



紫外光下施氏矿物活化过硫酸盐降解罗丹明 B

刘 慧, 周佳兴, 任鹏飞, 张 健, 秦俊梅, 毕文龙, 倪 月, 刘奋武

(山西农业大学资源环境学院, 山西晋中 030800)

[摘要] 生物合成施氏矿物(Sch)经紫外光催化后可更好地活化过硫酸盐(PS)降解有机污染物质。以罗丹明 B(RhB)为目标污染物,采用响应曲面法确定紫外光(UV)下 Sch 和 PS 的最佳投加量,并探究了 UV/Sch/PS 体系中自由基贡献及不同浓度阴离子对 RhB 降解的影响。结果表明,当 RhB 浓度为 0.01 mmol/L, PS 浓度为 0.5 mmol/L, Sch 质量浓度为 0.5 g/L 时,在紫外光照射 45 min 后 RhB 的降解率可达到 93.7%。在 UV/Sch/PS 体系中,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是主要的活性自由基,其贡献率为 40.6%,而硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的贡献率仅为 12.7%。此外, NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和低浓度的 Cl^- 加入对 RhB 的降解均无显著影响,高浓度的 Cl^- 会对 RhB 的降解产生轻微抑制作用,而 H_2PO_4^- 的浓度越高则对 RhB 的降解抑制作用越明显。

[关键词] 施氏矿物;过硫酸盐;罗丹明 B;高级氧化

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0110-07

Degradation of Rhodamine B by schwertmannite activated persulfate under UV light

LIU Hui, ZHOU Jiaying, REN Pengfei, ZHANG Jian, QIN Junmei, BI Wenlong, NI Yue, LIU Fenwu

(College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030800, China)

Abstract: UV-catalyzed biosynthesis of schwertmannite(Sch) can effectively activate persulfate(PS) to degrade organic pollutants. Rhodamine B(RhB) was used as the target contaminant, and response surface methodology was used to determine the optimal dosage of Sch and PS under ultraviolet(UV) light, and the effect of free radical contribution and different concentrations of anions on the degradation of RhB in UV/Sch/PS system was also investigated. The results showed that when RhB was 0.01 mmol/L, PS was 0.5 mmol/L and Sch was 0.5 g/L, the degradation rate of RhB could reach 93.7% after 45 min of UV light irradiation. In UV/Sch/PS system, Hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$) was the main active radical, its contribution rate was 40.6%, while the contribution rate of sulfate radical($\text{SO}_4^{\cdot-}$) was only 12.7%. In addition, the addition of NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} and low concentration of Cl^- had no significant effect on the degradation of RhB in UV/Sch/PS system, while high concentrations of Cl^- slightly inhibited the degradation of RhB. However, the higher the concentration of H_2PO_4^- , the more obvious the inhibitory effect.

Key words: schwertmannite; persulfate; Rhodamine B; advanced oxidation

随着印染纺织行业的快速发展,印染废水产生量巨大,已成为我国主要的水体污染源之一^[1]。在印染纺织行业中,偶氮染料应用较为广泛,约占工业应用染料的 80%^[2],其产生的印染废水成分复杂、可生化性差、色度高且处理难度大^[3]。其中,罗丹明 B(RhB)作为一种典型的偶氮染料,被广泛应用于造纸、纺织行业,RhB 生产使用所带来的废水如不妥善

处理,将会对环境及生态系统造成严重危害^[4]。

近年来,高级氧化技术(AOPs)由于具有高氧化性、无选择性、反应速率快等特点,在国内外掀起了研究热潮。其中基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术,是通过活化过硫酸盐(PS)或过一氧硫酸盐(PMS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 将大分子有机物质降解为 CO_2 、 H_2O 等小分子物质^[5]。相较于羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\text{SO}_4^{\cdot-}$

[基金项目] 山西省重点研发计划项目(201803D221002-2, 201903D221015);山西省应用基础研究计划项目(201901D211353, 201901D211385, 20210302124073)

具有更高的氧化还原电位(E_0 为2.5~3.1 V)、更长的存活期($t_{1/2}$ 为30~40 μ s)、较广的pH应用范围^[6-7]。目前,活化PS的主要方式包括热、紫外、超声(US)、碱及过渡金属离子等^[8-12],其中最常见的是 Fe^{2+} 活化在活化时存在pH限制以及活化后产生大量铁泥等缺点^[13]。因此,寻找一种环境友好型催化剂来替代 Fe^{2+} 活化PS,对基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术至关重要。

施氏矿物(Sch)是在酸性矿山废水中产生的一种次生铁矿物^[14],化学式为: $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ ($1 \leq x \leq 1.75$),其含有大量的羟基、硫酸根等基团^[15-16],可作为高级氧化技术降解有机污染物的活化剂^[17-19]。目前,Sch的合成有化学法和生物法两种方法,其中生物法合成的Sch,成本低且纯度较高^[20],是一种储量很足的环境友好型催化剂。将生物合成Sch用于印染废水的处理,有利于改善水环境及生态系统。

