



基于亚硫酸盐的高级氧化活化方法最新进展

陈明如, 马可可, 周 律
(清华大学环境学院, 北京 100084)

[摘要] 在基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化水处理技术中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的来源主要集中于过硫酸盐,关于亚硫酸盐[S(IV)]的报道较少。对比分析了S(IV)和过硫酸盐(PS)产生自由基的特点,总结了由S(IV)活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解有机物的机理,介绍了过渡金属活化、光活化、电活化以及多种方式联合活化等方法活化S(IV)并用于废水处理的最新研究进展,讨论了不同活化方法的差异,并对基于S(IV)活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化水处理技术未来的研究方向进行了展望。

[关键词] 活化亚硫酸盐;硫酸根自由基;高级氧化;活化方法

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0109-07

Recent progress in sulfite advanced oxidation activation approaches

CHEN Mingru, MA Keke, ZHOU Lü
(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In the sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)-based advanced oxidation process for water treatment, the main source of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mainly focuses on persulfate (PS), however, there are few reports about sulfite [S(IV)]. The characters of S(IV) and PS based advanced oxidation process were comparatively analyzed, and the production mechanism of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ by S(IV) to degrade organic matters were summarized. Also, the mechanisms of the transition metal activation, photo activation, electricity activation and combined activation methods were elaborated in detail, and the differences between activation methods were discussed. Moreover, the future research direction of advanced oxidation process based on S(VI) activation to produce $\text{SO}_4^{\cdot-}$ for water treatment was prospected.

Key words: active sulfite; sulfate radical; advanced oxidation process; activation methods

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术(SR-AOPs)是近十年来发展起来的一种新型高级氧化技术,在水和废水处理中拥有非常广阔的应用前景。相较于羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E_0=1.8\sim 2.7\text{ V}$, NHE), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更高的氧化还原电位($E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$, NHE)^[1-2]、更长的半衰期($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期为 $30\sim 40\text{ }\mu\text{s}$, $\cdot\text{OH}$ 半衰期为 $1\text{ }\mu\text{s}$)^[3],并具有适用pH范围广、初始反应速率快^[4]等优点。

通过活化可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的试剂有过硫酸盐(PS)、过一硫酸盐(PMS)和亚硫酸盐[S(IV)]。目前对PS与PMS的研究较多^[5-6],而以S(IV)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来源的高级氧化技术目前研究较少。PMS因其稳定性差且活化后水溶液具有强酸性,实用性较低^[7]。与PS相比,S(IV)具有毒性小、价格低的优点,亚硫酸

钠(Na_2SO_3)的老鼠口服半致死量为 $3\ 560\text{ mg/kg}$,而过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)的半致死量为 802 mg/kg ^[4];PS体系会产生残余的过氧化物离子^[8-9],过氧化物离子很稳定且会产生慢性生理毒性^[10],而S(IV)可在降解有机污染物的同时实现自身的氧化,不会造成二次污染^[11]。相较于PS与PMS产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ^[12],S(IV)体系产生的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 同时兼顾氧化性和还原性。例如,在降解含溴有机物时,S(IV)体系具有明显优势,S(IV)作为还原剂,可以消耗含溴中间体,抑制溴酸盐的生成^[13]。

笔者阐述了S(IV)活化产生自由基的机理,总结了过渡金属活化、光活化和电活化以及多种方式联合活化S(IV)的最新研究进展,讨论了不同活化

方法的差异,并对基于S(IV)的高级氧化技术的未来发展进行了展望。

1 S(IV)活化及产生自由基的机理

基于S(IV)的高级氧化的反应机理一般为通过某种活化方式产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 与 O_2 反应生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 可与 HSO_3^- 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 也可发生歧化反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 O_2 , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可与 HSO_3^- 反应生成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$,从而实现硫氧自由基 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 之间的循环,其机理如图1所示^[14]。

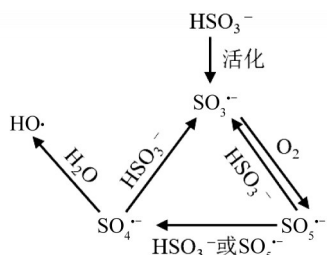


图1 S(IV)产生自由基的原理

Fig. 1 The mechanism of free radicals produced by S(IV)

因为将 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 氧化为 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 需要 O_2 ,在基于S(IV)的高级氧化反应中,溶解氧是至关重要的因素。 HSO_3^- 可与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 反应,多余的 HSO_3^- 会消耗硫氧自由基,因此当S(IV)浓度过高时反应效果反而会下降。多数研究认为有机物是因为与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应而被降解^[15-16],也有部分研究认为有机物是因为与 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 反应而被降解^[17]。

基于S(IV)的高级氧化可应用于降解有机物、氧化或还原金属离子、灭活病原微生物等方面^[4],如何活化S(IV)生成硫氧自由基是目前研究的热点。

2 活化S(IV)的方法

2.1 过渡金属活化

2.1.1 过渡金属离子活化

Fe(II) 、 Cu(II) 、 Co(II) 、 Mn(II) 和 Cr(III) 等过渡金属离子均可以活化S(IV)产生硫氧自由基降解有机物,其机理如图2所示^[4]。

以酸性条件为例(图2),金属离子 M^{n+} 首先和S(IV)形成络合物 $\text{M}^{n+}\text{-S(IV)}$,接着该络合物被氧化为 $\text{M}^{(n+1)+}\text{-S(IV)}$,最后金属离子与S(IV)之间发生电子转移生成 M^{n+} 和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$,该过程完成了金属价态的循环与硫氧自由基的生成。金属离子被还原同时生成自由基的步骤是整个反应过程的限速步骤^[4]。

