

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0265

水相耦合高级氧化法治理 VOCs 技术:机理、应用与挑战

王伟豪^{1,2}, 吴贤豪¹, 周瑛², 冯向东¹, 胡达清¹, 卢晗锋²

(¹浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术研究重点实验室, 工业新水源技术浙江工程研究中心, 浙江杭州 311100; ²浙江工业大学化学工程学院, 浙江杭州 310014)

摘要: 传统气固相高温催化氧化法治理工业挥发性有机废气 (VOCs) 由于其安全性差、能耗过高、催化剂易失活而受到较大的应用阻碍。水相耦合高级氧化技术 (AOPs) 作为一种近年来新兴的低温 VOCs 治理手段, 因其具有安全性高、条件温和、成本低、适用性广等优点而广受关注。本文综述了一些常见高级氧化技术治理 VOCs (如湿式-光催化氧化、Fenton 反应、过硫酸盐氧化以及湿式-催化臭氧氧化) 等方面的研究成果, 系统分析了反应和吸收机理, 以及反应条件在高级氧化技术净化中的影响, 同时分析对比了各类 AOPs 技术的优缺点, 发现该技术在未来工业化应用中的关键问题主要为氧化剂消耗、反应不连续、高效催化剂的研发等, 通过本文期待能够对解决这些问题提供帮助。

关键词: 挥发性有机废气; 湿式-光催化氧化; Fenton 反应; 过硫酸盐氧化; 湿式-臭氧催化氧化

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2025) S1-0478-14

Aqueous coupled advanced oxidation for VOCs treatment: Mechanism, applications and challenges

WANG Weihao^{1,2}, WU Xianhao¹, ZHOU Ying², FENG Xiangdong¹, HU Daqing¹, LU Hanfeng²

(¹ Zhejiang Energy Technology R & D Institute Co., Ltd., Zhejiang Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power, Engineering Research Center for New Industrial Water Resources of Zhejiang Province, Hangzhou 311100, Zhejiang, China; ² School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: The traditional gas-solid phase high-temperature catalytic oxidation method for the treatment of industrial organic waste gas (VOCs) is greatly hindered by its poor safety, high energy consumption and easy deactivation of catalysts. As an emerging low-temperature VOCs treatment method in recent years, aqueous phase-coupled advanced oxidation technology (AOPs) has attracted wide attention because of its advantages of high safety, mild conditions, low cost and wide applicability. In this paper, the research results of some common advanced oxidation technologies (AOPs) for the treatment of VOCs (such as wet-photocatalytic oxidation, Fenton reaction, persulfate oxidation, and wet-catalytic ozone oxidation) are summarized, the reaction and absorption mechanisms, as well as the influence of reaction conditions in the purification of advanced oxidation technologies, are systematically analyzed, and the advantages and

收稿日期: 2025-02-24; 修改稿日期: 2025-06-09。

基金项目: 浙江浙能技术研究院科技研发项目 (ZERD-KJ-2023-003); 国家重点研发计划 (2022YFC3702003); 浙江省基础公益技术项目 (LTGS24E080008)。

第一作者: 王伟豪 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制技术。E-mail: 1553412939@qq.com。

通信作者: 卢晗锋, 教授, 博士生导师, 研究方向为大气污染催化控制技术。E-mail: luhf@zjut.edu.cn。胡达清, 研究方向为大气污染控制技术。E-mail: hudaqing@zjenergy.com.cn。

引用本文: 王伟豪, 吴贤豪, 周瑛, 等. 水相耦合高级氧化法治理 VOCs 技术: 机理、应用与挑战[J]. 化工进展, 2025, 44(S1): 478-491.

Citation: WANG Weihao, WU Xianhao, ZHOU Ying, et al. Aqueous coupled advanced oxidation for VOCs treatment: Mechanism, applications and challenges[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(S1): 478-491.

disadvantages of various AOPs technologies are analyzed and compared. In this article, we hope that the development of high-efficiency catalysts will help solve these problems.

Keywords: volatile organic compounds (VOCs); wet-photocatalytic oxidation; Fenton reaction; persulfate-based oxidation; wet catalytic ozonation oxidation

挥发性有机废气 (VOCs) 来源广泛, 危害较大, 其在空气中滞留会造成光化学烟雾、二次气溶胶的污染。另外, 若人体长期暴露在含 VOCs 的环境中, 会对人体的呼吸系统、血液系统和免疫系统造成损害, 增加病变、基因突变甚至癌症的风险, 严重威胁人类健康。因此, 有机废气的治理对发展绿色工业、改善大气环境质量、保障人体健康具有重要意义。在 2019 年颁布的《重点行业挥发性有机物综合治理方案》^[1] 中着重强调了要从源头减少有机废气排放, 加强过程管控及尾端处理力度, 政策的颁布使得有机废气的排放受到了更为严格的限制。常见的 VOCs 的处理方法分为回收法和破坏法。回收法可分为冷凝法、吸收法、吸附法、膜分离法等, 适用于处理中高浓度、组分相对单一的 VOCs^[2-5]; 破坏法是将有机废气分解为 CO₂ 和 H₂O 等进行无污染排放, 适用于处理低浓度、复杂 VOCs, 主要有催化燃烧法、生物降解法、光催化氧化法、低温等离子体法等^[6-14]。

在面对低浓度 VOCs 时, 催化燃烧法在能耗方面却显得过于浪费 (处理 1000 m³/h VOCs 所需能耗为 15~100 kWh); 吸附法在吸附 VOCs 的过程中常会导致吸附剂中毒且产生大量的固废而无法重复利用, 造成二次污染^[15]; 生物降解法设备成本高, 并且对反应条件的要求较为苛刻^[16]; 吸收法是常用的治理低浓度 VOCs 的手段之一, 但传统的有机溶剂吸收剂后处理复杂, 易产生二次污染。面对上述现象, 在污水治理领域中广泛应用的高级氧化技术 (AOPs) 受到了人们的关注, 不少学者开始将吸收法跟高级氧化技术耦合起来, 以此来治理低浓度的 VOCs。

高级氧化技术是一种通过化学或物理途径产生自由基氧化电位, 以实现在水相中分解有害有机化合物的技术。目前, 高级氧化技术在污水治理领域中广泛应用^[17], 例如, 运用 O₃+H₂O₂ 过程消毒和处理微添加剂废液残留^[18]。研究表明, 该方法可通过产生强氧化性自由基 (如·OH、O₂^{·-}、SO₄²⁻ 等) 快速氧化降解液相中的 VOCs, 使气态 VOCs 连续从气相转移至液相, 强化了气液传质, 促进水相中 VOCs 的降解。常见的 AOPs 包括光催化氧化^[19]、

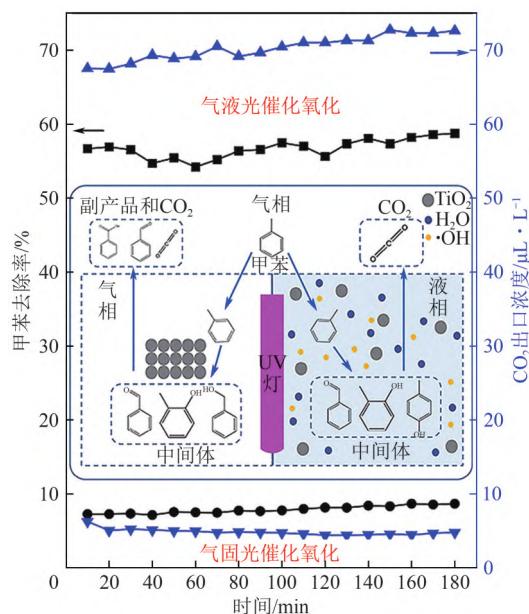
Fenton 反应^[20]、过硫酸盐氧化^[21]、催化臭氧化^[22]以及非热等离子体^[23]等。

本文综述了水相耦合高级氧化技术治理 VOCs 的研究进展, 详细介绍了湿式-光催化氧化、Fenton 反应、过硫酸盐氧化以及湿式-催化臭氧化等高级氧化技术在 VOCs 治理领域的应用, 阐述了高级氧化技术净化 VOCs 的机理, 并对该方法现存的问题以及后续开发进行了展望。

1 水相耦合光催化氧化吸收 VOCs

光催化氧化技术 (PCO) 是治理 VOCs 的常用手段之一, 在催化剂上引入合适能量的光子产生空穴-电子对 (h⁺/e⁻)^[24], 这些光生空穴能够与吸附在催化剂表面的水分子 (H₂O) 或氢氧根离子 (OH⁻) 发生反应生成羟基自由基 (·OH), 而这些产生的·OH 与 O₂^{·-}能够氧化吸附催化剂表面的 VOCs。但在 PCO 降解 VOCs 的过程中, 常因为催化剂表面的中间体积累而导致催化剂失活, 对 VOCs 的降解率产生影响。

将湿洗工艺与光催化氧化技术相结合的湿式-光催化氧化技术 (WPCO)^[25-26] 是近年来出现的一种新颖且有前途的方法。首先通过湿式鼓泡反应器将 VOCs 吸收到水中, 再由催化剂光催化产生的·OH 将溶于水中的 VOCs 氧化降解。与 PCO 相比, WPCO 中的水和溶解氧能够产生更多的·OH^[27], 同时可溶性的 VOCs 氧化降低了气液传质的阻力, 进一步的提高了 VOCs 降解效率。此外, VOCs 降解产生的中间体更倾向于游离在水中, 而不是沉积在催化剂表面, 使得催化剂更不易失活。这些优点使得 WPCO 比 PCO 有更高的降解率和矿化率。Liu 等^[28] 以商业 TiO₂ (P25) 作为光催化剂, 比较 WPCO 和 PCO 对气态甲苯的降解情况 (图 1), 发现 WPCO 中的甲苯去除效率约为 PCO 的 6 倍, 并且在 WPCO 排气中未检测到任何中间体, 与之相比, 在 PCO 的出气口和催化剂表面都鉴定出大量中间体。此外, 甲苯降解形成的可溶性中间体可以通过·OH 和持续的紫外线 (UV) 照射轻松去除, 避免水污染, 纯化后的水可以在 WPCO 中重复使用。Sekiguchi 等^[29] 设计了一种新型气-水界面可调光催化反应器,

