有极强氧化能力的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ), 后者可非选择性地氧化降解水中的有机污染物, 将其最终矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。这一过程中  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 同时生成的  $\text{Fe}^{3+}$  还可与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应生成次氧化物等活性种并再生  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而形成链式自由基反应循环。除氧化作用外, 芬顿反应生成的  $\text{Fe}^{3+}$  会水解形成絮状氢氧化铁 (“铁泥”), 对部分有机物和胶质起到混凝吸附作用, 有利于污染物去除。总体而言, 芬顿氧化结合了氧化和混凝双重作用, 可高效去除废水中难降解有机物<sup>[4]</sup>。

### 1.2 反应条件影响因素

芬顿体系的处理效果受到多种因素影响, 其中 pH 值最为关键。反应一般需在酸性条件下进行, pH 过高或过低都会降低  $\cdot\text{OH}$  产率。当  $\text{pH} < 3$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  主要以游离态存在, 有利于  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解; 但 pH 过低时  $\cdot\text{OH}$  会被过量  $\text{H}^+$  消耗。随着 pH 升高至中性,  $\text{Fe}^{3+}$  易生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀 (铁泥),

活性铁离子浓度骤减,导致 $\cdot\text{OH}$ 产率和氧化速率大幅下降。通常均相芬顿在 $\text{pH}\approx 3$ 时反应速率最快。此外,过氧化氢投加量和 $\text{Fe}^{2+}$ 剂量需优化匹配: $\text{H}_2\text{O}_2$ 不足则 $\cdot\text{OH}$ 产生量不够,过量则剩余 $\text{H}_2\text{O}_2$ 会自我分解或与 $\cdot\text{OH}$ 副反应,既浪费药剂又可能生成 $\cdot\text{HO}_2$ 等次级氧化剂降低效率。一般控制 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比在合适范围以充分利用氧化剂。温度升高可加快芬顿反应但过高温度会促使 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解失效,通常室温至 $40^\circ\text{C}$ 有利于反应进行。污染物初始浓度过高会消耗大量 $\cdot\text{OH}$ ,需要提高药剂投加量和延长反应时间。水中共存离子也有影响,如 $\text{Cl}^-$ 可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氯自由基,可能降低对有机物的直接氧化效率。此外,均相芬顿通常需要在反应后加入碱中和并沉淀分离铁泥,使 $\text{pH}$ 升至中性以达标排放,这增加了处理步骤。综上,传统芬顿工艺对反应条件较敏感,需要优化控制 $\text{pH}$ 、药剂比、反应时间等参数,方能发挥最佳处理效果<sup>[5]</sup>。

## 2 芬顿试剂的改进形式及技术演进

针对经典芬顿法存在的 $\text{pH}$ 适用范围窄、铁泥产生量大、试剂耗量高等问题,研究者发展出多种改进的芬顿工艺形式,包括光芬顿、电芬顿、超声芬顿以及各种纳米催化芬顿等。这些类芬顿技术通过引入光能、电能或新型催化剂等手段,提高 $\cdot\text{OH}$ 产率和利用效率,拓宽适用条件,从而进一步提升污染物去除性能。

### 2.1 光芬顿

光芬顿法是在芬顿试剂体系中引入紫外或可见光辐射,以加速 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 的过程,促进芬顿循环。 $\text{Fe}^{2+}$ 的快速再生显著提高 $\cdot\text{OH}$ 的持续产生速率,可有效弥补经典芬顿中 $\text{Fe}^{2+}$ 缓慢再生的不足。同时,光照还能直接激发某些过渡金属一过氧化物络合物产生 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种,进一步强化氧化能力。与传统芬顿相比,光芬顿具有多方面优势:①降解效率更高:光照抑制了反应中铁泥的持续积累,减少了沉淀物对反应的阻碍。②药剂消耗更低:因为 $\text{Fe}^{3+}$ 在光作用下循环为 $\text{Fe}^{2+}$ ,降低了额外铁盐和过氧化氢的投加量,运行成本随之下降。③铁泥产生量可忽略:光助 $\text{Fe}^{3+}$ 持续以溶解态循环,避免了大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 副产物的形成,减轻了污泥处理负担。正因这些优点,光芬顿法被广泛用于强化降解难降解有机物。在抗生素废水等领域,引入光能的芬顿体系表现出优异效果。例如,有研究在中性条件下采用EDDS络合剂改良的光芬顿法,同时去除了废水中的抗生素抗菌、抗性基因及微塑料等污染物。另有试验以针铁矿( $\alpha\text{-FeOOH}$ )为光芬顿催化剂,在UV照射和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 存在下60分钟内实现磺胺嘧啶(SDZ,  $12\text{ mg L}^{-1}$ )的100%降解,总有机碳矿化率超过80%。由此可见,光芬顿通过利用光能增强了 $\cdot\text{OH}$ 的产率,不仅大幅提升了处理效率,也减少了传统芬顿带来的二次污染,符合绿色可持续发展理念<sup>[6]</sup>。