目前,生物合成Sch在高级氧化技术领域研究及实际应用较少。因此,本研究以生物合成Sch为活化剂,在紫外光下探究Sch活化PS对RhB的降解及不同浓度阴离子对UV/Sch/PS体系降解RhB的影响,以期基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术处理印染废水提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

RhB($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)为天津市光复精细化工研究所生产;过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硝酸钾、碳酸氢钠、碳酸钠、磷酸二氢钾、氯化钠、硫酸亚铁均为天津市致远化学试剂有限公司生产;浓硫酸为国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇、叔丁醇均为天津市天力化学试剂有限公司生产,所有试剂均为分析纯,实验所有用水均为去离子水。

1.2 Sch的制备

将嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*A. ferrooxidans*)菌液于150 mL改进型9K培养基中活化3次后离心得到浓缩30倍*A. ferrooxidans* LX5细胞悬浮液^[21]。在250 mL锥形瓶中加入1 mL *A. ferrooxidans* LX5细胞悬浮液并加入149 mL去离子水^[22],加入6.67 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用2 mol/L的 H_2SO_4 调节pH为 2.50 ± 0.01 。置于振荡器(转速为180 r/min,温度为28 $^{\circ}\text{C}$)中振荡,培养至 Fe^{2+} 全部氧化为止,过滤并收集矿物沉淀,得到的Sch用pH=2的硫酸洗2~3次,再用去离子水洗2~3次,将所得矿物在50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干后,过100目(0.15 mm)标准检验筛收集备用。

1.3 试验方法

(1)最佳浓度的确定:试验中紫外光源为UVC/254 nm灯,功率为8 W,RhB溶液初始浓度为0.01 mmol/L,通过分析紫外光下Sch对RhB的吸附试验结果,并利用JMP软件中响应曲面法设计出Sch及PS不同浓度的组合后进行优化试验,将得到的试验数据可视化分析,得出Sch和PS的最佳浓度并进行后续试验。

(2)Sch活化PS降解RhB:配制0.01 mmol/L的RhB反应液,加入上述优化后最优浓度的Sch、PS,置于自制光反应箱内反应并在5、10、20、30、45 min取样3 mL,过0.22 μm 滤膜并加入0.5 mL甲醇猝灭自由基,用721型可见分光光度计在554 nm处测定RhB的吸光值,计算其浓度,并记录反应结束后溶液的pH及温度,每组设3个平行。

(3)不同因素的探究:在自由基试验中,试验开始前向0.01 mmol/L的RhB溶液加入1 mL甲醇、2 mL叔丁醇,并设置对照组,加入上述最优浓度的Sch和过硫酸钠后,剩余操作步骤同上述;在不同阴离子浓度试验中,试验开始前向0.01 mmol/L的RhB中加入硝酸钾、碳酸氢钠、碳酸钠、磷酸二氢钾、氯化钠(浓度分别选为目标物质的1、10、100倍)并加入上述最优浓度的Sch和过硫酸钠后,剩余操作步骤同上述。

1.4 分析方法

JSM-7001F型扫描电子显微镜(日本电子)分析矿物形貌;Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克)分析矿物官能团;MiniFlex II型用X射线衍射仪(日本理学)分析矿物矿相;采用JMP软件分析确定Sch和PS的最佳浓度;用721型可见分光光度计在554 nm处测定RhB的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 Sch的表征

Sch的扫描电镜图(a)、X射线衍射图谱(b)和傅里叶变换红外光谱图(c)见图1。

由图1(a)可知,所得矿物为均匀的球形颗粒状物质,且在放大5 000倍下观察到矿物颗粒表面呈现出典型的“猬形”针状毛刺;由图1(b)可知,与Sch的JCPDS标准卡片(PDF#47—1775)的XRD标准衍射峰比较,确定合成的矿物是Sch;由图1(c)可知,在3 209.44 cm^{-1} 处为—OH的伸缩振动吸收峰,1 627.88 cm^{-1} 处是由 H_2O 变形所致,1 118.69、979.81、700.14 cm^{-1} 均为 SO_4^{2-} 的伸缩振动特征峰,609.49 cm^{-1} 是Sch隧道结构内的 SO_4^{2-} 所致,综上,确定合成的矿物为Sch。

