

胡春, 曲久辉, 刘会娟, 等. 2009 水固液微界面氧化还原反应过程与污染物控制研究 [J]. 环境科学学报, 29(1): 28-33

Hu C, Qu J H, Liu H J, et al. 2009 Process of redox reaction and contaminants control on microinterface at water/solid [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(1): 28-33

水固液微界面氧化还原反应过程与污染物控制研究

胡春*, 曲久辉, 刘会娟, 强志民

中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2008-10-09 录用日期: 2008-11-05

摘要: 本文介绍了 3 个反应体系, 包括铁锰复合氧化物氧化吸附除砷体系、铁氧化物包覆零价铁光芬顿催化和负载型多价态锰氧化物臭氧催化体系, 通过固液微界面不同的氧化还原反应, 实现了对水中砷和难降解有机污染物的高效去除。重点介绍了不同氧化还原反应对污染物转移转化的作用机制, 说明了水体中固液微界面氧化还原反应, 对污染物的转移转化起着重要作用。

关键词: 固液微界面; 氧化还原反应; 水污染控制

文章编号: 0253-2468(2009)01-28-06 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Process of redox reaction and contaminants control on microinterface at water/solid

HU Chun*, QU Juhui, LIU Huijuan, QIANG Zhimin

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences Beijing 100085

Received 9 October 2008 accepted 5 November 2008

Abstract Arsenic and refractory organic compounds were highly effectively removed respectively through the different redox reactions on micro-interface at water/solid in three systems which included FeMn binary oxide adsorbent for removal of arsenic, photo-Fenton of Iron oxide coated on Fe⁰ and catalytic ozonation of supported MnO_x for removal of refractory organic compounds. The function mechanism of different redox reactions were investigated for transfer and transformation of contaminants. All informations from different experiments verified that the redox reactions on microinterface at water/solid play an important role in the transfer and transformation of contaminants in water.

Keywords micro-interface at water/solid; redox reaction; water pollution control

1 引言 (Introduction)

氧化还原反应是自然界中广泛进行的一种地球化学过程, 对化学元素在自然环境中的迁移转化起着十分重要的作用。天然水体是一个复杂的混合氧化还原系统, 水体溶解了众多元素和物质, 其中有多种变价元素、氧化剂和还原剂、无机物和有机物。当它们共处于一个体系中时, 由于彼此之间存在电位差, 便会发生氧化还原反应。因此, 氧化还原反应在水中普遍发生, 既有利于天然水体的自净过程和元素的迁移转化, 但也会产生一些有害的效应。已有研究证实, 铁等多价过渡金属的氧化还原

对水循环与土壤和水中污染物迁移转化紧密相关 (Stumm et al., 1992; Williams et al., 2004)。因此, 基于这种自然规律, 强化与调控水体中固液微界面的电子迁移, 增加有益的氧化还原反应, 可以实现水体中污染物的定向转化去除。“环境微界面过程与污染控制研究”创新群体在近 2 年的研究中, 利用固液微界面氧化还原反应过程, 发展了吸附去除 As(III) 和多相催化氧化难降解有机污染物的水处理技术。在本文中, 我们将较详细介绍相关的研究工作成果, 重点阐述水固液微界面不同氧化还原反应过程中污染物的转移转化机制以及污染控制原理。

基金项目: 国家创新研究群体科学基金 (No. 50621804)

Supported by the Funds for Creative Research Groups of China (No. 50621804)

作者简介: 胡春 (1966—), 女, 研究员 (博士生导师), E-mail: huchun@rcees.ac.cn * 通讯作者 (责任作者)

Biography HU Chun (1966—), female, professor, E-mail: huchun@rcees.ac.cn * Corresponding author

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 铁锰复合氧化物氧化吸附除砷机制 (Removal mechanism of As by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent)