### 2.2 电芬顿

电芬顿技术将电化学过程与芬顿反应相结合,在电解

池中原位连续产生芬顿试剂。其基本原理为:电解时阳极(通常为铁或石墨电极)溶出 $\text{Fe}^{2+}$ ,阴极在通气条件下通过氧还原反应生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,二者即时反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。无需外加双氧水是电芬顿的一大特点,依靠电流即可源源不断地产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,降低了化学药剂的储存和使用风险。同时,通过调节电流密度可以控制 $\text{Fe}^{2+}$ 释放和 $\cdot\text{OH}$ 生成速率,操作灵活安全。相比传统芬顿,电芬顿试剂消耗更低,且可在一定程度上避免过量 $\text{H}_2\text{O}_2$ 带来的副反应,提高利用率。在深度处理印染、制药等生化尾水方面,电芬顿显示出独特优势。例如,某纺织印染厂在生化处理后加装电芬顿工艺对尾水进一步处理,进水COD约 $150\sim 200\text{ mg L}^{-1}$ 、色度约300倍,经电芬顿反应后出水COD稳定降至 $40\text{ mg L}^{-1}$ 以下,色度几乎完全去除,达到一级排放标准。该系统运行可靠,药剂费用显著降低,体现出良好的经济和环境效益。可见电芬顿能够高效去除难降解有机物和色度,在工业废水深度处理中具有应用潜力。同时需关注的是,电芬顿的优化需综合考虑电流密度、 $\text{pH}$ 、反应时间、电极材料等参数,以防止电极钝化、控制适宜的自由基生成速率<sup>[7]</sup>。

### 2.3 超声芬顿

超声波与芬顿氧化的结合被称为超声芬顿或声助芬顿法。高频超声空化效应在液体中产生瞬时高温高压的微小气泡爆裂,能直接形成 $\cdot\text{OH}$ 等自由基,并强化传质过程。超声空化一方面可扰动固液界面,促进 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与催化剂的接触,提高 $\cdot\text{OH}$ 生成速率;另一方面,空化产生的自由基和强湍流可破坏大分子有机物的结构,提高其对芬顿氧化的易化程度。研究表明,将超声波引入芬顿体系能显著提升难降解有机物的去除效率,其协同增效作用源于传质强化、氧化剂活化及催化剂表面再生等多重机制。例如,对于结构复杂的染料和炸药废水,超声-芬顿法显著缩短了处理时间并提高COD去除率。超声芬顿尤其适用于污水深度处理阶段,通过耦合超声场可大幅提高传统芬顿法对残留污染物的降解速率。不过需要考虑能耗和设备因素,优化超声频率与声强以平衡处理效果与能耗成本<sup>[8]</sup>。

### 2.4 纳米催化 / 类芬顿

为克服均相芬顿催化剂不可回收且产生铁泥的问题,近年来开发了多种固体类芬顿催化剂,包括纳米尺度的金属单质、氧化物、硫化物以及负载型复合材料等<sup>[9]</sup>。这些纳米/多相催化剂能在水中替代 $\text{Fe}^{2+}$ 发挥芬顿或芬顿类似作用,其特点是可循环使用、 $\text{pH}$ 适用范围更宽且基本不产生铁泥。例如,零价铁( $\text{nZVI}$ )、磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子、铁矿石粉体等均可活化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 或过硫酸盐生成 $\cdot\text{OH}$ 及硫酸根自由基,从而降解有机物。异相芬顿体系避免了均相 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 流失,其催化剂易于固液分离回收,大大减少了二次污泥的产生。此外许多纳米材料在中性甚至弱碱条件下仍具有催化活性,打破了传统芬顿需强酸条件的限制。随着材料科学的发展,新型纳米催化剂层出不穷:例如铁基双金属氧化物(如 $\text{Cu-Fe}$ 、 $\text{Co-Fe}$ 氧化物)利用双金属协同作用加快 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循