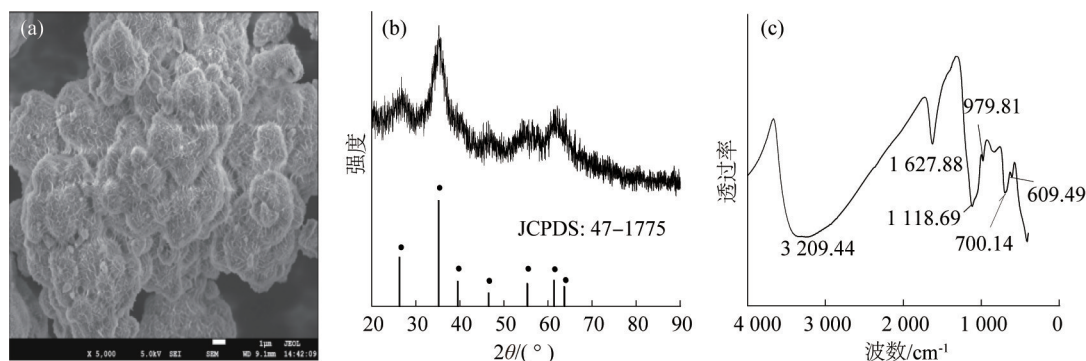


图1 Sch的扫描电镜图、X射线衍射图谱和傅里叶变换红外光谱图

Fig. 1 Scanning electron microscopy, X-ray diffraction spectrum and FTIR spectra of Sch

2.2 紫外光下Sch对RhB的去除效果

考察紫外光下Sch浓度对0.01 mmol/L RhB去除效果的影响,结果见图2。

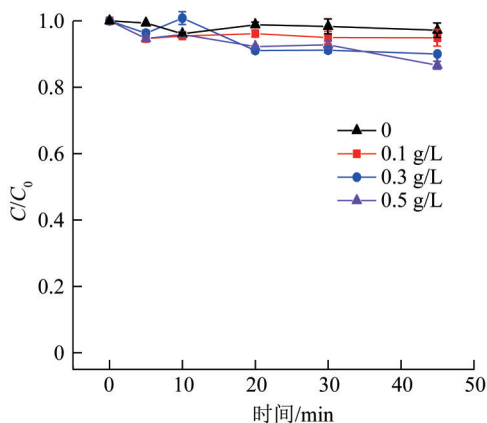


图2 紫外光下Sch浓度对RhB去除效果的影响

Fig. 2 Effect of Sch concentration on RhB removal under UV light

由图2可知,在紫外光下Sch对RhB去除效果有限,当Sch质量浓度为0~0.5 g/L时,在45 min的RhB去除率仅为2.9%~13.4%。随着Sch投加量的增加,对RhB的吸附效果并未明显增强,一方面是由于单独的紫外光对RhB的光解有限,另一方面可能是Sch对RhB吸附效果有限,且在20 min后基本达到吸附解吸平衡,因此Sch浓度的增加并未有效增加吸附量。薛旭东等^[23]研究表明单一的Sch对甲基橙的吸附作用很小,仅为13.1%,进一步佐证了Sch对染料的吸附效果不佳。

2.3 响应曲面法优化紫外光下Sch和PS的最佳浓度

Fe^{2+} 可活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解有机污染物^[24-26],以此推测UV/Sch/PS体系能对有机污染物有良好的降解效果。笔者采用响应曲面法(JMP软件设计)在紫外光下对不同浓度的Sch和不同浓度的PS降解RhB(0.01 mmol/L)进行优化,Sch质量浓度范围为0.1~0.5 g/L,PS

浓度范围为0.1~0.5 mmol/L,设定试验方案后进行优化试验,结果见图3(a),为进一步确定反应最优条件,提高了Sch和PS浓度进行了优化试验,结果见图3(b)。

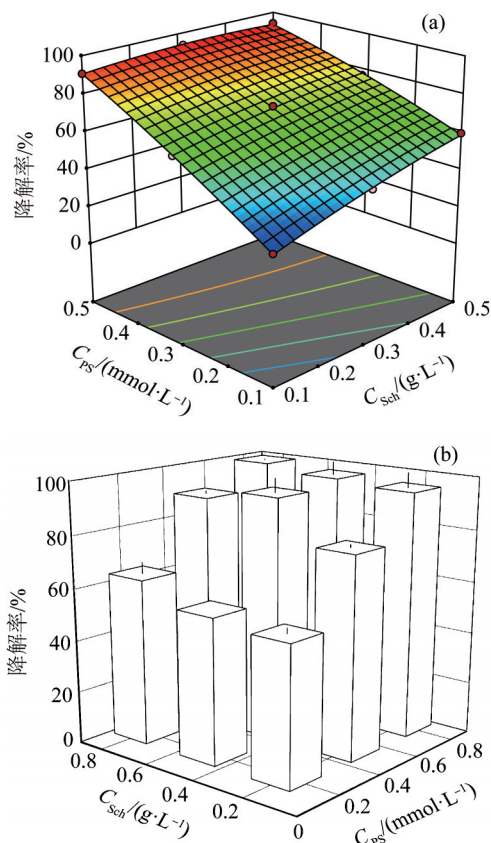


图3 Sch和PS浓度对RhB降解效果的影响

Fig. 3 Effect of Sch and PS concentration on the degradation of RhB

由图3(a)可知,在紫外光下RhB的去除率随着Sch与PS浓度的增加而升高,当PS浓度为0.5 mmol/L和Sch质量浓度为0.5 g/L时,紫外光照射45 min后93.7%的RhB被降解。