水中砷污染是一个全球性的问题, 对于砷的去除, 目前仍没有可靠、便宜、简单易用的方法。特别对于毒性远远高于As(V)的As(III)去除, 更是缺少有效的技术。传统上, 对As(III)的处理首先是将As(III)氧化为As(V), 然后再采用吸附等方法去除, 这导致处理工艺复杂、处理成本高 (Kian *et al*, 2000; Vasudevan *et al*, 2006)。为解决上述问题, 本研究组提出, 利用锰的多价氧化还原反应, 实现As(III)的原位氧化与吸附的连续反应, 从而达到对水中砷高效去除的目的。本研究组研制获得了铁锰复合氧化物吸附材料 (Zhang *et al*, 2007a; 2007b), 其对As(III)和As(V)的最大吸附容量分别为1.77 mmol·g⁻¹和0.93 mmol·g⁻¹。如图1所示, 在As(III)的去除过程中, 伴随着氧化还原反应和As(V)的吸附。开始反应的10 min内, 起始浓度为133 μmol·L⁻¹的As(III)迅速下降到10 μmol·L⁻¹, 而同时溶液中的As(V)浓度从0迅速增加至11.8 μmol·L⁻¹, 然后随着反应的进行As(V)浓度逐渐下降; 另外发现, 吸附剂向溶液中释放Mn²⁺。这些结果说明, 溶液中的As(III)首先吸附到铁锰吸附剂的表面, 然后被其中的MnO₂氧化, 伴随着Mn²⁺的释放, 氧化生成的As(V)从固体表面脱附进入溶液, 进入溶液中的As(V)又被吸附到吸附剂的表面而去除。为了进一步验证这种机制, 对吸附剂的表面进行Na₂SO₃还原处理, 发现处理之后的吸附剂对As(V)的吸附能力没有变化, 而对As(III)的吸附随着Na₂SO₃浓度的增加而减少, 这个结果进一步说明了吸

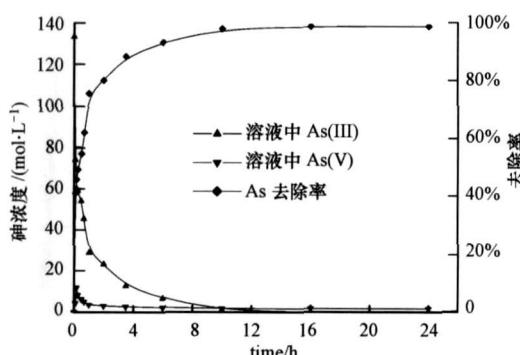


图1 As(III)在铁锰吸附材料上的吸附速率及溶液中As(V)的随时间的变化 (Zhang *et al*, 2007a)

Fig. 1 Adsorption of As(III) on Fe-Mn binary oxide and the change of As(V) in solution with reaction time

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

附剂中锰的氧化作用 (图2) (Zhang *et al*, 2007b)。

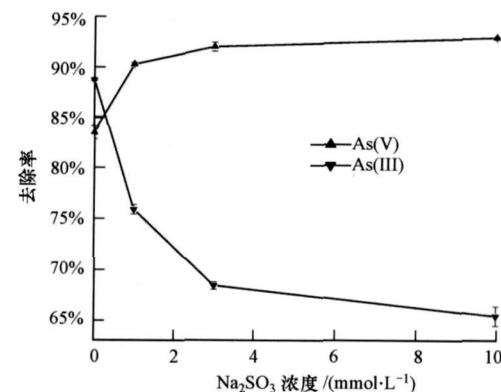
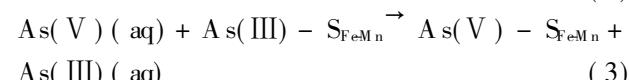
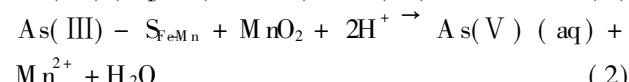
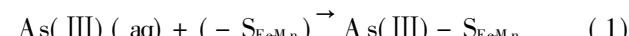


图2 Na₂SO₃预处理对吸附剂除砷性能的影响 (Zhang *et al*, 2007b)

Fig. 2 Effect of Na₂SO₃ treatment on arsenic removal

依据上述的实验和表征结果, As(III)的去除过程可以由下列方程式表示:



式中, (-S_{FeMn})代表铁锰复合氧化物表面的一个活性吸附位, As(III) - S_{FeMn}代表固体表面的As(III)形态, As(V) - S_{FeMn}代表固体表面的As(V)形态。所以, 铁锰复合吸附剂中二氧化锰对As(III)的氧化与去除起到关键的作用。