环,提高 $\cdot\text{OH}$ 生成速率;钙钛矿型复合氧化物和铁基 MOF (金属有机框架)等特殊结构材料拥有高比表面积和丰富活性位,可赋予芬顿催化更高效的电子传递和过氧化氢活化能力。又如,碳材料修饰在类芬顿中应用广泛:石墨烯氧化物表面官能团能影响催化反应路径, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的掺杂改性可扩展光芬顿对可见光的响应范围,而碳纳米管的限域效应有助于提升降解反应动力学。近年来甚至出现了单原子催化剂用于芬顿反应的报道,将分散的 Fe 单原子锚定在氮掺杂碳等载体上,显著提高了催化活性和原子利用率。总之,纳米催化芬顿体系是传统芬顿的重要改进方向,通过设计高效、可回收的固体催化剂,实现了更低成本、更少污泥、副产的有机污染物高级氧化,为芬顿技术的工业应用提供了新思路。

### 3 芬顿法在典型工业废水处理中的应用

芬顿及其改进工艺已经在许多工业废水处理中得到研究和应用,尤以印染废水、制药废水和电镀废水等难降解有机废水领域最为典型。以下分别举例介绍芬顿体系在这些行业废水处理中的应用效果、工艺流程和运行参数。

#### 3.1 印染废水

纺织印染废水成分复杂、色度高且含有难降解有机染料,是工业废水治理的难点之一。传统生化法往往难以去除其深色和高 COD,必须辅以高级氧化等深度处理技术。芬顿氧化法因其对染料分子高效的破坏脱色能力被广泛用于印染废水的预处理和深度处理。芬顿产生的 $\cdot\text{OH}$ 可攻击偶氮染料的发色基团,使复杂有机物断链,快速降低色度和部分 COD<sup>[10]</sup>。实际工程中,芬顿工艺常与生化处理串联:例如,印染废水经厌氧-好氧生化后,出水 COD 往往仍偏高且带色,这时投加芬顿试剂进行深度氧化,可将残余难降解物质矿化并去除色度。处理效果方面,许多研究报道芬顿法对印染废水色度去除率可达 90% 以上,对 COD 的去除可达 50%~80% 不等,具体取决于染料种类和初始污染负荷。为了降低药剂成本和污泥量,工程上也尝试用电芬顿替代传统芬顿。前述某纺织企业深度处理实例中,电芬顿单元在生化出水 COD 为 150~200 mg L<sup>-1</sup> 的情况下,将出水 COD 降至 < 40 mg L<sup>-1</sup>,色度近乎全脱,实现了达标排放。其运行条件为 pH 约 ≈3,电流密度适当控制在数小时内完成。经过芬顿深度处理,印染废水中顽固染料和助剂等得到有效降解,出水可满足严格的纺织行业排放标准。需要注意印染废水往往含盐量高(如 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等),高离子强度可能对芬顿反应有所干扰,应在设计时考虑投加量和反应停留时间。此外,芬顿处理会生成含铁污泥,可通过加石灰沉淀或微滤膜截留等方式分离后进一步处置或资源化利用。