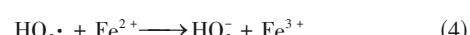
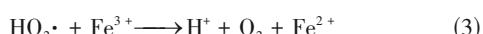
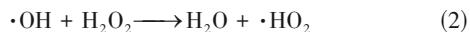
图1 PCO与WPCO降解 VOCs 性能^[28]

使 VOCs 气体在 TiO_2 悬浮液的气泡界面处被 TiO_2 光催化分解，成功解决了 PCO 中相对湿度的不利影响、反应器出口分解中间体的排放以及分解中间体使光催化剂表面失活等问题。Xie 等^[24]将氟掺杂进二氧化钛，并在湿洗耦合光催化工艺降解甲苯中进行应用，发现氟掺杂二氧化钛在水中能够光催化产生更易移动的 $\cdot\text{OH}$ ，显著增强了甲苯的降解能力。综上所述，这些优点使得 UV-TiO₂ 在液固相中比在气固相中更好降解 VOCs^[20]。此外，VOCs 降解的中间体更倾向于溶解在水中，而不是积聚在 TiO_2 表面，这可以避免催化剂失活^[20,30]。

2 水相耦合 Fenton 吸收 VOCs

WPCO 虽然解决了传统光催化氧化技术中存在的问题，但其仍存在如光源无法均匀照射到催化剂上、部分 VOCs 反应速率受限、依赖特定波长光源（如紫外光）导致设备成本高且能耗较大等问题，使得其在工业应用中受到限制。

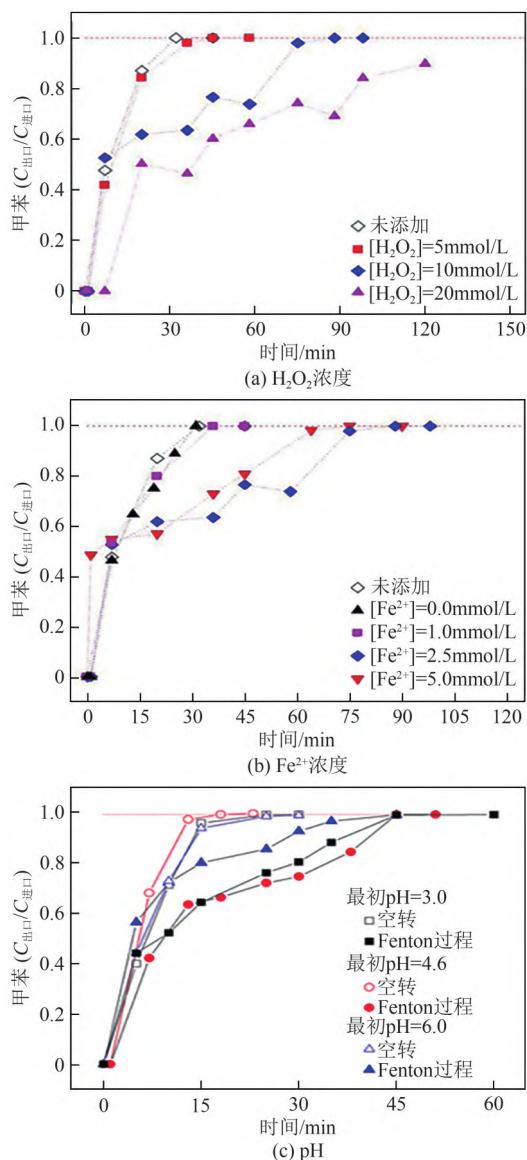
相较而言，在废水治理领域中广泛应用的 Fenton 工艺受到了广泛关注，人们开始将这项技术用于工业中 VOCs 废气的处理^[31-32]。Fenton 技术净化 VOCs 的过程主要分 3 步：① VOCs 从气相中转移到液相中；② H_2O_2 与 Fe^{2+} 产生 $\cdot\text{OH}$ ，反应过程见式(1)~式(5)；③ $\cdot\text{OH}$ 降解液相中的 VOCs，同时增加传质的驱动力。由此可见， $\cdot\text{OH}$ 是 Fenton 工艺氧化 VOCs 的关键。



在 Fenton 反应中， H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、pH 等是重要调节因子，直接影响着 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率。 H_2O_2 作为 $\cdot\text{OH}$ 的释放剂，在 Fenton 反应中起着重要作用。在一定范围内提高 H_2O_2 浓度可以提高 $\cdot\text{OH}$ 的产率[式(1)]，提高 VOCs 的降解率；然而 H_2O_2 除了是 $\cdot\text{OH}$ 的释放剂，同时也是 $\cdot\text{OH}$ 的蚀刻剂^[33]，这导致过量的 H_2O_2 会引起副反应的发生[式(2)]，产生氧化还原电位更低的 $\cdot\text{HO}_2$ ($E=1.70\text{eV}$)。因此，有学者开始使用间歇式投料的方式对连续 VOCs 进行净化。 Fe^{2+} 在 Fenton 反应中起催化作用，适当提高 Fe^{2+} 的浓度能够产更多 $\cdot\text{OH}$ [式(1)]，但过量的 Fe^{2+} 也会导致 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭^[34][式(5)]，同时 Fenton 反应会导致大量铁泥的产生，因此降低 Fe^{2+} 的浓度是 Fenton 反应未来工业应用中的关键。pH 在 $\cdot\text{OH}$ 的产生中也起着重要作用，在较低 pH (一般 pH 为 3~5) 下，Fenton 反应通常能较好进行。这是因为在酸性环境中， Fe^{2+} 和 H_2O_2 的稳定性相对较高，不易发生水解沉淀，能够保持较高的活性，有效与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。在 pH 接近中性或碱性时， Fe^{2+} 会发生水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，使得溶液中 Fe^{2+} 浓度大幅降低，从而影响 Fenton 反应进行。

因此，选择合适的 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度以及 pH 至关重要。Lima 等^[35-36]对比了不同 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度以及 pH 对甲苯废气降解效率的影响，如图 2 所示。发现在 0~20 mmol/L 内，甲苯的降解效率随 H_2O_2 浓度的增加而增加；铁离子浓度在 2.5 mmol/L 时最佳，超过 2.5 mmol/L 后，甲苯的降解率有所下降；pH=4.6 时最佳，超过 4.6 时，降解效率反而下降。除此之外，Liu 等^[37]开发了一种间歇投加 H_2O_2 的方法来强化苯的降解，有效地解决了单次 H_2O_2 投放浓度过高影响 VOCs 降解效率以及 Fenton 反应中无法长时间反应的问题。在 H_2O_2 的方法总投加量相同的情况下，间歇投加 H_2O_2 苯的去除率达到 85%，而一次性投加 H_2O_2 苯的去除率很快降至 0。

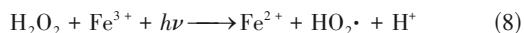
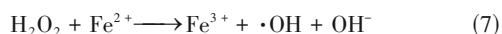
由于常规的 Fenton 反应存在严重的副反应、高试剂消耗和过量铁泥产生^[38]等问题，人们对 Fenton 工艺进行了广泛的探索，并对其进行了许多改进，衍生出了诸多类 Fenton 反应，如 UV-Fenton、非均相 Fenton 以及其他反应体系^[39-41]。

图2 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度和pH对甲苯降解效率的影响^[35-36]

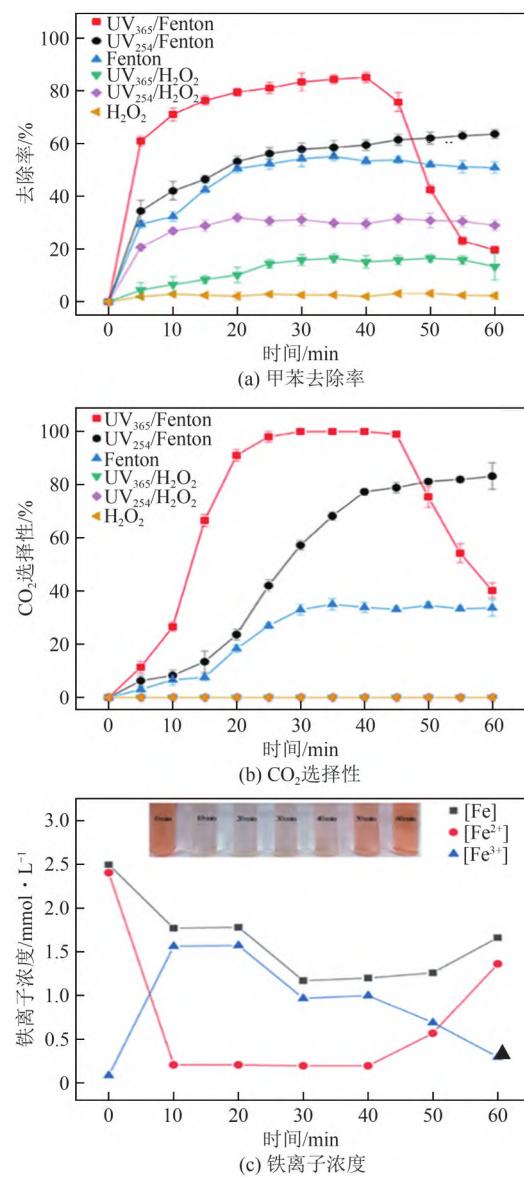
2.1 水相耦合UV-Fenton吸收VOCs

UV-Fenton是类Fenton的其中一种，与Fenton反应相比，UV-Fenton氧化反应往往具有更高的自由基产率，因此其对VOCs具有更强的处理能力^[38]。这是因为部分·OH是通过紫外线直接照射 H_2O_2 分解形成的，而不是完全通过 Fe^{2+} 催化分解 H_2O_2 而成的，如式(6)~式(8)^[42-44]所示。此外，有研究发现紫外光可以诱导产生 H_2O_2 ，而这些产生的 H_2O_2 也可以重新参与到Fenton反应中去^[45]，提高相应的去除效率。Handa等^[46]采用UV-Fenton成功去除并矿化废气中的甲苯，最大去除率和矿化率均在90%以上。Liu等^[47]采用UV- H_2O_2 间歇式降解连续流气态甲苯，发现·OH的产率和甲苯去除率均高于80%，且在出口均未发现气体中间体的排放，去除的甲苯大部分被