3 基于固液微界面氧化还原反应过程的, 催化氧化法 (Catalytic oxidation of refractory organic pollutants by the process of redox reaction)

以过氧化氢、臭氧为媒介的多相催化氧化, 能够氧化去除水体中大多数难降解有机污染物, 如染料、农药、医药品等, 是很有应用前景的水处理技术。它的催化机制主要是通过催化剂表面的氧化还原反应驱动界面电子迁移, 诱发过氧化氢或臭氧分解形成羟基自由基 (·OH)、超氧自由基 (O₂^{·-}) 等多种活性物种; 这些物种的协同作用会产生强大的无选择性的氧化能力, 对水体中难降解有机污染物实现高效无机矿化。依据这两个催化系统的反应机制, 界面电子迁移循环的速率是反应的关键, 高效的催化剂表面应该具有快速转移电子的特征。因此, 在下列的研究中, 我们通过对催化剂表面结构特性进行调控, 强化界面电子转移速率, 提高芬顿

和臭氧的催化效率; 并进一步通过不同的实验设计表征了固液微界面电子迁移的微观过程。

3.1 铁氧化物包覆零价铁芬顿催化氧化难降解有机物的研究

零价铁粉价格低廉、低毒无害, 其在环境领域的使用越来越广泛。与均相芬顿体系相比, 用零价铁粉取代无机铁盐作为芬顿催化剂, 催化 H_2O_2 降解偶氮染料取得了很好的实验效果 (Kusic *et al*, 2006); 但在中性条件下, 电子从 Fe^0 到 H_2O_2 的转移非常慢, 导致芬顿反应速率较低 (Moura *et al*, 2005)。铁具有多价的氧化状态, 不同氧化状态之间具有不同的氧化还原电势, Fe^0/Fe^{2+} 电对的电势是 $-0.44V$, Fe^{2+}/Fe^{3+} 电对的电势是 $0.771V$; 所以, 多价态铁氧化物与其包裹的零价铁之间能够形成原电池, 在其界面上能够发生自发的电子迁移。基于这个特性, 本研究组制备了铁氧化物包覆的零价铁 (FeO_xH_{2x-3}/Fe^0), 可以加强界面 Fe^{2+}/Fe^{3+} 之间的电子迁移, 提高芬顿催化活性 (Nie *et al*, 2007)。图 3 表示了在 H_2O_2 和 UVA 存在条件下, 不同催化剂催化降解邻苯二甲酸酯的效率。由图可知, FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 显示了最高的催化效率; 而催化剂中的不同组分, 如 α -FeOOH、 γ -Fe₂O₃ 以及 Fe^0 的催化效率都很低。这说明, 零价铁与其表面的铁氧化物形成了原电池, 加快了界面的电子迁移, 提高了催化效率。

依据电化学氧化机制, 这种复合材料可以作为

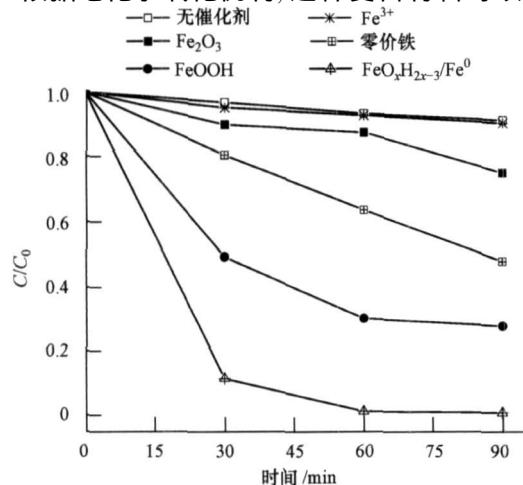


图 3 不同光芬顿体系对酸性红 B 的催化降解 (0.1 g 催化剂, $12 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2$, 染料初始浓度为 50 mg L^{-1} , 反应体系 50 mL , $\text{pH} = 6.95$, UVA) (Nie *et al*, 2007)