#### 3.2 制药废水

制药行业废水有机污染物种类繁多,常含有抗生素、激素、中间体等高毒性难降解物质,且 COD 浓度高、生物毒性强,给常规生化处理带来挑战。芬顿氧化由于能够非选

择性地强力氧化有机分子,被广泛用于制药废水的预处理提高可生化性,或作为生化后的深度净化单元。对于抗生素废水这类典型制药废水,芬顿及光芬顿法尤为有效:研究发现光芬顿可快速破坏抗生素分子结构,显著降低抗生素活性和毒性。例如,在含多种抗生素残留的废水中,引入 Fe(III)-EDDS 络合催化的光芬顿,30 分钟内即可同步去除抗性细菌、抗性基因和微塑料等污染物。又如应用针铁矿等固体光芬顿催化剂,在接近中性 pH 下亦实现了抗生素如磺胺类药物的高效降解及矿化。这些实验结果证明芬顿技术能够大幅提高制药废水的可生化性,使后续生物处理更加彻底。此外,芬顿法在制药废水工程中已有成功实践:某制药园区污水处理厂采用“水解酸化+生化+A/O+芬顿氧化”组合工艺处理高浓度有机废水。芬顿作为最后的高级氧化单元,将生化出水 COD 从约 73 mg L<sup>-1</sup> 降至 33 mg L<sup>-1</sup>,总磷从 0.47 mg L<sup>-1</sup> 降至 0.03 mg L<sup>-1</sup>,并去除了大部分残留毒性有机物,出水稳定达到当地一级排放标准。在该中试系统中,引入了磁场强化和混凝联用等改良措施,提高芬顿处理效率的同时削减了药剂消耗,深度处理药剂成本约为 ¥0.51/m<sup>3</sup>。可见,通过工艺优化,芬顿法完全有能力将制药废水中难降解污染物降至达标范围。当前制药废水芬顿应用的关注点还包括:如何防止某些含氯有机物芬顿氧化时生成持久性副产物(如氯代物),以及反应过程中挥发性有机物的逸出控制等<sup>[11]</sup>。这些问题可通过联合生物滤池、活性炭吸附等措施加以解决,保证出水水质安全。

#### 3.3 电镀废水

电镀等表面处理行业排水中重金属污染突出,尤其镍、镀铜工艺会产生含络合剂的重金属废水(如 Ni-EDTA 络合物),传统化学沉淀难以有效去除。这类废水通常需要“氧化破络+沉淀”的处理模式。芬顿氧化是常用的破络手段之一,其强氧化性可以破坏金属-有机配体的键合,使重金属离子从稳定络合物中释放,转化为游离态后再投加碱沉淀去除。例如,对于典型的镍-EDTA 络合废水,研究构建了一种配体-金属电子转移强化的类芬顿体系(LFGR)。在近中性条件下,该体系对 Ni-EDTA 实现了高效破络,镍离子得以游离并去除,处理成本约 ¥4.21/t,技术经济性良好。这一结果表明,通过优化催化剂和引入助剂,芬顿法甚至可在接近中性的环境中处理电镀络合废水,避免了大量投酸调节 pH。实际工程中,针对含氰电镀废液,也可采用芬顿或光芬顿法将 CN<sup>-</sup> 氧化为无毒物质,再结合生化或吸附工艺去除降解产物。需要注意电镀废水中常含高浓度的 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等盐分,可能消耗一部分 $\cdot\text{OH}$ 或对反应产生离子强度效应,因此芬顿处理重金属废水时通常在酸性条件下进行且药剂投加量相对较高。为减少试剂用量,新工艺尝试电芬顿-电凝聚联用处理电镀废水,即电化学原位产生芬顿试剂并同时电解絮凝去除重金属,可进一步提高处理效率。总体而言,芬顿法在电镀废水处理中主要作为破络氧化单元,使复杂重

金属络合物转化为可沉淀形态,再辅以后续单元实现重金属达标去除<sup>[12]</sup>。

## 4 芬顿工艺实际应用面临的挑战

尽管芬顿氧化技术有很强的降解能力,但在大规模工程应用中也存在一些亟待解决的问题和挑战。

### 4.1 铁泥产量大

均相芬顿需投加大量  $\text{Fe}^{2+}$  催化剂,反应后  $\text{Fe}^{3+}$  水解形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀(俗称“芬顿铁泥”)。这些铁泥属于含铁的危险固废,若不加处理直接排放会造成二次污染。实际工程须增设沉淀或过滤步骤分离铁泥并进行安全处置,无形中提高了运行成本。如何减少铁泥生成或资源化利用铁泥是芬顿技术需要克服的难题之一。