氧化为 CO_2 。这些都说明UV- H_2O_2 工艺对VOCs高效的去除率主要归功于其优异的·OH连续生成能力。



在UV-Fenton工艺中，紫外光照射加速了铁的氧化还原循环，从而提高了污染物的降解效率。其中，紫外光的波长和功率就成为了影响UV-Fenton工艺降解VOCs效率的关键因素。Gao等^[48]通过鼓泡塔反应器对比了Fenton， $\text{UV}_{254}/\text{Fenton}$ 和 $\text{UV}_{365}/\text{Fenton}$ 工艺除去气态甲苯的能力，发现 $\text{UV}_{365}/\text{Fenton}$ 工艺在60min内稳定去除甲苯的效率为85.31%（图3），

图3 不同UV-Fenton工艺中甲苯的去除率、 CO_2 的选择性以及365nm UV照射下铁离子的浓度分布^[48]

高于其他工艺，并且在UV₃₆₅/Fenton工艺中气态甲苯主要被氧化为CO₂，而不是其他气态中间体，同时还发现365nmUV将Fe³⁺向Fe²⁺快速还原是提高气态甲苯去除效率的关键。

2.2 水相耦合非均相Fenton吸收 VOCs

过渡金属离子诱导的均相Fenton氧化体系存在pH窗口窄、离子难以从废溶液中分离等缺点^[38]。因此，许多研究者开发了湿式非均相Fenton氧化体系（即利用金属氧化物催化剂或其他固体材料催化H₂O₂产生·OH）^[49~51]。与均相Fenton氧化体系相比，水相耦合非均相Fenton氧化体系具有更宽的有效pH窗口、催化剂更容易从废溶液中分离出来等优点，具有良好的发展潜力。Choi等^[52]采用黄铁矿（FeS₂）作为Fenton反应的催化剂去除甲苯废气，发现在8h内对甲苯的去除率都超过了95%。作为对比，均相Fenton反应仅在3h内的去除率在95%以上，随后便迅速降至初始水平。其原因是黄铁矿表面能够稳定溶解去除低浓度的Fe²⁺（0.05~0.11mmol/L），以保证·OH的稳定产生，达到高效稳定去除甲苯废气的目的。

另外，设计一种高吸附、高活性的双功能催化剂也可以提高疏水性VOCs的气液传质效率^[53]，以提高对VOCs去除效率。Xie等^[54]开发了Fe/ZSM-5多功能催化剂，用于非均相UV-Fenton过程中气态VOCs的降解，发现该催化剂具有高吸附和催化能力，能有效活化H₂O₂产生·OH，从而增强对气态甲苯的去除效果。Zhuang等^[55~56]设计了一种蛋黄壳Fe₃O₄@C催化剂，提高了UV-Fenton反应的传质系数以及蛋黄壳Fe₃O₄@C催化剂表面碳壳的吸附富集

作用（图4），使得正辛烷的去除率比Fe₃O₄/Fenton反应提高了24.7%，主要中间产物和副产物的去除率降低了89.4%。Yang等^[57]设计了一种负载在上碳化硅泡沫（SiC）的三维（3D）分层多孔污泥衍生碳（SC_{FeK}-SiC）作为Fenton反应的催化剂，发现KOH活化后的SC_{FeK}-SiC表现出优异的CH₃SH去除效率（近乎100%），—SH主要氧化为SO₄²⁻，并且SC_{FeK}-SiC还具有较低的铁溶解度和优异的循环性能。SC_{FeK}-SiC的高效催化能力主要归因于SiC泡沫，它起着稳定3D大孔骨架的作用。其中，源自污泥的多孔碳固定了活性铁，从而促进了CH₃SH的捕集，后通过·OH分解CH₃SH。

2.3 Fenton反应的工业应用

现如今，Fenton反应治理VOCs已被大量学者研究证实是可行的手段，但在工业应用中仍具有不小的挑战，比如Fenton反应需要在强酸性条件下进行，会腐蚀常规的反应设备，需使用耐酸材料[聚丙烯（PP）、聚四氟乙烯（PTFE）]；铁泥的大量产生；H₂O₂的消耗较大等。为此，在现实工业应用中，常采用工艺组合的方式对Fenton反应进行优化，比如台湾某电子厂采用活性炭吸附浓缩+流化床Fenton再生治理洁净车间排放的异丙醇蒸气（浓度为300~800mg/m³，风量为20000m³/h），对异丙醇的降解效率达到了92%以上，活性炭的使用寿命延长了3倍，综合运行成本仅为RCO的1/3。

3 水相耦合过硫酸盐氧化吸收 VOCs

与Fenton反应产生的·OH不同，基于过硫酸钾（K₂S₂O₈，PDS）和过硫酸氢钾（KHSO₅，PMS）的

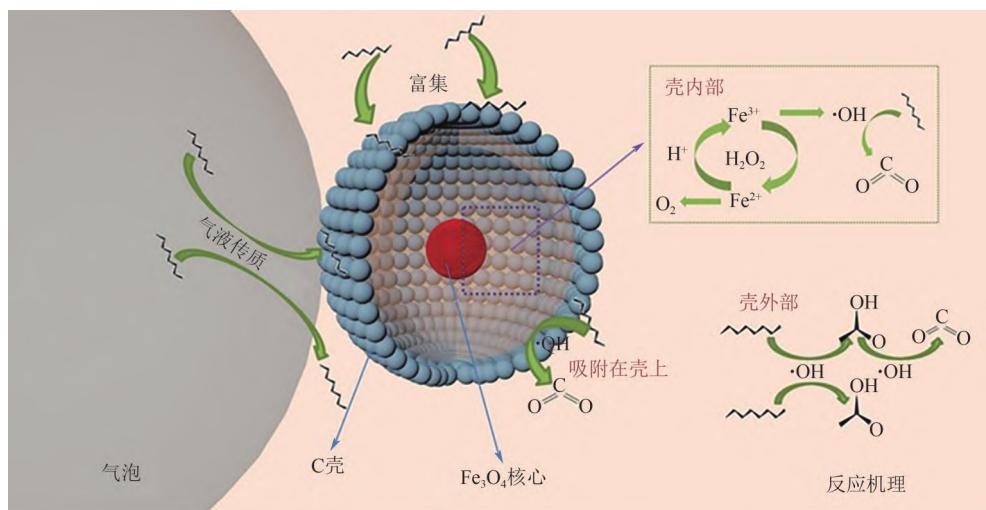


图4 蛋黄壳Fe₃O₄@C催化剂的协同效应、传质和辛烷降解机理^[55]

高级氧化工艺 (P-AOPs) 能够产生更多的活性氧, 如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 O_2^{\cdot} , 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是最主要的活性氧。相较于 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更高的氧化还原电位 ($E=2.50\sim3.10\text{eV}$)、更长的半衰期 ($t_{1/2}=30\sim40\mu\text{s}$) 以及更宽 pH 范围 (pH=2~11)^[58-60]。另外, 与低选择性的 $\cdot\text{OH}$ 不同, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的选择性, 倾向于与芳香分子中含有供电子基团的有机化合物反应, 包括烷氧基 (—OR)、羟基 (—OH)、氨基 (—NH₂)、不饱和键和π电子^[53]。Xie 等^[61]发现, 在 UV/PMS 体系中, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对气态乙酸乙酯和甲苯混合物的降解有不同的贡献和机制。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是甲苯降解的主要自由基, 而 $\cdot\text{OH}$ 则是乙酸乙酯降解的主要自由基。因此, 近些年来越来越多的研究人员开始将 P-AOPs 技术应用在 VOCs 治理领域。

PDS/PMS 活化的实质是通过外部能量的输入诱

导其中的过氧键 (SO—OS 键、SO—OH 键) 断裂产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[62-64] (图 5)。一般来说, 过氧键可以在紫外光、热、过渡金属催化剂的存在下被激活产生活性物种 (ROS)。

3.1 水相耦合紫外光活化技术

紫外光活化 PDS/PMS 是 P-AOPs 净化 VOCs 中最常规的一种方式, 活化过程见式(9)~式(11)^[65]。Xie 等^[66]对比了 UV/PDS 和 UV-Fenton 对氯苯废气进行降解效率的差异, 两种 AOPs 对氯苯的去除率相似 (90%~97%), UV/PDS 对氯苯的矿化率 (75.4%) 要远高于 UV-Fenton (42.0%)。这是因为在氯苯的初始氧化阶段 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主导作用, 会形成有利于成矿过程的中间体, 在氯苯完全氧化过程中, O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 对 CO_2 的生成起重要作用 (图 6)。除此之外, Xie 等^[67]还利用 KMnO_4 作为助氧化剂来增强 UV/PDS/

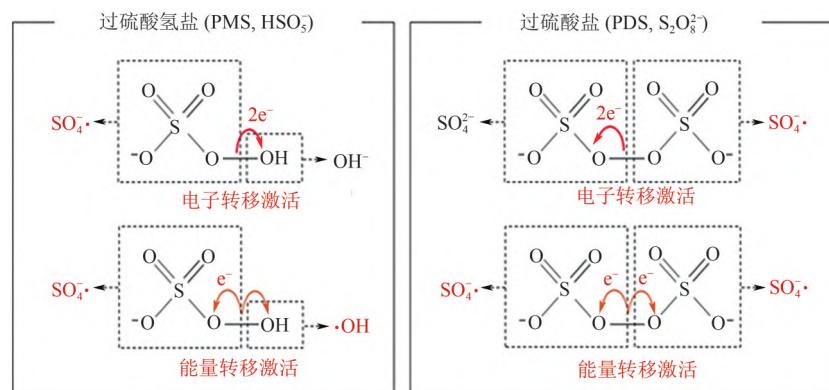


图 5 电子和能量转移过程活化 PMS 和 PDS^[64]