Fig. 3 Catalytic degradation of Acid Red B with different heterogeneous Fenton systems

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

电解池, 电解水产生活性物种或者氧气。因为 O_2/H_2O 的氧化还原电势为 $1.23V$, 而 Fe^0 与 Fe 的氧化还原电势差是 $1.21V$, 因此, FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 电解水不可能产生氧气, 有可能产生活性物种羟基自由基 ($\cdot OH$)。结果如图 4 所示, 在氮气无光条件下, 在零价铁的悬浮液中, $\cdot OH$ 的生成量近似为零; 而在 FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 的悬浮液中有 $\cdot OH$ 生成, 且随着反应时间的增加, $\cdot OH$ 的生成量增加。这个结果证实了 FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 的原电池性能。图 5 表示以 Fe^0 和 FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 为催化剂的不同多相光芬顿反应过程中铁离子浓度的变化与 $\cdot OH$ 的生成情况。从图中可以看出, 在上述 2 种体系均没有检测到 Fe^{2+} 离子的存在, 而溶液中 Fe^{3+} 离子浓度的振荡频率与反应体系中 $\cdot OH$ 生成的速率有相似的变化趋势。 FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 存在条件下, 溶液中的 Fe^{3+} 离子浓度随着反应时间的延长呈现先增加后逐渐降低的变化趋势, 并在 60 min 时出现最大值 (1.53 mg L^{-1}); 溶液中 $\cdot OH$ 的浓度也是先增加后逐渐降低, 在 15 min 时出现最大值 35 mmol L^{-1} 后其浓度迅速下降。因为二甲基亚砜与 $\cdot OH$ 反应生成的中间产物又会进一步被 $\cdot OH$ 氧化。而 Fe^{3+} 离子浓度在 $Fe^0/H_2O_2/UVA$ 体系中基本上不随反应时间而变化, 相应 $\cdot OH$ 的生成量和生成速率也明显下降, 其最大浓度也只有 16 mmol L^{-1} 。上述结果证实, 溶液中的 Fe^{3+} 浓度变化表示了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 之间的电子迁移的速率以及诱发产生 $\cdot OH$ 的速率。

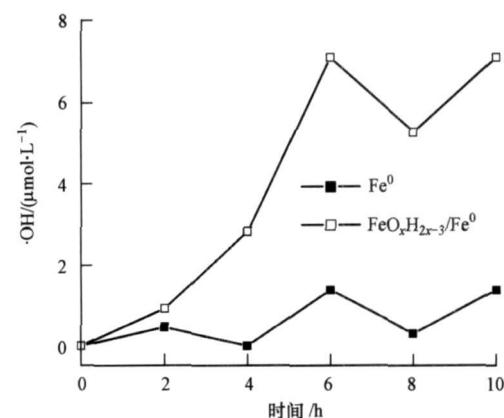


图 4 氮气无光条件下采用不同铁基催化剂时水悬浊液中 $\cdot OH$ 的生成情况 (催化剂用量: 0.1 g 水体积: 50 mL , $\text{pH} = 7.0$) (Nie *et al*, 2007)

Fig. 4 Hydroxyl radical generation in Fe^0 and FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 dispersions at $\text{pH} = 7.00$ as a function of reaction time under deoxygenated conditions in the dark

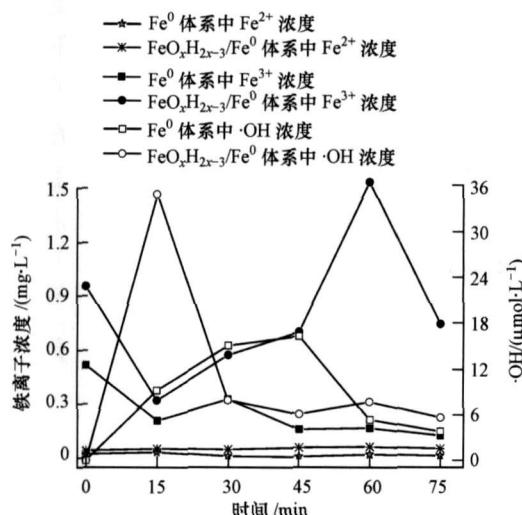


图 5 不同多相光芬顿反应过程中铁离子浓度的变化与 ·OH 的生成情况 (催化剂用量: 0.1 g H₂O₂ 浓度: 12 mmol L⁻¹, DM P 浓度: 20 mg L⁻¹, 反应体积: 50 mL, pH = 7.0 UVA) (Nie et al., 2008)