### 4.2 pH 调节困难

经典芬顿要求在酸性( $\text{pH}\approx 3$ )条件下运行,工业废水通常需大量投加酸将  $\text{pH}$  调低,反应结束后又须加碱中和至中性方可排放。频繁的大剂量酸碱投加不仅增加药剂费用,还可能引入高盐度,影响后续处理单元。 $\text{pH}$  适用范围窄限制了芬顿法直接用于中性或碱性废水,增加了工艺复杂性。

### 4.3 氧化剂利用率低

芬顿过程中部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  并未用于产生  $\cdot\text{OH}$ ,而是发生自分解或与副产自由基反应,无效分解为  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。典型  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率可能不到 50%,需投加过量才能确保有机物降解完全。这导致药剂消耗量大,不仅浪费经济成本,也可能在出水中残留过氧化氢需进一步去除。

### 4.4 运行成本较高

受上述因素影响,芬顿法处理难降解废水的单位成本相对偏高。大量  $\text{H}_2\text{O}_2$  和铁盐的投加、酸碱调节及铁泥处置等环节都会增加费用。据报道,处理某些高难度工业废水时芬顿工段的药剂费用可占总成本的 50% 以上。如何在保证处理效果的前提下削减药剂用量、循环利用催化剂,是提高芬顿工艺经济可行性的关键。

### 4.5 其他问题

芬顿反应受废水水质影响较大,水中高浓度的阴离子(如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )会竞争消耗  $\cdot\text{OH}$ ,使效率降低;部分有机物芬顿降解不完全可能生成毒性更强的中间产物,需要优化反应条件或联用其他技术防止副产物累积。另外,对于某些含高浓度有机溶剂或油类的废水,芬顿反应激烈放热,需注意反应温度控制以免发生安全隐患。

综上,铁泥处理、 $\text{pH}$  控制、药剂成本和副产物管理是当前芬顿法工业应用中面临的主要挑战。这些问题促使研究人员不断改进和创新芬顿技术,以提高其实用性。

## 5 最新研究进展与发展趋势

针对上述挑战,近年来国内外在芬顿体系的改良和创新方面开展了大量研究,主要集中在新型高效催化剂开发、芬顿与其他技术的耦合以及反应器与工艺流程优化等方向,

推动芬顿技术向更高效、更环境友好的方向发展。

### 5.1 新型催化剂的开发

开发廉价高效且可回收的芬顿催化剂是研究热点之一。当前研究从金属种类和结构设计两方面拓展芬顿催化剂:一方面,除铁基以外的过渡金属(如  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  等)及其配合物被证明也可激活  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$ 。引入  $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$  等金属可在中性条件下发挥类芬顿活性,使体系的  $\text{pH}$  适应性更广。另一方面,各类负载型和纳米结构催化剂层出不穷,如负载  $\text{Fe}$  的分子筛、碳材料、纳米铁/零价铁、铁碳微电解材料等。多金属复合氧化物由于存在晶格缺陷和多金属协同效应,在氧化还原反应中传递电子与氧更优异,比表面积大、稳定性好,被认为是很有前景的类芬顿催化剂。此外,单原子催化剂(SACs)的兴起为芬顿反应提供了新思路:通过在载体上锚定分散的金属单原子,可最大化活性位点利用率并调控周边配位环境提升催化性能。例如,将  $\text{Fe}$  单原子锚定于  $\text{N}$  掺杂碳载体上,可在中性水中稳定存在并催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生活性氧,实现高效降解而几乎不产生铁泥。这些新型催化剂的共同目标是在降低成本、提高活性、拓宽  $\text{pH}$  范围和增强可回收性方面取得突破<sup>[13]</sup>。未来,材料设计将更加注重结构-性能关系,通过调控纳米颗粒尺寸、形貌和表面官能团,以及利用掺杂、缺陷工程等手段,提高芬顿催化的选择性和耐久性。