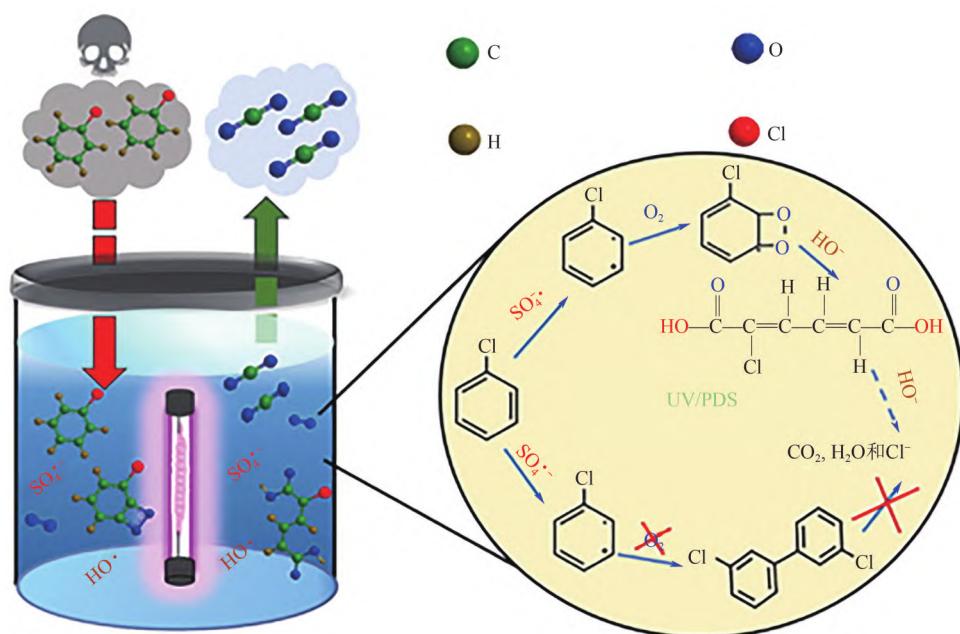
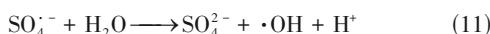
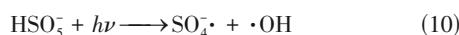
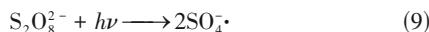


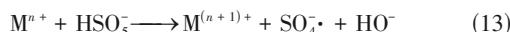
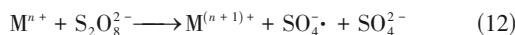
图 6 UV/PDS 降解氯苯机理^[66]

KMnO₄体系中 VOCs 的氧化。发现原位形成的氧化锰 (MnO_x) 在 UV/KMnO₄/PDS 体系中充当催化剂, 促进各种 ROS 的产生, 这使得在整个 4h 的长时间反应过程中, 甲苯的去除率始终保持在 90% 以上。Qian 等^[68]比较了 5 种 UV-AOPs (PMS、PDS、H₂O₂、NaClO 和 NaClO₂) 对甲苯降解的效率。甲苯去除率从高到低依次为 UV-PMS (95%) >UV-PDS (90%) > UV-H₂O₂ (74%) >UV-NaClO (44%) >UV-NaClO₂ (41%), 甲苯矿化效率从高到低依次为 UV-PMS (73%) >UV-PDS (71%) >UV-H₂O₂ (55%) >UV-NaClO (36%) >UV-NaClO₂ (35%)。



3.2 水相耦合过渡金属催化剂活化技术

过渡金属活化 PDS/PMS 因其能耗低和操作简便等优点而具有广阔前景, 活化过程见式(12)、式(13)^[69], 其中钴 (Co) 是对 PDS/PMS 活化效果最好的过渡金属^[63]。



然而在均相反应中, 溶液中的 Co²⁺会导致进一步的环境污染并威胁人类健康, 因此应用于非均相反应的钴催化剂具备广阔的应用前景。单独的 Co₃O₄由于其团聚、比表面积小和活性位点少的限制, 难以得到应用, 因此需要一些大比表面积、孔隙结构发达、强度高的载体进行负载。其中, 活性炭 (AC)、石墨烯等碳材料作为优秀的载体而被大量研究人员用于负载 Co 制成催化剂。Xie 等^[69]就以活性炭作为载体, 制备了负载单分散 Co₃O₄纳米颗粒的 Co₃O₄/AC 催化剂, 发现 Co₃O₄/AC 的高分散性以及 Co-OH⁺物种都有利于 PMS 活化, 这使得其对甲苯废气的降解率达到了 90% 以上, 且中间产物的排放量也很少。Xie 等^[70]将低价 Co 纳米颗粒限制在氮掺杂碳纳米管 (Co/NCNT) 中来激活 PMS, 从而在湿式洗涤器中有效去除含氯挥发性有机物 (CVOCs)。结果表明, 低价 Co 纳米颗粒实现了连续的电子氧化还原循环 (Co⁰/Co²⁺→Co³⁺→Co⁰/Co²⁺), 并以最小的能量 (0.83eV) 极大地促进了 PMS 的 SO—OH 键解离, 并且在 Co/NCNT 的通道内形成丰富的·OH 和 SO₄^{·-}, 实现了氯苯的深度氧化 (90% 以上) 且没有任何联苯副产物。

双金属氧化物可以通过协同机制增强催化活

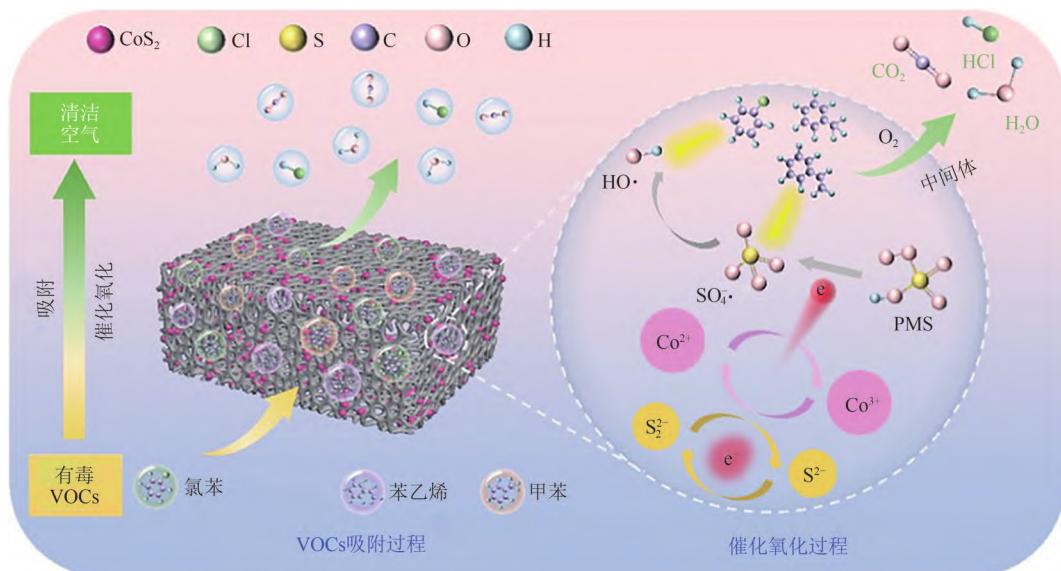
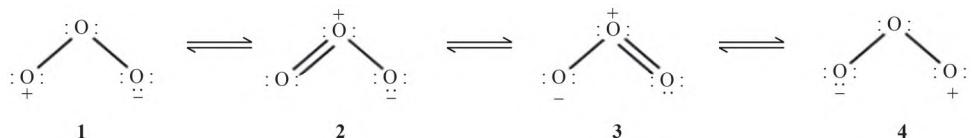
性, 并且它们的稳定键合, 可以有效抑制金属离子的浸出^[21], 另外多价态的过渡金属也有利于连续的电子氧化还原循环^[71]。因此, Co-M 双金属体系可以利用两种金属之间的氧化还原作用提高催化活性并增强电子转移。Cheng 等^[72]制备了一款锰钴双金属氧化物/高岭土 (MnCoO_x/Kaolin) 催化剂, 通过湿式鼓泡反应器活化 PMS, 对甲苯的去除率在 98% 以上, 优于单一金属 Co (59%), 另外高岭土载体上丰富的 SiO—OH 和 AlO—OH 基团可以抑制金属聚集, 以及其与金属氧化物之间的协同作用可以提高催化性能。除了双金属氧化物外, 过渡金属硫化物因其卓越的特性 (例如纳米片结构、可调节的晶体学排列以及具有可控电导率的高电子密度) 也被广泛作为 PMS 活化的催化剂^[73]。Xiang 等^[74]设计了一种双功能硫化钴负载活性炭 (CoS/AC) 催化剂来活化 PMS (图 7), 在湿式鼓泡反应器中有效去除 VOCs。通过将 AC 优异的 VOCs 吸附能力与 CoS₂ 高效的 PMS 活化性能相结合, CoS₂/AC 可以快速捕获气相中的 VOCs, 以进行 SO₄^{·-} 和 ·OH 自由基诱导的氧化反应。超过 90% 的芳香族 VOCs 在较宽的 pH 范围内 (3~11) 被去除, 钴离子浸出量较小 (0.19mg/L)。其中, 富电子 S 空位和低价 Co 物种是 PMS 激活以及实现电子氧化还原循环的主要活性位点。

3.3 过硫酸盐氧化的工业应用

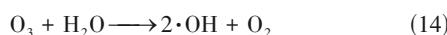
过硫酸盐氧化在工业应用中同样面临着与 Fenton 氧化相似的问题, 如反应产生的大量 SO₄²⁻ 会腐蚀设备; PMS 或 PDS 的消耗量较高, 并且需要定时投料, 无法长时间稳定运行; 催化剂中的活性组分流失等。这些问题可通过设计合理的反应器 (采用耐腐蚀的材料)、开发绿色非金属催化剂 (碳纳米管、生物炭) 以及工艺联用的方法解决。例如, 广东某印刷厂以 CoFe₂O₄@Al₂O₃ 作为催化剂, 采用碱吸收+PMS 氧化联用的方式处理乙酸乙酯和丙酮废气 (800~1500mg/m³), 其 VOCs 的总去除率为 88% 以上。

4 水相耦合 O₃高级氧化吸收 VOCs

臭氧是氧气的同素异形体, 化学式为 O₃, 其共振杂化式如图 8 所示, O₃具有特殊的鱼腥味。臭氧的氧化还原电位为 2.07eV, 氧化性能是氯气的 1.52 倍, 仅次于羟基自由基和氟。因此, 臭氧作为强氧化剂主要通过两种机制降解有机污染物: ①分子臭氧直接亲电攻击; ②臭氧分解过程中产生的·OH

图7 PMS活化以及VOCs在CoS₂/AC上深度氧化的可能机理^[74]