Fig. 5 Changes of iron ion concentration and the generation of ·OH in different heterogeneous Fenton system

图 6 表示了不同有机物对界面电子迁移速率的影响。如图所示, 2,4-D(2,4-二氯苯氧乙酸)存在条件下, 溶液中 Fe³⁺ 离子浓度的振荡频率明显大于以 DM P(邻苯二甲酸二甲酯)为底物时的变化速率; 这个结果主要和有机物与羟基自由基的反应速率有关。2,4-D 和 DM P 与 ·OH 的反应速率常数分别为 $5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Hagag

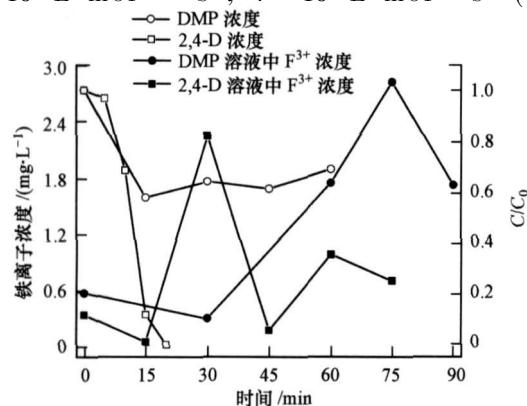


图 6 相同摩尔浓度的 DM P、2,4-D 在 FeOₓH₂x-3/Fe⁰-H₂O₂-UVA 体系中的降解速率与溶液中 Fe³⁺ 浓度的变化 (催化剂用量: 0.1 g H₂O₂ 浓度: 12 mmol L⁻¹, DM P 或 2,4-D 浓度: 0.2 mmol L⁻¹) (Nie et al., 2008)

Fig. 6 Changes of Fe³⁺ concentration in the FeO_xH_{2x-3}/Fe⁰-H₂O₂-UVA system during the degradation of different organic pollutants

et al., 1992), 2,4-D 的降解速率较快, 反应 20 min 就可以完全去除, 而 DM P 此时的去除率只有 40%。所以, 在相同条件下 2,4-D 消耗更多的 ·OH, 驱动更快的界面电子迁移。这个结果进一步证实了溶液中 Fe³⁺ 离子浓度振荡频率表示了界面的电子迁移速率。

3.2 负载型多价态锰氧化物催化臭氧氧化有机污染物的研究

多相催化臭氧化技术是近年来发展起来的一种具有较强竞争力的新型高级氧化技术, 它可以在常温常压下将那些难以用臭氧单独氧化的有机物氧化。该技术在难降解废水的处理中显示出了极大的优越性, 并有望成为一种很有应用价值的水处理技术。但是, 对于固液界面多相催化臭氧化机理, 缺少直接的证据。在金属氧化物气固微界面上, 臭氧氧化分解的过程已经得到详细的研究 (Li et al., 1998)。原位激光拉曼和分子轨道的计算结果直接证明, 臭氧首先吸附到催化剂表面并分解成氧气分子和表面原子氧, 然后原子氧同气体中的臭氧反应生成了一个氧气分子和过氧化物中间体, 最后过氧化物分解成氧气并从催化剂表面脱附, 整个臭氧分解过程涉及氧化还原表面反应。多价态金属氧化物表面存在具有不同电势的氧化还原电对, 加速了界面电子迁移, 有利于氧化还原反应, 因此, 催化分解的臭氧的速率增加。依据气相臭氧气固界面分解机制, 在研究中, 我们以有序中孔材料 ZnO₂ 为载体 (MZ), 以有序的中孔孔道为微反应器, 同时利用载体表面的羟基基团将金属离子联结在载体材料上, 制备了负载型多价态纳米 MnO_x MZ 催化剂; 作为比较, 以市售的无孔氧化锆为载体, 制备了负载型 MnO_x/CZ 催化剂。通过红外光谱、程序升温还原以及锰在表面和体相分布的分析, 结果表明, MnO_x 主要含有 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺, 并且它被高度分散在 MZ 表面和孔道内, 但对于 CZ 载体, MnO_x 主要分布在表面上, 分散性较差 (Xing et al., 2008)。它们相应的催化活性由图 7 所示。