由图3(b)可知,当PS浓度为0.8 mmol/L时,剂量为RhB的80倍,此时若Sch质量浓度为0.5 g/L,经紫外光照射45 min后RhB的降解率为96.5%,与PS浓度为0.5 mmol/L、Sch质量浓度为0.5 g/L对比PS成本提高了1.6倍,但RhB的降解率仅提高2.8%;若Sch质量浓度为0.8 g/L,经紫外光照射45 min后99.0%的RhB被降解,与PS浓度为0.5 mmol/L、Sch质量浓度为0.5 g/L时对比Sch和PS成本均提高到1.6倍,RhB的降解率仅提高了5.3%。随着药物投加量的增多,降解率虽有所提高但其增速明显放缓。当PS浓度为0.5 mmol/L、Sch质量浓度为0.5 g/L,紫外光照射45 min后RhB降解率达到93.7%,此时RhB的色度已接近无色,达到高级氧化技术处理印染废水的目的。在此基础上,提高Sch和PS的投加量,虽然会在一定程度上提高RhB的去除但增幅较小,还会使该体系中残留大量Sch和PS,造成不必要的浪费。综上所述,选用PS浓度0.5 mmol/L和Sch质量浓度为0.5 g/L,使体系内Sch和PS充分发挥作用,在紫外光短时间照射下高效降解RhB。

2.4 不同体系对RhB的去除效果

为了验证紫外光下Sch活化PS降解RhB(0.01 mmol/L)的效果,在Sch质量浓度为0.5 g/L,PS浓度为0.5 mmol/L的条件下分别探究了UV、UV/Sch、UV/PS、Sch/PS、UV/Sch/PS等不同体系下RhB的去除效果,结果见图4。

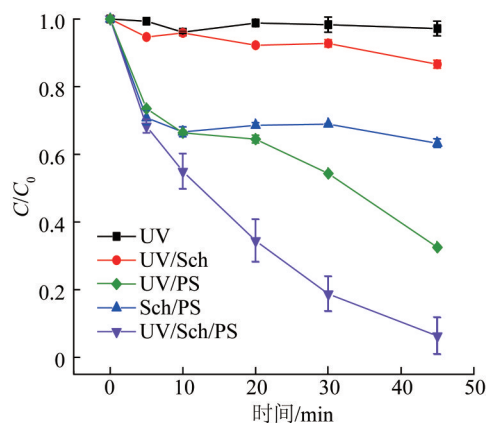


图4 不同体系对RhB的去除效果

Fig. 4 Effect of different systems on the removal of RhB

由图4可知,UV以及UV/Sch对RhB几乎没有降解作用,在45 min时降解效果低于15%。在Sch/PS体系中,Sch本身可活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,在45 min内36.8%的RhB被降解。在UV/PS体系中,紫外光也可活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解RhB,前10 min降解趋势与Sch/PS体系相近,但10 min后快速降解,在45 min

后RhB降解率达到67.5%;在UV/Sch/PS体系中,紫外光的加入大大提升了Sch活化PS对RhB的降解效果,降解率高达93.7%,与Sch/PS体系相比降解率提高了1.5倍,与UV/PS体系相比RhB的降解率提高了26.2%。可能是因为紫外光和Sch均可活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且紫外光可以促进 Fe(III) 向 Fe(II) 的转化^[26],使PS被循环活化,从而使RhB降解率提高。

在相同剂量条件下不同体系降解RhB的效果:UV/Sch/PS>UV/PS>Sch/PS>UV/Sch>UV。且有关RhB在其他基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术中表明RhB在NaOH/PMS体系中降解非常缓慢^[27];当RhB浓度为15 $\mu\text{mol/L}$,PMS浓度为480 $\mu\text{mol/L}$,溶液温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 时,在反应60 min后RhB仅有25%的去除率^[28];当RhB浓度为0.1 mmol/L,PS浓度为1.5 mmol/L,CuO浓度为8 mmol/L,UV功率为30 W时,反应60 min后降解率为94.6%^[29]。综上所述,相较于其他活化方法,采用紫外光与活化剂联合活化PS能在短时间内高效降解RhB,且Sch这类活化剂可在酸性矿山废水中自然氧化形成,成本低且易得。因此,UV/Sch/PS体系降解RhB有很强的实际应用价值。

2.5 UV/Sch/PS体系中降解RhB的自由基贡献

在反应开始之前,在溶液中加入自由基清扫剂,甲醇可以猝灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,甲醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数分别为 $1.6 \times 10^7 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$ 和 $1.9 \times 10^9 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$,而叔丁醇通常被用作 $\cdot\text{OH}$ 的清扫剂^[30],因为叔丁醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$4.0 \times 10^5 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$]的反应速率常数远低于 $\cdot\text{OH}$ [$6.0 \times 10^8 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$],故可以通过叔丁醇和甲醇的加入来探究 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 各自的贡献。