自由基间接攻击。臭氧分子与水接触会发生分解反应生成强氧化性的活性氧（如·OH、·HO₂、O₂^{·-}），见式(14)~式(16)^[75~76]。将湿式洗涤技术与臭氧氧化耦合的湿式洗涤-催化臭氧化（WCO）工艺的有效性已被报道^[33,77]。



4.1 臭氧微气泡氧化

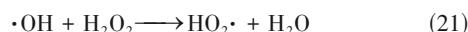
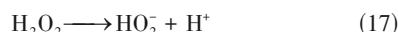
微气泡是指直径小于50μm的气泡，体积远小于传统气泡，在水中具有异于传统气泡的特殊性质，其特殊性质使它在环境污染治理领域有传统气泡不具备的优点^[78]。臭氧本身具有强氧化性，利用微气泡的特殊性将臭氧与微气泡结合生成的臭氧微气泡，不仅强化臭氧传质^[79]，而且会生成氧化性更强的·OH^[80]，提高对污染物的去除效果。利用微气泡发生技术，产生O₃/VOCs混合气体微气泡，O₃/VOCs微气泡同时进入液相反应介质中，O₃和VOCs同时向液相传质，并发生氧化反应，通过臭氧催化剂催化、UV等手段，进一步促进O₃分解和·OH产生，提高氧化反应速率，从而在液相反应介质中实现快速传质、快速反应和零尾气排放，高效净化VOCs。

刘春等^[81]采用微气泡臭氧化在水介质中通过吸收-氧化过程对高浓度甲苯气体进行处理。发现微气泡臭氧化在水介质中对甲苯气体具有更高效的去除性能，臭氧/甲苯微气泡处理过程中甲苯平均去除率为97.08%，处理性能显著优于臭氧/甲苯传统气泡。

4.2 水相耦合O₃/H₂O₂氧化吸收

臭氧结合H₂O₂是一种高效降解VOCs的氧化体系。O₃/H₂O₂氧化过程通常被称为过氧酮AOP，涉及基于氢过氧化阴离子(HO₂⁻)引发的臭氧分解的自由基链机制，如式(17)~式(21)^[82]所示。O₃与H₂O₂的协同作用促进了·OH的大量生成，使得VOCs能够在水相中被快速氧化。Biard等^[83]评估了O₃/H₂O₂体系在为空气处理而开发的紧凑型化学洗涤器中增强二甲二硫(DMDS)传质的潜力，并证实了该体系具备高·OH浓度(10⁻⁸mol/L)和高·OH与O₃的暴露比($R_{et} \approx 10^{-4}$)，低的氧化剂浓度也可以应用。Chen等^[84]采用间歇式反应器研究了7种挥发性有机化合物与1,1-二氯丙烷在O₃/H₂O₂深度氧化过程中与·OH的反应动力学和反应机理。3种芳香族物质的降解顺序为1,2,4-三甲基苯>对二甲苯>溴苯，这与芳香环上取代基的供电子或吸电子能力有关。而5种脂肪族VOCs的去除率要低得多，其顺序为1,1-二氯丙烷>1,3-二氯丙烷>1,1-二氯乙烷>2,2-二

氯丙烷>1,1,2,2-四氯乙烷。脂肪族 VOCs 的二级反应速率常数为 $0.52 \times 10^8 \sim 5.5 \times 10^8 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$ 。Dewulf 等^[85]研究了吸收耦合 $\text{H}_2\text{O}_2-\text{O}_3$ 催化氧化去除三氯乙烯的过程, 去除率可达 94%, 该方法通过强化传质提高了 VOCs 去除率, 可维持较久的去除效果。但液相中臭氧传质受阻^[86-87], 导致臭氧利用率较低。



4.3 水相耦合 O_3 催化臭氧化吸收

使用催化剂来促进臭氧的分解, 从而提高 $\cdot\text{OH}$ 的产量。在均相催化过程中, 过渡金属离子 (Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ag^+ 等) 通常用作催化剂, 用于催化臭氧化降解 VOCs。Qin 等^[88]将介质阻挡放电 (DBD) 技术与含有金属离子 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$) 溶液的湿式洗涤器 (WS) 结合起来从而重复使用臭氧以进一步氧化甲苯废气。与单独使用 DBD 反应器的降解效果相比, DBD/WS/ Fe^{2+} 体系不仅提高了甲苯去除效率 (75%), 而且 O_3 的去除率也达到了 98%。

相较于均相催化臭氧化, 非均相催化臭氧化更具应用前景。臭氧化催化剂主要包括金属氧化物催化剂、负载型金属氧化物以及一些多孔材料。这些

固体催化剂主要作用机制是金属氧化物的活性 d 电子结构增加了催化剂和目标化合物之间电子转移的可能性, 降低了催化臭氧化的活化能^[89]。在这些催化剂中, 锰氧化物具有较高的催化活性因而被研究最多。He 等^[90]制备了一种由 $\text{Ag}(0)/\text{Ag}(\text{I})$ 物种装饰的红毛丹状 MnO_2 空心微球 (Ag/R-MnO_2) 催化剂, 并将其应用在湿式洗涤-催化臭氧化工艺中。由于具有强金属-金属氧化物相互作用 (MMOI), 其对 CH_3SH 表现出优异的催化臭氧化性能。Wang 等^[91]以 MnO_x/AC 为催化剂, 采用湿式洗涤-催化臭氧化工艺对挥发性有机物进行了有效去除。在最佳工艺条件下, 对甲苯废气的平均去除率可达 71.82%, 且在中试测试中, 对甲苯废气的去除率在 10 天内都能够稳定在 61.05% 以上 (图 9)。

4.4 水相耦合 O_3 催化臭氧化吸收的工业化应用

水相耦合 O_3 高级氧化技术在工业应用中具有诸多优点, 如对大部分 VOCs 具有广谱性; 反应条件温和, 能够在常温常压下进行; 工业设计模块化, 易与现有洗涤塔、生物滤池等设备集成等。但是缺点也非常明显, 如催化剂在水相中的活性不高; 臭氧利用率不高, 逃逸出去的臭氧会造成二次污染等。为此, 在使用该技术治理 VOCs 时, 通常会采用微纳米气泡等手段, 增强传质, 提高催化剂对臭氧的作用, 以此来提高臭氧的利用率和 VOCs 的去除率。

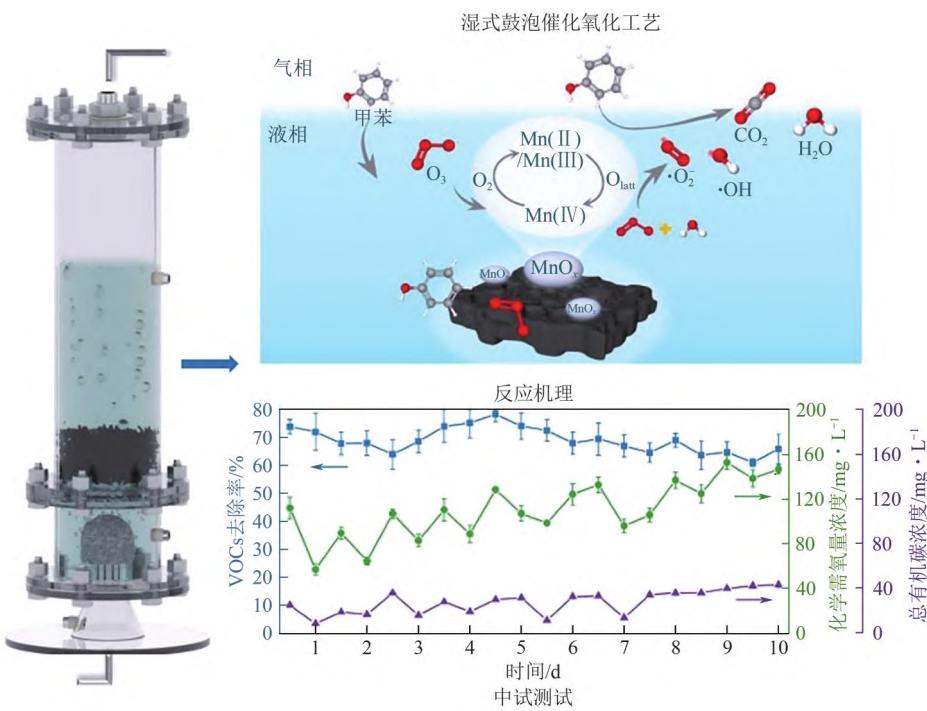


图 9 MnO_x/AC 对甲苯的 WCO 机理以及中试参数^[91]

5 不同高级氧化法净化 VOCs 的对比

5.1 不同高级氧化法的优缺点对比

为了更好进行对比，将水相耦合高级氧化技术净化 VOCs 的结果汇总于表 1。根据以上文献综述，通过 AOPs 产生的高活性 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 等自由基对 VOCs 的氧化起关键性作用。湿式-光催化氧化是通过紫外光激发催化剂（如 TiO_2 ）产生电子-空穴对，生成 $\cdot\text{OH}$ 等自由基降解 VOCs，对低浓度 VOCs 的去除效率为 60%~85%，且几乎不会产生二次污染。但是其依赖紫外灯功率，导致能耗和设备成本都比较高。Fenton 反应是通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ ，氧化 VOCs，在酸性条件 ($\text{pH}=2\sim 4$) 下效果最佳，对一些中低浓度的 VOCs 的去除率在

80%~95%之间，并且降解较为彻底。同时，可以通过UV照射或添加催化剂进一步提高·OH的产率，以此来提高VOCs的去除率。但H₂O₂是消耗剂，需要定时补充H₂O₂，导致反应很难连续进行，并且H₂O₂极不稳定，具有存储风险。另外，随着反应的进行会有大量的铁泥产生，处理复杂，容易造成二次污染。过硫酸盐氧化是通过活化过硫酸盐(PS/PMS)产生SO₄⁻和·OH，降解VOCs，通常采用过渡金属进行活化，pH范围较宽(2~10)。因为SO₄⁻的存在，过硫酸盐氧化能够适用于复杂组分的VOCs，去除率通常在75%~98%。与Fenton反应一样，过硫酸盐属于消耗剂，需要定时补充，导致反应难以连续进行，且过硫酸盐较贵，在工业应用中的成本较高。湿式-催化臭氧化是O₃在催化剂(如