### 5.2 芬顿耦合技术

将芬顿氧化与其他处理工艺结合,是目前提升处理效果和克服副作用的有效策略之一。首先,芬顿-生物法耦合在难降解废水处理中应用广泛:芬顿作为预处理可大幅降低有机物的毒性并提高  $\text{B/C}$  比,随后生物法经济地去除剩余有机物,实现深度矿化。这种 AOP 预处理+生化的组合在制药、石化等行业已成功应用,使总体成本和污泥产生量下降。其次,芬顿与膜技术结合形成的催化湿膜反应器也受到关注。在该体系中,将芬顿催化剂(如过渡金属氧化物、金属有机骨架等)负载于超滤/纳滤膜上,利用膜截留特性实现催化剂与废水的高效接触和分离。有研究制备了  $\text{PVDF}@ \text{CuFe}_2\text{O}_4$  光芬顿催化膜,用于抗生素废水处理,不仅有效去除了有机污染物,还防止了膜污染,体现出光芬顿-膜集成技术的优势。最后,将芬顿与其他高级氧化过程联用亦是趋势,如光-电-芬顿的协同:光照和电流共同作用,可以在较温和条件下提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率和  $\text{Fe}^{2+}$  循环速率,显著增强  $\cdot\text{OH}$  生成。还有芬顿-臭氧、芬顿-超声等组合,通过同时施加不同氧化能力的过程,达到优势互补、协同降解的效果。例如,臭氧氧化生成的过氧中间体可被  $\text{Fe}^{2+}$  活化,超声空化产生的自由基可进一步推动芬顿反应进行。活性炭/树脂吸附+芬顿再生也是工程上实用的组合工艺:先用吸附去除废水中大部分有机物,再用芬顿氧化再生吸附剂表面,这样吸附与氧化循环交替,既延长了吸附剂寿命又降低了芬顿投药量<sup>[14]</sup>。总的来说,耦合技术通过多过程协同,既提高了

难降解污染物的去除效率,又摊薄了单一芬顿的药剂耗量和二次污染,是未来复杂废水处理中值得重视的发展方向。

### 5.3 反应器与工艺优化

为进一步提高芬顿体系的反应效率并减轻副产物问题,研究者在反应器设计和工艺流程上也做了大量探索。其中之一是流化床芬顿反应器的开发。传统间歇投加芬顿试剂会瞬时产生高浓度 $\cdot\text{OH}$ 且局部反应激烈,而流化床技术将芬顿试剂负载在流化载体上,废水连续流经床层,在动态平衡中缓释产生 $\cdot\text{OH}$ 。这样的设计显著减少了铁泥生成,因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 大部分沉积结晶在载体表面而非悬浮于水。同时,流化床强化了对流传质,使氧化更均匀高效。有研究表明流化床芬顿相比常规搅拌反应器 COD 去除率提高且污泥量降低约 30% 以上。另一值得关注的是三维电芬顿技术,也称粒子电极电芬顿。该技术在阴阳两极间加入导电粒子作为第三电极,形成“三维电解场”,粒子电极既提供附加反应表面又能电化学产生活性物种,能够同步实现电芬顿氧化和电絮凝。三维电芬顿已用于抗生素废水、垃圾渗滤液等处理研究,表现出比传统电芬顿更快的污染物降解和重金属去除能力。此外,智能控制与过程集成也逐渐融入芬顿工艺的研发。例如,引入在线传感和自动控制系统实时调节 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加、pH 和电流等参数,实现最佳反应条件的维持,既提高效率又避免药剂浪费。又如模块化芬顿装置的设计,使中小规模企业可以根据需要灵活组合光芬顿、电芬顿等模块,以针对特定废水组成调整工艺。在实际应用层面,一些新的工程策略也开始实践:例如将芬顿氧化单元前移至预处理以减少主处理负荷,或者在生化出水设置芬顿池作为应急强化处理以应对水质波动。这些工艺优化思路都体现出芬顿技术向更高效、稳定、易用方向的发展趋势<sup>[15]</sup>。

### 5.4 其他新进展

除了上述方面,芬顿领域的最新研究还包括:铁泥资源化利用,如通过将芬顿污泥中的 Fe 回收制备磁性材料或絮凝剂再利用;过氧化物替代物研究,用过一硫酸盐(PMS)等替代 $\text{H}_2\text{O}_2$ 以产生活性硫酸根自由基,拓展了芬顿类 AOP 的种类;污染物降解机制深入解析,借助先进表征和理论计算识别中间产物和自由基路径,从而定制更有针对性的芬顿工艺。这些研究都在丰富和完善芬顿氧化技术的科学基础,促进其实用化<sup>[16]</sup>。