在Sch质量浓度为0.5 g/L,PS浓度为0.5 mmol/L的条件下考察UV/Sch/PS体系中降解0.01 mmol/L RhB的自由基贡献,结果见图5。

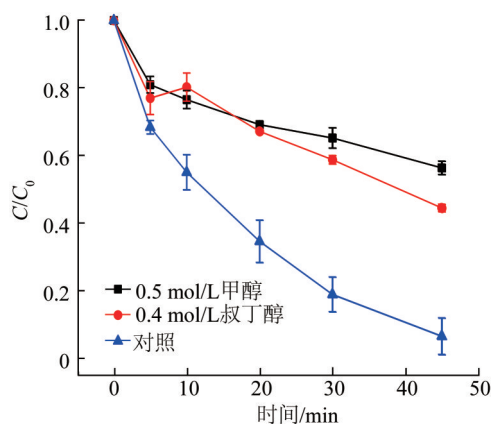


图5 UV/Sch/PS体系中降解RhB的自由基贡献

Fig. 5 Free radical contribution to the degradation of RhB in UV/Sch/PS system

由图 5 可知,加入甲醇后,在 UV/Sch/PS 体系中反应 45 min 后,RhB 的去除率为 43.74%。加入叔丁醇后,在 45 min 时 RhB 去除率为 55.6%。由此可得出为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 对 RhB 的贡献率分别为 12.7%、40.6%,其原因可能是紫外光下 Sch 活化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 又与水反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[31],故在该体系中更易产生 $\cdot\text{OH}$,使得 $\cdot\text{OH}$ 的贡献较大。

2.6 不同浓度阴离子对 UV/Sch/PS 体系降解 RhB 的影响

在 Sch 质量浓度为 0.5 g/L,PS 浓度为 0.5 mmol/L 的条件下,考察紫外光下不同浓度阴离子对 Sch 活化 PS 降解 RhB 的影响,结果见图 6。

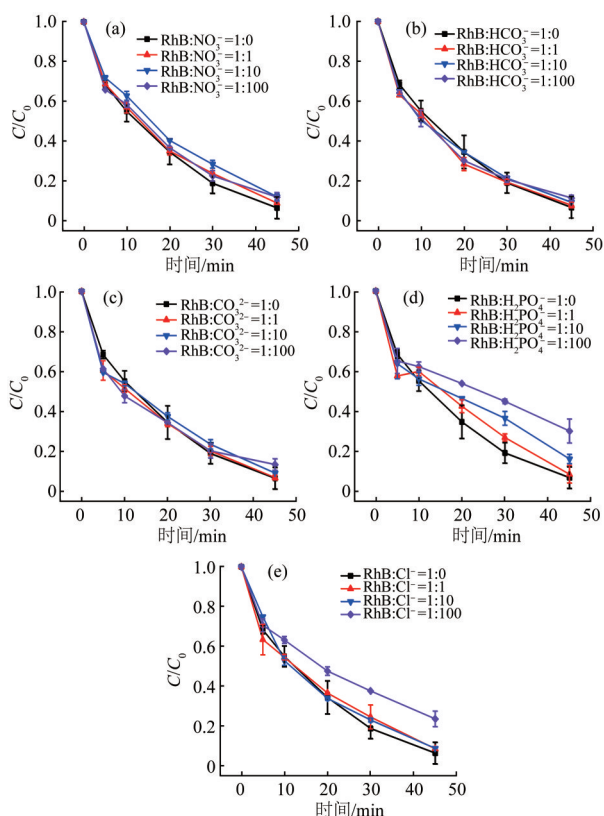
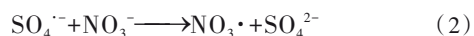
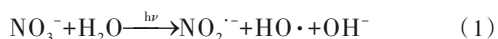


图 6 不同浓度 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 Cl^- 对 UV/Sch/PS 降解 RhB 的影响

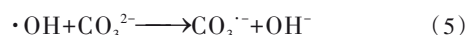
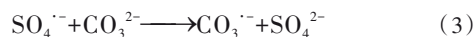
Fig. 6 Effects of different concentrations of NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , Cl^- on the degradation of RhB by UV/Sch/PS system

由图 6(a)可知, NO_3^- 对 UV/Sch/PS 体系降解 RhB 无显著影响,虽然 UV 光下 NO_3^- 有一定的光敏性,但 NO_3^- 也会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成低活性的 $\text{NO}_3\cdot$ 〔式(1)~(2)〕^[32-33],使得 NO_3^- 对该体系降解 RhB 无显著影响。