表1 水相耦合AOPs技术净化VOCs汇总

AOPs 种类	体系	污染物	催化剂	ROS	去除率	参考文献
湿式-光催化 氧化	真空紫外光 (VUV) -H ₂ O	甲苯	—	·OH	83%	[29]
	F/TiO ₂ -WPCO	甲苯	F/TiO ₂	·OH	约 80%	[24]
	TiO ₂ -WPCO	甲苯	TiO ₂ (P25)	·OH	约 60%	[28]
	TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ -WPCO	异丙醇	TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	·OH	60%	[11]
Fenton 反应	Fenton	甲苯	Fe ²⁺	·OH	81%	[35]
	Fenton	苯	Fe ²⁺	·OH	85%	[37]
	UV-Fenton	苯、乙苯、甲苯、 二甲苯混合物 (BETX)	Fe ²⁺	·OH	84%~97%	[92]
	UV-Fenton	甲苯	Fe ²⁺	·OH	92%	[36]
	UV-Fenton	甲苯	Fe ²⁺	·OH	>90%	[46]
	UV-Fenton	甲苯	Fe ²⁺	·OH	85.31%	[48]
	UV-Fenton	甲苯	Fe ²⁺	·OH	80%	[47]
	FeS ₂ -Fenton	甲苯	FeS ₂	·OH	95%	[52]
	Fe/ZSM-5-Fenton	甲苯	Fe/ZSM-5	·OH	>85%	[54]
过硫酸盐 氧化	Fe ₃ O ₄ @C-Fenton	正辛烷	Fe ₃ O ₄ @C	·OH	84%	[55, 56]
	UV-AC-Fenton	正辛烷	AC、Fe ²⁺	·OH	>80%	[93~94]
	SC _{FeK} -SiC/Fenton	甲硫醇	SC _{FeK} -SiC	·OH	约 100%	[57]
	FeOCl/AC-Fenton	二氯乙烯	FeOCl/AC	·OH	86.5%	[95]
	UV-PMS	甲苯、乙酸乙酯	—	·SO ₄ ⁻ 、·OH	98%、96%	[61]
	UV-PDS	氯苯	—	·SO ₄ ⁻ 、·OH	97%	[66]
	UV-PDS-KMnO ₄	甲苯	MnO _x	·SO ₄ ⁻ 、·OH	>90%	[67]
	Fe ²⁺ /MoS ₂ -PMS	氯苯、甲苯、苯乙烯	Fe ²⁺ 、MoS ₂	·SO ₄ ⁻ 、·OH	83%、84%、97%	[96]
	Co ₃ O ₄ /AC-PMS	甲苯	Co ₃ O ₄ /AC	·SO ₄ ⁻ 、·OH	>90%	[69]
湿式-催化 臭氧化	MnCo _x /Kaolin-PMS	甲苯	MnCo _x /Kaolin	·SO ₄ ⁻ 、·OH	98%	[72]
	CoS ₂ /AC-PMS	氯苯、甲苯、苯乙烯	CoS ₂ /AC	·SO ₄ ⁻ 、·OH	>90%	[74]
	Co/NCNT-PMS	氯苯	Co/NCNT	·SO ₄ ⁻ 、·OH	>90%	[70]
	Co/SBA-15-PMS	甲苯	Co/SBA-15	·SO ₄ ⁻ 、·OH	95%	[97]
	Co/CN-PMS	甲苯	Co/CN	·SO ₄ ⁻ 、·OH	>90%	[98]
	MWCNTs-PMS	苯乙烯	多壁碳纳米管 (MWCNTs)	·SO ₄ ⁻ 、·OH	98%	[99]
	WMO	甲苯	—	·OH	97.08%	[81]
	H ₂ O ₂ -O ₃	三氯乙烯	—	·OH	94%	[85]
Ag/MnO ₂ -WCO	Ag/MnO ₂ -WCO	甲硫醇	Ag/MnO ₂	·OH、·O ₂ ⁻ 、 ¹ O ₂	97%	[90]
	MnO _x /AC-WCO	甲苯	MnO _x /AC	·OH、·O ₂ ⁻	71.82%	[91]

MnO₂、活性炭) 表面产生·OH, 氧化液相或气液混合相中的 VOCs。常以金属氧化物或碳材料作为催化剂, 比较适用于中低浓度的芳香烃类、醛醇类 VOCs, 不同浓度、种类的 VOCs, 其降解效率通常在 60%~95% 之间。相较于 H₂O₂ 和过硫酸盐, O₃ 能够通过臭氧发生器源源不断产生, 因此能够长时间连续不断地治理 VOCs。但 O₃ 产生的能耗较高, 且逃逸出去的 O₃ 会造成二次污染。

5.2 针对不同类型 VOCs 各高级氧化法的性能对比

对烷烃类 VOCs 来说, 均相 AOPs 对其的去除并不是特别高效, 主要原因为其具有稳定的分子结构和疏水性。为此, 需要采用高吸附性、高活性的双功能催化剂提高 VOCs 的气液传质效率与活性氧的产生效率, 从而提高烷烃类 VOCs 的降解效率。对芳香类 VOCs 来说, Fenton 反应对其去除率可以达到 80% 以上, 但简单的 Fenton 反应 UV 很难对中间产物进行深度降解并将去除率进一步提高到 90% 以上。相对而言, P-AOPs 反应的去除率在 90% 以上, 副产物较少。因为 P-AOPs 除了可以产生·OH, 还可以产生·SO₄⁻, 其中·SO₄⁻ 对芳香类 VOCs 具有高的选择性, 这使得·SO₄⁻ 能够在初始阶段对芳香类 VOCs 进行氧化, 随后产生的中间体又会被低选择性的·OH 氧化成 CO₂。·SO₄⁻ 和·OH 的协同作用是 P-AOPs 反应对芳香类 VOCs 降解性能更好的原因^[66]。对含硫、含氯的 VOCs 来说, 不论是 Fenton 反应、P-AOPs 反应还是 WCO 体系对其的去除率都在 90% 以上。众所周知, 催化剂容易因 S-VOCs、Cl-VOCs 中毒是传统催化氧化工艺的主要挑战之一, 而水相耦合高级氧化技术的出色去除能力将为 S-VOCs、Cl-VOCs 的净化提供另一种有前途的策略^[53]。

6 结语与展望

本文综述了水相耦合高级氧化技术氧化 VOCs 研究的最新进展, 包括湿式-光催化氧化、Fenton 氧化、过硫酸盐氧化和湿式-催化臭氧化等方面的研究成果, 探究了各类高级氧化技术中产生的活性氧。湿式-光催化氧化适用于低浓度 VOCs, 具有常温常压操作、无二次污染等优点; Fenton 氧化适用于治理中低浓度的 VOCs, 具有成本低、反应条件温和等优点, 但其对 pH 变化比较敏感且产生的铁泥需要处理; 过硫酸盐氧化适用于治理中低浓度的 VOCs, 具有氧化效率高、矿化彻底、无二次污染等优点, 并且针对复杂成分的 VOCs 时也能

适用; 湿式-催化臭氧化适用于不饱和烃类、芳香类以及醇类 VOCs, 臭氧易制取, 因此能够进行连续反应, 但需要对末端逃逸的臭氧进行处理。因此, AOPs 氧化吸收与传统的有机溶剂吸收技术和化学氧化吸收技术相比, 水相耦合高级氧化技术成本更低、产生的废液更少、对 VOCs 的净化效率更高且选择性低, 能够降解绝大多数种类的 VOCs。

尽管水相耦合高级氧化 VOCs 技术取得了很大的进展, 但仍存在部分问题: ①对于疏水性的 VOCs, 其较大气液传质阻力是影响 VOCs 降解效率的一大因素; ②自由基的无用猝灭会降低其利用效率, 导致治理成本增加; ③高级氧化技术氧化 VOCs 的详细机理至今尚未了解明晰。基于以上问题, 设计增强气液传质的装置(如微纳米气泡强化)、开发高效稳定的催化剂以及与其他工艺组合联用将会是未来研究的一个重要方向。

参考文献

- [1] 栾志强, 王喜芹, 刘媛.《重点行业挥发性有机物综合治理方案》解读——末端治理技术[J].中国环保产业, 2019(11): 7-9.
LIUAN Zhiqiang, WANG Xiqin, LIU Yuan. Unscramble “Comprehensive control scheme on volatile organics in key industries”—End control technology[J]. Comprehensive Control Scheme on Volatile Organics in Key Industries, 2019(11): 7-9.
- [2] 任鹏锟, 仲兆平, 张小霓, 等. 污泥-木屑基活性炭的制备及其对苯系 VOCs 的吸附性能[J]. 化工进展, 2025, 44(6): 3031-3040.
REN Pengkun, ZHONG Zhaoping, ZHANG Xiaoni, et al. Preparation of activated carbon based on sludge and sawdust and its adsorption performance for benzene series VOCs[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(6): 3031-3040.
- [3] 龙文辉. 浅析工业源 VOCs 气体污染治理工艺[J]. 清洗世界, 2024, 40(12): 133-135.
LONG Wenhui. Analysis on the treatment technology of VOCs gas pollution from industrial sources[J]. Cleaning World, 2024, 40(12): 133-135.
- [4] 施高骏, 贾洪柏, 刘军, 等. 低浓度工业源 VOCs 处理技术及其应用[J]. 山东化工, 2025, 54(2): 248-250.
SHI Gaojun, JIA Hongbai, LIU Jun, et al. Low concentration industrial VOCs processing technology and its application[J]. Shandong Chemical Industry, 2025, 54(2): 248-250.
- [5] 朱智慧. 喷漆废气中漆雾處理及有机废气净化技术分析[J]. 科学技术创新, 2024(14): 199-202.
ZHU Zhihui. Analysis of paint mist treatment and organic exhaust gas purification technology in spray paint exhaust gas[J]. Scientific and Technological Innovation, 2024(14): 199-202.
- [6] 王文君, 刘瑞鑫, 王军, 等. 浅析二氧化钛材料可见光降解室内 VOCs 的研究进展[J]. 化工进展, 2024: 1-17. (2024-11-21). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HGJZ20241120004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
WANG Wenjun, LIU Ruixin, WANG Jun, et al. Research progress of visible light degradation of indoor VOCs by titanium dioxide materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024: 1-17. (2024-11-21). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HGJZ20241120004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.