由图 7 可知, 在 40 min 的反应时间内, 单独臭氧对 2,4-D 的无机化达到 28%; MnO_x MZ 催化臭氧氧化去除 2,4-D 的 TOC 为 82%; 而在 MnO_x/CZ 催化臭氧作用下 2,4-D 的 TOC 去除仅为 50%。这个结果说明, MnO_x 的分散性和多价态是决定其催化活性的关键因素。在 MnO_x MZ 催化臭氧反应体系中, 随着 2,4-D 初始浓度的减少, TOC 的去除率增

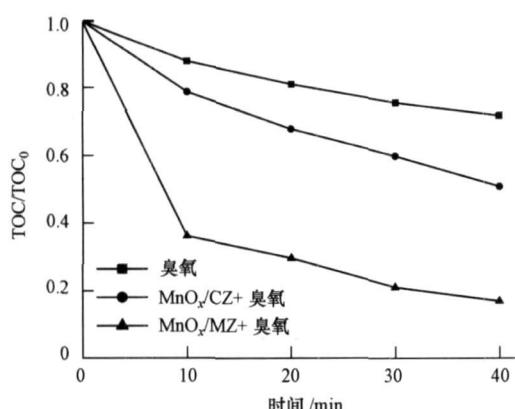


图 7 在不同催化臭氧悬浮液中, 2,4-D溶液的 TOC 去除情况
(催化剂: 1.5 g L⁻¹, 气相臭氧浓度: 30 mg L⁻¹) (Xing et al., 2008)

Fig. 7 The removal of TOC during the degradation of 2,4-D in aqueous dispersions of various catalysts with ozone

加. 在 2,4-D 初始浓度为 10 mg L⁻¹ 时, 反应 20 min 在 TOC 的去除率基本就达到 100%. 该催化剂不仅能有效降解高浓度有机污染物, 并且对低浓度污染物也有很好的去除效果, 能够短时间将 2,4-D 矿化去除 (图 8).

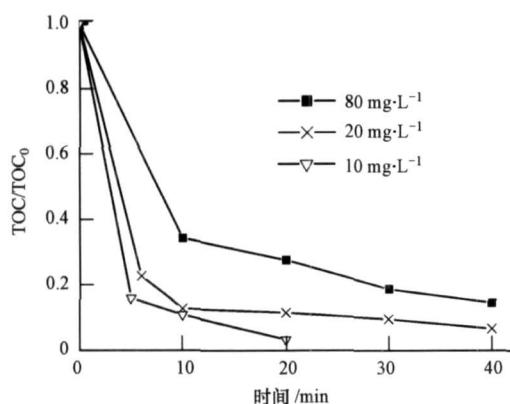


图 8 在 MnO₂/MZ 催化臭氧化悬浮液中不同起始浓度 2,4-D 溶液的 TOC 随着反应时间的变化 (催化剂: 1.5 g L⁻¹, 气相臭氧浓度: 30 mg L⁻¹) (Xing et al., 2008)

Fig. 8 Effect of 2,4-D concentrations on TOC removal in MnO₂/MZ suspension

关于固液界面多相催化臭氧化的机理, 由于其反应途径复杂, 目前仍有很多争议. 主要有 3 种可能的机制: ①臭氧化学吸附在催化剂的表面, 诱发形成·OH, 与有机物发生反应; ②有机分子被化学吸附在催化剂表面上, 进一步与水相或气相中的臭氧反应; ③臭氧和有机分子都被化学吸附, 然后这些被吸附物质之间相互反应. 在本实验条件下, 由