由图 6(b)、6(c)可知, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对 UV/Sch/

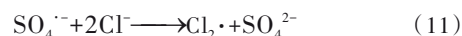
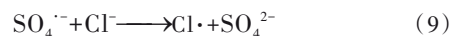
PS 体系降解 RhB 无显著影响。虽然过量的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的加入会使 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 转化为 $\text{HCO}_3\cdot$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 等低活性自由基〔式(3)~(6)〕^[34],但这些低活性自由基可能对该体系的影响不大。



由图 6(d)可知, H_2PO_4^- 会对 UV/Sch/PS 体系降解 RhB 产生抑制作用,且抑制作用随着 H_2PO_4^- 浓度的升高而增强。即加入 0.01、0.1、1 mmol/L H_2PO_4^- 后,RhB 在 45 min 内的去除率相较于对照(不添加 H_2PO_4^-)分别抑制了 1.69%、9.37%、23.42%。一方面可能是 H_2PO_4^- 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成 $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$ 〔式(7)~(8)〕^[35-36],使得反应速率降低。另一方面,随着 H_2PO_4^- 浓度升高, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 也会逐渐升高, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 可以与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 反应生成络合物沉淀,该络合物会导致体系内的 Fe^{2+} 浓度降低,使得活化 PS 的 Fe^{2+} 量会降低,从而抑制了 RhB 在 UV/Sch/PS 体系中的降解。



由图 6(e)可知,低浓度(0.01~0.1 mmol/L)的 Cl^- 对 UV/Sch/PS 体系降解 RhB 无显著影响,而高浓度(1 mmol/L)的 Cl^- 会产生抑制作用。在 UV/Sch/PS 体系中加入 1 mmol/L Cl^- 后,RhB 在 45 min 内的去除率为 76.47%,比对照去除率低了 17.21%,这可能是由于 Cl^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数较低,当浓度较高时才会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成足量的 $\text{ClHO}^{\cdot-}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 等低活性自由基〔式(9)~(11)〕^[37-38], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的减少使得 UV/Sch/PS 体系对 RhB 的降解率降低;而当浓度较低时不足以消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,不会产生大量低活性自由基,因而对该体系影响不大。



3 结论

(1)使用生物法成功制备了 Sch,并在紫外光下用 Sch 活化 PS 高效降解 RhB。在不同体系中降解 RhB 的效果:UV/Sch/PS>UV/PS>Sch/PS>UV/Sch>UV,其中在 UV/Sch/PS 体系降解 RhB 中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性

自由基。

(2)在实际水体中存在的 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和低浓度 Cl^- 对UV/Sch/PS体系降解RhB均无显著影响,高浓度 Cl^- 对该体系有轻微抑制作用,而 H_2PO_4^- 随着浓度的增大抑制效果越明显,以上研究结果可为Sch活化PS降解印染废水提供技术支持。