- HGJZ20241120004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ.
- [7] 刘佩希.臭氧耦合过渡金属催化剂脱除多种VOCs和NO_x的试验与机理研究[D].杭州:浙江大学,2024.
- LIU Peixi. Experimental and mechanism study on removal of VOCs and NO_x by ozone-coupled transition metal catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2024.
- [8] 彭钎,董芳,韩维亮,等.低碳烷烃类VOCs催化燃烧耐SO₂催化剂研究现状及进展[J].分子催化(中英文),2025,39(2):188-198.
- PENG Qian, DONG Fang, HAN Weiliang, et al. Current research status and progress of SO₂ resistant catalysts for catalytic combustion of low-carbon alkane VOCs[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2025, 39(2): 188-198.
- [9] 邵杰.复合微生物菌剂构建及其在石化VOCs废气净化中的应用研究[D].舟山:浙江海洋大学,2022.
- SHAO Jie. Construction of compound microbial inoculum and its application in purification of petrochemical VOCs waste gas[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2022.
- [10] 白佳慧.低温等离子体降解混合VOCs的研究[D].上海:东华大学,2024.
- BAI Jiahui. Study on degradation of mixed VOCs by low temperature plasma[D]. Shanghai: Donghua University, 2024.
- [11] 金丽丽,王文洁,周瑛,等.TiO₂/g-C₃N₄水吸收耦合光催化降解异丙醇废气[J].能源环境保护,2023,37(6):147-155.
- JIN Lili, WANG Wenjie, ZHOU Ying, et al. TiO₂/g-C₃N₄ water absorption coupled photocatalytic degradation of isopropanol exhaust gas[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(6): 147-155.
- [12] 吴敏艳,周瑛,王文洁,等.生物柴油吸收VOCs的特性及热力学[J].中国环境科学,2021,41(7):3153-3160.
- WU Minyan, ZHOU Ying, WANG Wenjie, et al. Absorption and thermodynamics of VOCs by biodiesel[J]. China Environmental Science, 2021, 41(7): 3153-3160.
- [13] 应天彪,张瑞娜,刘华彦,等.离子液体体系吸收分离芳香族挥发性有机化合物的研究进展[J].石油化工,2022,51(12):1465-1476.
- YING Tianbiao, ZHANG Ruina, LIU Huayan, et al. Ionic liquid system for absorption and separation of aromatic volatile organic compounds[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(12): 1465-1476.
- [14] 何璐红,刘华彦,卢哈锋,等.复配表面活性剂水溶液处理甲苯气体的研究[J].中国环境科学,2013,33(7):1231-1236.
- HE Luhong, LIU Huayan, LU Hanfeng, et al. Removal of toluene by mixed surfactant aqueous solutions[J]. China Environmental Science, 2013, 33(7): 1231-1236.
- [15] FU Lipei, ZUO Jiang, LIAO Kaili, et al. Preparation of adsorption resin and its application in VOCs adsorption[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(5): 167.
- [16] WEI Qing, YANG Jie, TIAN Changan, et al. Research on the progress of VOCs adsorption by biomass nanocomposites[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2194(1): 012023.
- [17] KRUGLY Edvinas, PITAK Oleh, CIUZAS Darius, et al. Removal of VOCs from wood processing ventilation air by advanced oxidation gas-to-particle prototype system[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 161: 520-527.
- [18] EPELLE Emmanuel I, MACFARLANE Andrew, CUSACK Michael, et al. Ozone application in different industries: A review of recent developments[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140188.
- [19] 朱秋莲,王秉好,卢哈锋.TiO₂@PT光催化剂的构建及其光催化降解甲苯性能[J].中国环境科学,2024,44(1):65-71.
- ZHU Qiulian, WANG Binghao, LU Hanfeng. Construction of TiO₂@PT photocatalyst and its study on photocatalytic degradation of toluene[J]. China Environmental Science, 2024, 44(1): 65-71.
- [20] AUTIN Olivier, HART Julie, JARVIS Peter, et al. Comparison of UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics[J]. Water Research, 2012, 46(17): 5655-5662.
- [21] WANG Cong, ZHAO Jingyu, CHEN Congmei, et al. Catalytic activation of PS/PMS over Fe-Co bimetallic oxides for phenol oxidation under alkaline conditions[J]. Applied Surface Science, 2021, 562: 150134.
- [22] ZHOU Bing, KE Quanli, CHEN Kai, et al. Adsorption and catalytic ozonation of toluene on Mn/ZSM-5 at low temperature[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 657: 119146.
- [23] GOSSEN Mira, GOVINDARAJAN Dhivakar, JOHN Anju Anna, et al. ElectroH₂O: Development and evaluation of a novel treatment technology for high-brine industrial wastewater[J]. Science of The Total Environment, 2023, 883: 163479.
- [24] XIE Ruijie, LEI Dongxue, ZHAN Yujie, et al. Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene over F-doped TiO₂ in a wet scrubbing process[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 121025.
- [25] MONTECCHIO Francesco, BÄBLER Matthias U, ENGVALL Klas. Development of an irradiation and kinetic model for UV processes in volatile organic compounds abatement applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 569-582.
- [26] XU Zhenmin, CHAI Wei, CAO Jiachen, et al. Controlling the gas-water interface to enhance photocatalytic degradation of volatile organic compounds[J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(7): 1140-1148.
- [27] ZHAN Yujie, JI Jian, HUANG Haibao, et al. A facile VUV/H₂O system without auxiliary substances for efficient degradation of gaseous toluene[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1422-1429.
- [28] LIU Biyuan, ZHAN Yujie, XIE Ruijie, et al. Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene in a bubbling reactor of water[J]. Chemosphere, 2019, 233: 754-761.
- [29] SEKIGUCHI Kazuhiko, MORINAGA Wakana, SAKAMOTO Kazuhiko, et al. Degradation of VOC gases in liquid phase by photocatalysis at the bubble interface[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97(1/2): 190-197.
- [30] SHAYEGAN Zahra, LEE Chang-Seo, HAGHIGHAT Fariborz. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2408-2439.
- [31] BALCIOGLU ILHAN Esra Billur, ILHAN, Fatih, KURT Ugur, et al. An optimization study of advanced Fenton oxidation methods (UV/Fenton-MW/Fenton) for treatment of real epoxy paint wastewater[J]. Water, 2024, 16(4): 605.
- [32] DU Zhaojun, YUAN Ying, ZHOU Changsong, et al. Gaseous toluene heterogeneous oxidative degradation by iron-based hypercrosslinked polymeric resin LXQ-10[J]. Fuel, 2023, 344: 128080.
- [33] LIMA Vanessa N, RODRIGUES Carmen S D, BORGES Ricardo A C, et al. Gaseous and liquid effluents treatment in bubble column reactors by advanced oxidation processes: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2018, 48(16/17/18): 949-996.
- [34] ZHAN Fuman, LI Caiping, ZENG Guangming, et al. Experimental study on oxidation of elemental mercury by UV/Fenton system[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 81-88.
- [35] LIMA Vanessa N, RODRIGUES Carmen S D, MADEIRA Luís M. Simultaneous treatment of toluene-containing gas waste and industrial wastewater by the Fenton process[J]. Science of The Total Environment, 2020, 749: 141497.
- [36] LIMA Vanessa N, RODRIGUES Carmen S D, MADEIRA Luís M. Sequential gas-liquid treatment for gaseous toluene degradation by Fenton's oxidation in bubble reactors[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(3): 103796.