于 2,4-D 几乎没有吸附在催化剂表面, 自由基反应机制可能是主要的. 图 9 显示了 2 种催化剂对臭氧分解的速率. 由图可以看出, 催化剂加速了臭氧的分解速率, 而且 MnO₂/MZ 催化分解臭氧的速率明显大于 MnO₂/CZ. 这些结果与不同催化体系中 TOC 去除的结果相似, 说明本反应的催化臭氧化原理主要是自由基机制. 为了证实这一点, 进行了·OH 俘获实验. 叔丁醇是一种典型的·OH 捕获剂, 与·OH 的反应速率常数为 $6 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而与臭氧的反应速率常数仅为 $3 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 叔丁醇能与·OH 反应生成惰性中间体从而终止自由基的链反应. 因此, 我们选择叔丁醇作为羟基捕获剂考察其对 2,4-D 降解速率的影响. 在中性条件下不加叔丁醇时, 反应 30 min 在 2,4-D 就被完全降解, 而加入 10 mMol L⁻¹ 叔丁醇会强烈的抑制 2,4-D 的降解. 反应 40 min 仅有 16% 的 2,4-D 被降解 (图 10).

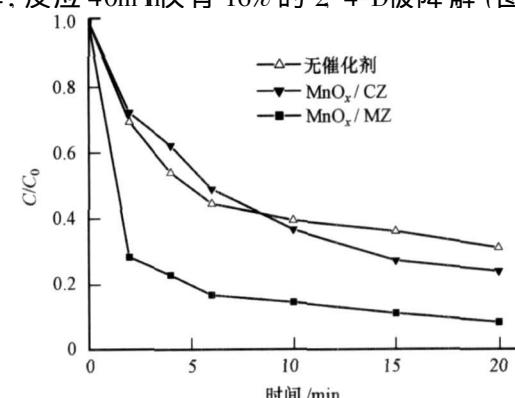


图 9 在不同条件下臭氧分解速率 (Xing et al., 2008)

Fig. 9 Decomposition of ozone in aqueous dispersions of various catalysts

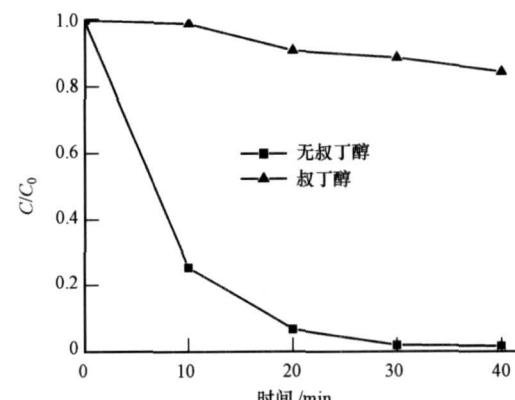
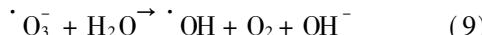
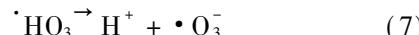
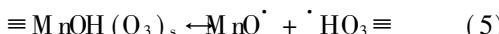


图 10 在 MnO₂/MZ 催化臭氧化悬浮液中叔丁醇对 2,4-D 降解的影响 (Xing et al., 2008)

Fig. 10 Effect of tert-butanol (10 mM) on the degradation of 2,4-D in MnO₂/MZ suspension with ozone

这个结果证实了 MnO_x/MZ 催化臭氧氧化主要是产生了氧化性更强的 $\cdot OH$ 机制。主要反应途径如式(4)~(9)所示, 在反应中, 首先臭氧被催化剂俘获形成 $\equiv MnOH(O_3)_s$ 或 $\equiv MnO(O_3)_s$ 表面络合物, 然后连续在表面分解形成过氧活性物种, 这些过氧活性物种与吸附的水分子作用形成了 $\cdot OH$ 。在臭氧在固液界面分解的过程中, 不同的氧化还原反应发生, 涉及了电子的界面迁移; 而多价态的 MnO_x 构成的氧化还原电对 (Mn^{3+}/Mn^{2+} 和 Mn^{4+}/Mn^{3+}) , 形成电势差, 加速了这种电子转移, 因此, MnO_x/MZ 具有高效催化臭氧氧化活性。



4 结论 (Conclusions)