参考文献

- [1] GU Shiguo, LIAN Fei, YAN Kejun, et al. Application of polymeric ferric sulfate combined with cross-frequency magnetic field in the printing and dyeing wastewater treatment [J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2019, 80(8): 1562-1570.
- [2] 王燕, 孙梅香, 刘松, 等. 响应面法优化光电-Fenton氧化处理印染废水[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 17-21.
WANG Yan, SUN Meixiang, LIU Song, et al. Optimization of photoelectro-Fenton oxidation for treating printing and dyeing wastewater by response surface method [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(3): 17-21.
- [3] 杨生洽, 毕文龙, 张健, 等. 硫酸根自由基对甲基橙的处理效果及机理[J]. 工业水处理, 2020, 40(4): 55-59.
YANG Shenghan, BI Wenlong, ZHANG Jian, et al. Effect and mechanism of sulfate radical on methyl orange treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(4): 55-59.
- [4] DI Jing, JAMAKANGA R, CHEN Qiang, et al. Degradation of Rhodamine B by activation of peroxymonosulfate using Co_3O_4 -rice husk ash composites [J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147258.
- [5] 唐玉朝, 尹汉雄, 黄健, 等. 零价铁活化过硫酸钠对偶氮染料4BS的脱色机理[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1071-1078.
TANG Yuchao, YIN Hanxiong, HUANG Jian, et al. Decoloration mechanism of azo dye 4BS by zero valent iron activated sodium persulfate [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1071-1078.
- [6] 许志至, 徐岗, 蒋素英, 等. 过硫酸钠与双氧水催化降解印染废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(5): 32-35.
XU Zhizhi, XU Gang, JIANG Suying, et al. Study on the catalytic degradation of dyeing wastewater by sodium persulfate and hydrogen peroxide [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(5): 32-35.
- [7] BI Wenlong, WU Yanlin, DONG Wenbo. The degradation of oxytetracycline with low concentration of persulfate sodium motivated by copper sulphate under simulated solar light [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 122782.
- [8] 章晋门, 陈泉源. 热活化过硫酸盐降解染料废水中H酸的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 2977-2981.
ZHANG Jinmen, CHEN Quanyuan. Degradation of H acid in dye making wastewater by thermally activated persulfate [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(12): 2977-2981.
- [9] 李社锋, 王文坦, 邵雁, 等. 活化过硫酸盐高级氧化技术的研究进展及工程应用[J]. 环境工程, 2016, 34(9): 171-174.
LI Shefeng, WANG Wentan, SHAO Yan, et al. Progress in advanced oxidation technology of activated persulfate and its engineering application [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(9): 171-174.
- [10] ZHANG Yiqing, ZHANG Jiefeng, XIAO Yongjun, et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/ H_2O_2 and UV/persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 526-534.
- [11] 钟敏, 李孟, 卢芳, 等. 热活化过硫酸盐联合混凝处理微乳浊液的机理[J]. 中国环境科学, 2021, 41(2): 704-712.
ZHONG Min, LI Meng, LU Fang, et al. Mechanism of thermal-activated persulfate combined with coagulation in the treatment of microemulsion [J]. China Environmental Science, 2021, 41(2): 704-712.
- [12] 毕文龙, 杨鑫, 刘奋武, 等. 低含量 Fe^0 /过硫酸盐体系降解除刚果红[J]. 水处理技术, 2020, 46(6): 60-64.
BI Wenlong, YANG Xin, LIU Fenwu, et al. Degradation of Congo red by low content Fe^0 /persulfate system [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(6): 60-64.
- [13] 刘博洋, 刘菲, 李圣品, 等. 二价铁催化过氧化氢-过硫酸钠再生活性炭可行性研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(6): 2342-2349.
LIU Boyang, LIU Fei, LI Shengpin, et al. Feasibility on the regeneration of activated carbon by ferrous ion catalyzed hydrogen peroxide coupled with sodium persulfate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(6): 2342-2349.
- [14] SONG Yongwei, YANG Linlin, WANG Heru, et al. The coupling reaction of Fe^{2+} bio-oxidation and resulting Fe^{3+} hydrolysis drastically improve the formation of iron hydroxysulfate minerals in AMD [J]. Environmental Technology, 2021, 42(15): 2325-2334.
- [15] 宋永伟, 王蕊, 杨琳琳, 等. 三种次生矿物固定 *A. ferrooxidans* 的 Fe^{2+} 氧化及成矿性能比较[J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 2073-2080.
SONG Yongwei, WANG Rui, YANG Linlin, et al. Fe^{2+} oxidation and mineralization properties of *Acidithiobacillus ferrooxidans* immobilized on three secondary iron minerals [J]. China Environmental Science, 2020, 40(5): 2073-2080.
- [16] GUO Jing, DONG Chao, ZHANG Jing, et al. Biogenic synthetic schwertmannite photocatalytic degradation of acid orange 7(AO7) assisted by citric acid [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 143: 27-31.
- [17] YAN Su, ZHENG Guanyu, MENG Xiaoqing, et al. Assessment of catalytic activities of selected iron hydroxysulphates biosynthesized using *Acidithiobacillus ferrooxidans* for the degradation of phenol in heterogeneous Fenton-like reactions [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 185: 83-93.
- [18] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 995-999.
WANG Kuaibing, FANG Di, XU Zhihui, et al. Biosynthetic schwertmannite as catalyst in Fenton-like reactions for degradation of methyl orange [J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 995-999.
- [19] YAN Su, ZHAN Lingling, MENG Xiaoqing, et al. Role of schwertmannite or jarosite in photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in ultraviolet/peroxydisulfate system [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 118991.