## 6 结语

芬顿体系及其改进技术在难降解有机废水处理中具有重要地位和应用价值。其强氧化能力可有效破解众多顽固污染物,为各类工业废水达标处理提供了有力手段。从经典均相芬顿到光芬顿、电芬顿、超声芬顿以及各种异相类芬顿催化,新技术的不断涌现大大拓宽了芬顿法的适用范围,在提升污染物去除效率、降低药剂消耗、减少二次污染等方面取

得了显著进展。尤其是近五年来,新型纳米催化剂、耦合工艺和创新反应器的研究为芬顿技术的可持续应用注入了新的活力。展望未来,要实现芬顿法的大规模推广应用,还需进一步解决催化剂稳定循环利用、铁泥无害化处置以及降低运行成本等问题。这有赖于化学、材料、环境等多学科的交叉创新。例如,开发高选择性催化体系减少副产物、生物兼容的芬顿过程以衔接生化单元,以及引入可再生能源(如太阳能)驱动芬顿反应以降低能耗等。可以预见,随着研究的深入和工程经验的积累,芬顿及其衍生技术将在工业废水深度处理和难降解污染物控制领域发挥更加不可或缺的作用,为水环境保护和污染治理提供持续动力。

### 参考文献:

- [1] 彭栓,刘永,毛国柱,等.中国污水处理行业温室气体减排关键问题及对策[J].环境科学,2025,46(1):129-139.
- [2] 范冬琪,魏健,宋永会,等.Fered-Fenton法处理石化废水反渗透浓水[J].环境工程学报,2015,9(6):2653-2659.
- [3] 王亚韡,张秋瑞,于南洋,等.新污染物[J].化学进展,2024,36(11):1607-1784.
- [4] 徐龙圣,刘学强,史喜文.芬顿试剂在废水处理应用中的研究[J].化学工程与装备,2025(4):38-40.
- [5] 沈忱,刘洋,李中滋,等.城市污水处理系统中微/纳塑料去除技术的研究进展[J].环境工程,2023,41(S2):38-43+48.
- [6] 王亮亮,吕丽荣,张晨航,等.吸收-高级氧化法处理挥发性有机物研究进展[J].化工环保,2023,43(4):434-439.
- [7] 卢金锁,马新婷,姜昊,等.溶液吸收-电芬顿工艺对空气中颗粒物和 $\text{H}_2\text{S}$ 的去除性能与降解机理[J].环境工程,2024,42(12):155-165.
- [8] 谢彬彬,高峰,胡庆,等.超声联合高级氧化工艺降解废水中聚乙烯醇的探讨[J].净水技术,2023,42(5):13-20+185.
- [9] 王向如,吴丽萍,黄国鲜,等.Fenton法处理垃圾渗滤液研究进展[J].环境工程技术学报,2021,11(5):942-950.
- [10] 张薇薇,姚锐,陈璐,等.高级氧化技术处理染料废水的研究进展[J].水污染及处理,2018,6(4):159-164.
- [11] 孙光溪,田哲,丁然,等.典型行业高浓度难降解工业废水深度处理技术研究进展[J].环境工程,2021,39(11):16-27+134.
- [12] 杨帆,肖远淑,井一凡,等.电芬顿法耦合技术处理废水的研究进展[J].应用化工,2024,53(8):1937-1942.
- [13] 郝秋凤,叶金胜.Fenton催化氧化降解有机废水技术综述[J].化学工程与技术,2020,10(5):367-375.
- [14] 高若普,李美青,梁一凡,等.水能源的研究现状与芬顿氧化法治污的应用[J].可持续能源,2023,13(5):59-67.
- [15] 杨治国,方智煌,钱媛媛,等.工业水处理中的流化床Fenton工艺技术进展[J].净水技术,2024,43(2):39-50+167.
- [16] 贾丽达,张庆瑞.异相Fenton催化水污染控制[J].化学进展,2020,32(7):978-988.