- [37] LIU Gaoyuan, HUANG Haibao, XIE Ruijie, et al. Enhanced degradation of gaseous benzene by a Fenton reaction[J]. RSC Advances, 2017, 7(1): 71–76.
- [38] LIU Yangxian, SHI Shuo, WANG Yan. Removal of pollutants from gas streams using Fenton (–like) –based oxidation systems: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125927.
- [39] ORAL Ozlem, ARSLAN Şevki, MERCAN DOĞAN Nazime, et al. Methylene blue treatment with zero-valent iron/pyrite/H₂O₂ system under static and continuous flow conditions: Reaction mechanism and toxicity evaluation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 139: 149–161.
- [40] ZHENG Chunming, CHENG Xiangzhi, CHEN Peipei, et al. Ordered mesoporous hematite promoted by magnesium selective leaching as a highly efficient heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. RSC Advances, 2015, 5(51): 40872–40883.
- [41] YANG Ziyi, WU Shimin, SUN Hangyu, et al. Efficient degradation of organic compounds in landfill leachate *via* developing bio-electro-Fenton process[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 319: 115719.
- [42] ARIMI Milton M, ZHANG Yongjun, NAMANGO Saul S, et al. Reuse of recalcitrant-rich anaerobic effluent as dilution water after enhancement of biodegradability by Fenton processes[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 168: 10–15.
- [43] GIANNAKIS Stefanos, LÓPEZ María Inmaculada Polo, SPUHLER Dorothee, et al. Solar disinfection is an augmentable, *in situ*–generated photo–Fenton reaction: Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 198: 431–446.
- [44] YUAN Yue, LAI Bo, YANG Ping, et al. Treatment of ammunition wastewater by the combined Fe⁰/air and Fenton process (1stFe⁰/air–Fenton–2ndFe⁰/air) [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 65: 286–294.
- [45] WU Yiting, YU Yihui, NGUYEN Van–Huy, et al. Enhanced xylene removal by photocatalytic oxidation using fiber–illuminated honeycomb reactor at ppb level[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 717–725.
- [46] HANDA Misako, LEE Yuson, SHIBUSAWA Mai, et al. Removal of VOCs in waste gas by the photo–Fenton reaction: Effects of dosage of Fenton reagents on degradation of toluene gas in a bubble column[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(1): 88–97.
- [47] LIU Gaoyuan, JI Jian, HUANG Haibao, et al. UV/H₂O₂: An efficient aqueous advanced oxidation process for VOCs removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 324: 44–50.
- [48] GUO Weiwei, LI Tianqi, CHEN Qianru, et al. The roles of wavelength in the gaseous toluene removal with OH from UV activated Fenton reagent[J]. Chemosphere, 2021, 275: 129998.
- [49] PAN Xuqin, GU Zhepei, CHEN Weiming, et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton–like process for wastewater decontamination: A review[J]. Science of The Total Environment, 2021, 754: 142104.
- [50] LI Jiayi, PHAM A Ninh, DAI Ruobin, et al. Recent advances in Cu–Fenton systems for the treatment of industrial wastewaters: Role of Cu complexes and Cu composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122261.
- [51] THOMAS Nishanth, DIONYSIOU Dionysios D, PILLAI Suresh C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124082.
- [52] CHOI Kyunghoon, BAE Sungjun, LEE Woojin. Degradation of off–gas toluene in continuous pyrite Fenton system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 31–37.
- [53] HUANG Haibao, XIE Xiaowen, XIAO Fei, et al. A critical review of deep oxidation of gaseous volatile organic compounds *via* aqueous advanced oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(42): 18456–18473.
- [54] XIE Ruijie, LIU Gaoyuan, LIU Dingping, et al. Wet scrubber coupled with heterogeneous UV/Fenton for enhanced VOCs oxidation over Fe/ZSM–5 catalyst[J]. Chemosphere, 2019, 227: 401–408.
- [55] ZHUANG Yuan, YUAN Siyi, LIU Jiemin, et al. Synergistic effect and mechanism of mass transfer and catalytic oxidation of octane degradation in yolk–shell Fe₃O₄@C/Fenton system[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122262.
- [56] ZHUANG Yuan, LIU Jiemin, YUAN Siyi, et al. Degradation of octane using an efficient and stable core–shell Fe₃O₄@C during Fenton processes: Enhanced mass transfer, adsorption and catalysis[J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 146083.
- [57] YANG Jingling, ZHANG Qing, ZHANG Feng, et al. Three-dimensional hierarchical porous sludge–derived carbon supported on silicon carbide foams as effective and stable Fenton–like catalyst for odorous methyl mercaptan elimination[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 358: 136–144.
- [58] LU Qi, LIU Yongze, LI Benhang, et al. Reaction kinetics of dissolved black carbon with hydroxyl radical, sulfate radical and reactive chlorine radicals[J]. Science of The Total Environment, 2022, 828: 153984.
- [59] GHANBARI Farshid, MORADI Mahsa. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 41–62.
- [60] LU Jiaqing, WANG Yukang, MCCALLUM Terry, et al. Harnessing radical chemistry *via* electrochemical transition metal catalysis[J]. iScience, 2020, 23(12): 101796.
- [61] XIE Ruijie, JI Jian, GUO Kaiheng, et al. Wet scrubber coupled with UV/PMS process for efficient removal of gaseous VOCs: Roles of sulfate and hydroxyl radicals[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 632–640.
- [62] WACŁAWEK Stanisław, LUTZE Holger V, GRÜBEL Klaudiusz, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44–62.
- [63] OH Wen–Da, DONG Zhili, LIM Teik–Thye. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169–201.
- [64] LEE Jaesang, VON GUNTEN Urs, KIM Jae–Hong. Persulfate–based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3064–3081.
- [65] TANG Shoufeng, TANG Jiachen, YUAN Deling, et al. Elimination of humic acid in water: Comparison of UV/PDS and UV/PMS[J]. RSC Advances, 2020, 10(30): 17627–17634.
- [66] XIE Ruijie, CAO Jianping, XIE Xiaowen, et al. Mechanistic insights into complete oxidation of chlorobenzene to CO₂ *via* wet scrubber coupled with UV/PDS[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126077.
- [67] XIE Ruijie, SUO Ziyi, GUO Kaiheng, et al. Promoting multiple reactive oxygen species generation for deep oxidation of VOCs by UV/persulfate/permanganate[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124770.
- [68] QIAN Zhen, GUO Yongxue, LUO Mengchao, et al. Unveiling the activity difference cause and ring–opening reaction routes of typical radicals induced degradation of toluene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 471: 134273.
- [69] XIE Ruijie, JI Jian, HUANG Haibao, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate over monodispersed Co₃O₄/activated carbon for

- efficient degradation of gaseous toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 383–391.
- [70] XIE Xiaowen, XIAO Fei, ZHAN Sihui, et al. Deep oxidation of chlorinated VOCs by efficient catalytic peroxide activation over nanoconfined Co@NCNT catalysts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(3): 1625–1635.
- [71] LI Jiebing, HUSSAIN Asif, LI Dengxin, et al. Catalytic performance of graphene–bimetallic composite for heterogeneous oxidation of acid orange 7 from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(8): 7264–7273.
- [72] CHENG Zhangqi, ZHOU Yan, ZHAO Xiaoyu, et al. Efficient removal of VOCs emission from soil thermal desorption via MnCoO_x/Kaolin activating peroxyomonosulfate in wet scrubber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148159.
- [73] HOU Jungang, ZHANG Bo, LI Zhuwei, et al. Vertically aligned oxygenated-CoS₂–MoS₂ heteronanosheet architecture from polyoxometalate for efficient and stable overall water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 4612–4621.
- [74] XIANG Yongjie, XIE Xiaowen, ZHONG Huanran, et al. Efficient catalytic elimination of toxic volatile organic compounds via advanced oxidation process wet scrubbing with bifunctional cobalt sulfide/activated carbon catalysts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(20): 8846–8856.
- [75] JIN Xiaohui, PELDSZUS Sigrid, HUCK Peter M. Predicting the reaction rate constants of micropollutants with hydroxyl radicals in water using QSPR modeling[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 1–9.
- [76] BAVASSO Irene, MONTANARO Daniele, PETRUCCI Elisabetta. Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 34: 101017.
- [77] PROSTĚJOVSKÝ Tomáš, KULIŠTÁKOVÁ Alena, RELI Martin, et al. Photochemical treatment (UV/O₃+UV/H₂O₂) of waste gas emissions containing organic pollutants in pilot plant unit[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 163: 274–282.
- [78] SERIDOU Petroula, KALOGERAKIS Nicolas. Disinfection applications of ozone micro- and nanobubbles[J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, 8(12): 3493–3510.
- [79] TEMESGEN Tatek, HAN Mooyoung. Ultrafine bubbles as an augmenting agent for ozone-based advanced oxidation[J]. *Water Science and Technology*, 2021, 84(12): 3705–3715.
- [80] LIU Ting, ZHANG Bin, LI Wenqian, et al. The catalytic oxidation process of atrazine by ozone microbubbles: Bubble formation, ozone mass transfer and hydroxyl radical generation[J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138361.
- [81] 刘春, 庞晓克, 高立涛, 等. 水介质中微气泡臭氧处理高浓度甲苯气体[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 116–124.
LIU Chun, PANG Xiaoke, GAO Litao, et al. High-concentration toluene gas treatment by microbubble ozonation in water medium[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(1): 116–124.
- [82] REKHATE Chhaya V, SRIVASTAVA J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater—A review[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 3: 100031.
- [83] BIARD Pierre-François, COUVERT Annabelle, RENNER Christophe, et al. Intensification of volatile organic compounds mass transfer in a compact scrubber using the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process: Kinetic study and hydroxyl radical tracking[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(7): 1122–1129.
- [84] CHEN Wei R, SHARPLESS Charles M, LINDEN Karl G, et al. Treatment of volatile organic chemicals on the EPA Contaminant candidate list using ozonation and the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2734–2739.
- [85] DEWULF J, VAN LANGENHOVE H, DE SMEDT E, et al. Combination of advanced oxidation processes and gas absorption for the treatment of chlorinated solvents in waste gases[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(9): 173–180.
- [86] WANG Hao, ZHANG Siyu, HE Xuwen, et al. Comparison of macro and micro-pollutants abatement from biotreated landfill leachate by single ozonation, O₃/H₂O₂, and catalytic ozonation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139503.
- [87] SUO Zhiru, ZHUANG Yuan, ZHAO Yanjun, et al. Bypassing gas–liquid mass transfer resistance in a Fenton wet scrubber for boosting the removal of hydrophobic styrene: Construction of a novel gas–solid–liquid triple-phase interface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 506: 160166.
- [88] QIN Caihong, JIANG Chaochao, GUO Mengke, et al. Dielectric barrier discharge coupled with Fe²⁺, Mn²⁺ and Cu²⁺ scrubbing for toluene removal[J]. *Chemosphere*, 2022, 290: 133306.
- [89] GAO Guoying, SHEN Jimin, CHU Wei, et al. Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 173: 55–62.
- [90] HE Chun, LIAO Yuhong, CHEN Cheng, et al. Realizing a redox-robust Ag/MnO₂ catalyst for efficient wet catalytic ozonation of S-VOCs: Promotional role of Ag(0)/Ag(I)–Mn based redox shuttle[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120881.
- [91] WANG Liangliang, ZHANG Chenhang, XU Tongzhou, et al. Treatment of VOCs with a wet scrubbing–catalytic ozonation process: Efficiency, mechanism and pilot-scale application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 336: 126223.
- [92] YAN Luchun, LIU Jiemin, FENG Zhenhua, et al. Continuous degradation of BTEX in landfill gas by the UV–Fenton reaction[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(2): 1452–1459.
- [93] CHEN Haiying, LIU Jiemin, PEI Yipu, et al. Study on the synergistic effect of UV/Fenton oxidation and mass transfer enhancement with addition of activated carbon in the bubble column reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 82–91.
- [94] CHEN Haiying, LIU Jiemin, WU Chuandong, et al. A comprehensive mathematical model for analyzing synergistic effect of oxidation and mass transfer enhancement during UV–Fenton removal of VOCs[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131021.
- [95] FU Chenchong, PAN Cong, CHEN Tao, et al. Adsorption–enforced Fenton-like process using activated carbon-supported iron oxychloride catalyst for wet scrubbing of airborne dichloroethane[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136193.
- [96] XIE Xiaowen, CAO Jiachun, XIANG Yongjie, et al. Accelerated iron cycle inducing molecular oxygen activation for deep oxidation of aromatic VOCs in MoS₂ co-catalytic Fe³⁺/PMS system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121235.
- [97] XIE Xiaowen, XIE Ruijie, SUO Ziyi, et al. A highly dispersed Co–Fe bimetallic catalyst to activate peroxyomonosulfate for VOC degradation in a wet scrubber[J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, 8(10): 2976–2987.
- [98] MIAO Huanran, ZHANG Xinwei, ZHANG Xiai, et al. Activation of peroxyomonosulfate by cobalt doped carbon nitride for gaseous VOC degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149743.
- [99] WU Jieman, WANG Jiangen, LIU Chuying, et al. Removal of gaseous volatile organic compounds by a multiwalled carbon nanotubes/peroxyomonosulfate wet scrubber[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(19): 13996–14007.