- [20] 刘奋武, 高诗颖, 崔春红, 等. Ca^{2+} 对酸性硫酸盐环境中次生铁矿物合成的影响[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1142-1148.
LIU Fenwu, GAO Shiyong, CUI Chunhong, et al. Effect of calcium ions on secondary iron minerals formation in sulfate-rich acidic environment[J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1142-1148.
- [21] 陈福星, 周立祥. 生物催化合成的施氏矿物对废水中 Cr(VI) 的吸附[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 11-15.
CHEN Fuxing, ZHOU Lixiang. Adsorption of Cr(VI) in wastewater by catalytic biosynthesis schwertmannite[J]. China Environmental Science, 2006, 26(1): 11-15.
- [22] 周佳兴, 董燕, 刘奋武, 等. NaBH_4 对施氏矿物-黄铁矾生物化学合成的影响及矿物在催化降解甲基橙中的应用[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1242-1251.
ZHOU Jiaxing, DONG Yan, LIU Fenwu, et al. Effect of NaBH_4 on the biochemical synthesis of schwertmannite-jarosite and the application of the minerals in the catalytic degradation of methyl orange[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1242-1251.
- [23] 薛旭东, 王永平, 张思敬. 施氏矿物/ H_2O_2 体系对废水中甲基橙的降解性能及机理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 843-849.
XUE Xudong, WANG Yongping, ZHANG Sijing. Performance and mechanism of oxidative degradation of methyl orange in wastewater by Schwertmannite/ H_2O_2 system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 843-849.
- [24] 张倩, 谢陈飞洋, 仇玥, 等. Fe /污泥基生物炭持久活化过硫酸盐降解酸性橙 G[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3879-3886.
ZHANG Qian, XIE Chenfeiyang, QIU Yue, et al. Durable degradation of orange G using persulfate activated by sludge-derived heterogeneous catalyst[J]. China Environmental Science, 2019, 39(9): 3879-3886.
- [25] 姚宁波, 李学艳, 李青松, 等. Fe(II) 活化过硫酸钠去除水中三氯生[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4737-4744.
YAO Ningbo, LI Xueyan, LI Qingsong, et al. Degradation of triclosan in aqueous solution by sodium persulfate activated with ferrous ions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9): 4737-4744.
- [26] 尹汉雄, 唐玉朝, 黄显怀, 等. 紫外光强化 Fe(II) -EDTA 活化过硫酸盐降解直接耐酸大红 4BS[J]. 环境科学研究, 2017, 30(7): 1105-1111.
YIN Hanxiong, TANG Yuchao, HUANG Xianhuai, et al. Decolorization effect of direct fast scarlet 4BS by Fe(II) -EDTA activated peroxodisulfate under ultraviolet light[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(7): 1105-1111.
- [27] 相青青. 碱活化过一硫酸盐及其在处理染料废水中的应用研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2012.
XIANG Qingqing. Base activation of permonosulfate and its application in dye wastewater treatment[D]. Wuhan: South-central University for Nationalities, 2012.
- [28] 周骏, 肖九花, 肖冬雪, 等. 热/可见光联合活化单过氧硫酸氢盐光敏降解罗丹明 B[J]. 应用化工, 2015, 44(3): 397-400.
ZHOU Jun, XIAO Jiuhua, XIAO Dongxue, et al. Photo-sensitized degradation of Rhodamine B under visible light irradiation combined with thermally activated peroxymonosulfate[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(3): 397-400.
- [29] 张磊, 林子雨, 张文静. 紫外强化 CuO 活化过硫酸盐降解罗丹明 B 染料废水[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11): 82-89.
ZHANG Lei, LIN Ziyu, ZHANG Wenjing. Degradation of dyeing wastewater containing rhodamine B by CuO -activated persulfate with UV strengthening[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(11): 82-89.
- [30] WANG Xiaoning, DONG Wenbo, BRIGANTE M, et al. Hydroxyl and sulfate radicals activated by Fe(III) -EDDS/UV: Comparison of their degradation efficiencies and influence of critical parameters[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 271-278.
- [31] CHANG Xinqiang, LIN Tao, CHEN Wei, et al. A new perspective of membrane fouling control by ultraviolet synergic ferrous iron catalytic persulfate [$\text{UV/Fe(II)}/\text{PS}$] as pretreatment prior to ultra-filtration[J]. Science of the Total Environment, 2020, 737: 139711.
- [32] NIE Minghua, YAN Caixia, LI Meng, et al. Degradation of chloramphenicol by persulfate activated by Fe^{2+} and zerovalent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 507-515.
- [33] 刘义青, 史鸿乐, 付永胜. HCO_3^- 和 NO_3^- 对水中双氯芬酸紫外光解的影响[J]. 中国环境科学, 2018, 38(4): 1329-1335.
LIU Yiqing, SHI Hongle, FU Yongsheng. The influence of bicarbonate and nitrate on the photolysis of diclofenac under UV irradiation[J]. China Environmental Science, 2018, 38(4): 1329-1335.
- [34] LI Wei, JAIN T, ISHIDA K, et al. A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(1): 128-138.
- [35] VILLATA L S, GONZALEZ M C, MÁRTIRE D O. A kinetic study of the reactions of sulfate and dihydrogen phosphate radicals with epicatechin, epicatechingallate, and epigallocatechingallate[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2010, 42(7): 391-396.
- [36] BRUSA M A, GRELA M A. Experimental upper bound on phosphate radical production in TiO_2 photocatalytic transformations in the presence of phosphate ions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5(15): 3294.
- [37] HUANG Ying, YU Xubiao, GAN Huihui, et al. Degradation and chlorination mechanism of fumaric acid based on $\text{SO}_4^{\cdot-}$: An experimental and theoretical study[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(35): 48471-48480.
- [38] ZHANG Xin, QIN Yingzhi, ZHANG Weiting, et al. Oxidative degradation of Orange G in aqueous solution by persulfate activated with pyrite[J]. Water Science and Technology, 2020, 82(1): 185-193.

[作者简介] 刘慧(1998—), 硕士研究生。电话: 18503483589, E-mail: liuhui20141030@163.com。通讯作者: 毕文龙, 博士, 副教授。E-mail: jiaiyangbi@126.com。刘奋武, 博士, 教授。E-mail: lwfw2008@163.com。

[收稿日期] 2022-03-18(修改稿)