1) 铁锰复合氧化物结合铁氧化物对 $As(V)$ 的高吸附性能以及二氧化锰对 $As(III)$ 的氧化性能, 促使 $As(III)$ 转化为 $As(V)$, 从而实现了对水中砷的高效去除。

2) FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 表面存在 Fe^0/Fe^{2+} 和 Fe^{2+}/Fe^{3+} 2个氧化还原电对, 加速了界面电子的迁移。 FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 对 DMP 等难降解有机污染物的去除, 显示了高效的光芬顿催化氧化活性。无氧无光条件下, FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 的悬浮液中 $\cdot OH$ 的生成证实它具有表面原电池性能。不同的实验结果证明, FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 固液微界面电子迁移微观过程可以由反应溶液中 Fe^{3+} 浓度变化的频率来表示。

3) MnO_x/MZ 臭氧催化剂中锰具有较高的分散性和多价态, 其表面存在 Mn^{3+}/Mn^{2+} 和 Mn^{4+}/Mn^{3+} 氧化还原电对, 加速了界面电子迁移, 催化分解臭氧产生更多的 $\cdot OH$, 将难降解有机污染物 2~4-D 完全无机化。

4) 上述 3 个反应体系的实验结果证明, 在固液微界面构建不同的氧化还原电对可以引发不同的氧化还原反应, 实现对不同污染物的转移转化, 氧化还原反应对污染物的控制起到重要的作用。



责任作者简介: 胡春 (1966—), 女, 博士, 中国科学院生态环境研究中心研究员, 主要从事难降解有机污染物与病原微生物高效水污染控制技术, 以及水质转化机制的研究, 已在 Environmental Science & Technology, Applied Catalysis B: Environmental 等国际刊物上发表论文 40 余篇。

参考文献 (References):

- Haag W R, Yao C C D. 1992 Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 26 (5): 1005—1013
- Kim M J, Nriagu J. 2000. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen [J]. The Science of The Total Environment, 247: 71—79
- Kusic H, Koprivanac N, Srean L. 2006. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation. A kinetic study [J]. J Photochem Photobiol A, 181 (2-3): 195—202
- Liu W, Gibbs G V, Oyama S T. 1998. Mechanism of ozone decomposition on amanganese oxide catalyst 1. in situ raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations [J]. J of the American Chemical Society, 120: 9041—9046
- Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, et al. 2005. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe^0/Fe_3O_4 composites [J]. Chemosphere, 60 (8): 1118—1123
- Nie Y, Hu C, Qu J H, et al. 2007. Photoassisted degradation of azodyes over FeO_xH_{2x-3}/Fe^0 in the presence of H_2O_2 at neutral pH values [J]. Environmental Science & Technology, 41: 4715—4719
- Nie Y, Hu C. 2008. An efficient electron transfer at the Fe^0 / iron oxide interface for the photoassisted degradation of pollutants with H_2O_2 [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 82: 151—156
- Stumm W, Sulzberger B. 1992. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes [J]. Geochim Cosmochim Acta, 56: 3233—3257
- Vasudevan S, Mohan S, Sozhan G, et al. 2006. Studies on the oxidation of $As(III)$ to $As(V)$ by in-situ-generated hypochlorite [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45: 7729—7732
- Williams A G B, Scherer M M. 2004. Spectroscopic evidence for $Fe(II)-Fe(III)$ electron transfer at the iron oxide-water interface [J]. Environmental Science & Technology, 38: 4782—4790
- Xing S, Hu C, Qu J H, et al. 2008. Characterization and reactivity of MnO_x supported on mesoporous zirconia for herbicide 2, 4-D mineralization with ozone [J]. Environmental Science & Technology, 42: 3363—3368
- Zhang G S, Qu J H, Liu H J, et al. 2007a. Preparation and evaluation of a novel $FeMn$ binary oxide adsorbent for effective arsenite removal [J]. Water Research, 41 (9): 1921—1928
- Zhang G S, Qu J H, Liu H J, et al. 2007b. Removal mechanism of $As(III)$ by a novel $FeMn$ binary oxide adsorbent. Oxidation and sorption [J]. Environmental Science & Technology, 41: 4613—4619