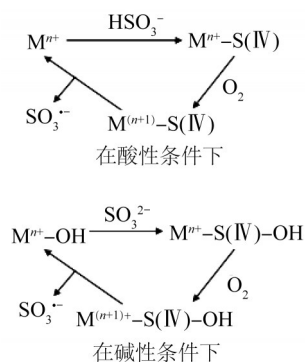


图2 过渡金属离子活化机理

Fig. 2 The mechanism of transition metal ion activation

金属离子活化过程受溶液pH影响。首先,在不同pH下金属离子有不同的形态,pH过高,金属离子会生成氢氧化物沉淀或多羟基络合物,多羟基络合物带负电,难以与同样带负电的S(IV)接触、反应;其次,不同pH条件下S(IV)的形态也不同,当pH过低时,S(IV)会形成 H_2SO_3 ,导致S(IV)以气体形式溢出。不同金属离子形成氢氧化物沉淀的pH不同,最佳活化pH存在差异。 Fe(II/III) 最佳pH为3~5^[9], Cu(I/II) 最佳pH为9~10^[18], Co(II/III) 最佳pH为8~9^[19]。

Fe(III) 与 Fe(II) 的活化效果对比存在争议,可能与被降解的目标污染物有关。Yingtian YU等^[20]发现在 Fe/S(IV) 体系降解双酚A时, Fe(III) 活化效果优于 Fe(II) ,在pH=6、初始S(IV)浓度为1 mmol/L、初始Fe浓度为0.1 mmol/L、底物双酚A初始质量浓度为1 mg/L、反应时间为40 min时, Fe(III)/S(IV) 体系对双酚A的降解率为60%,而 Fe(II)/S(IV) 体系对双酚A的降解率为45%;作者认为在铁离子活化S(IV)的过程中,限速步是 Fe(III)-S(IV) 的分解,而从 Fe(III) 开始反应生成 Fe(III)-S(IV) 比从 Fe(II) 开始反应步骤少、速度快。Pengchao XIE等^[8]发现在 Fe/S(IV) 体系降解染料活性艳红X-3B时, Fe(II) 活化效果优于 Fe(III) ,在pH=6、初始S(IV)浓度为1 mmol/L、初始Fe浓度为0.2 mmol/L、底物X-3B初始质量浓度为20 mg/L、反应时间为30 min时, Fe(II)/S(IV) 体系对X-3B的降解率为50%,而 Fe(III)/S(IV) 体系降解率为5%,作者认为 Fe(III) 更易形成氢氧化物沉淀从而失活。Long CHEN等^[12]在利用 Fe/S(IV) 体系降解橙黄II染料时, Fe(II) 与 Fe(III) 的效果非常相似,在pH=4、初始

为了解决过量的Fe离子消耗 SO_4^{2-} 的问题,可以用纳米零价铁(Fe^0)代替Fe离子活化S(IV)。 Fe^0 缓慢释放 Fe^{2+} ,避免了过量 Fe^{2+} 消耗 SO_4^{2-} ,且 Fe^0 可以在接近中性的条件下反应,反应条件温和^[8]。Fe离子在pH=3~5时活化效果最好,在pH=6时效果略有下降,而 Fe^0 及其改性的物质基本都能在pH为6~7时取得较好的活化效果^[26]。然而纳米零价铁(Fe^0)容易聚集,比表面积大大减小,且在空气中易被氧化,反应活性降低,通常利用其他更稳定的物质负载 Fe^0 来提高 Fe^0 的稳定性。Jing XU等^[27]制备了一种多孔碳负载 Fe^0 复合材料,该材料可在中性条件下活化S(IV)降解染料活性红。利用多孔材料作为分散 Fe^0 的载体,可以促进 Fe^0 悬浮,加强 Fe^0 在水介质中的流动性,抑制 Fe^0 被溶解氧氧化的过程。因此,多孔碳负载 Fe^0 复合材料具有比 Fe^0 、粉末活性炭、工业石墨化碳-铁复合材料更好的活化性能。Rui LI等^[26]对比了 Fe^0 与改性 Fe^0 (硫化物改性 Fe^0 、Ni/ Fe^0 、活性炭负载 Fe^0)的活化效果,发现改性 Fe^0 活化S(IV)降解磺胺二甲嘧啶的效果均优于 Fe^0 ,其中改性Ni/ Fe^0 效果最好,因为Ni也有活化作用。

除 Fe^0 外,其他含Fe的化合物(比如FeS)作为铁源也可以取得相似的活化效果^[28]。

2.1.3 金属氧化物活化

与过渡金属离子活化相比,以金属氧化物为基础的异相活化方法具有可重复利用、成本低、环境友好等优点,金属氧化物异相活化S(IV)成为了目前研究的热点^[29]。异相活化剂投加量通常要大于均相活化剂,异相活化剂投加量通常 $\geq 100 \text{ mg/L}$,而均相金属离子通常只需要 0.1 mmol/L 或更少,换算成盐仅 10 mg/L 左右^[30-31]。常用的异相活化剂是 Fe_2O_3 ^[32]、 $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ ^[33]、 CuO 、 Cu_2O ^[31]、 CoO 、 Co_2O_3 ^[34]等金属氧化物。Yu MEI等^[32]用 Fe_2O_3 活化 NaHSO_3 降解了染料橙黄II,与Fe离子相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaHSO}_3$ 体系适用pH范围更广,在酸性、中性与弱碱性条件下均能反应。

为了解决金属氧化物的回收问题,磁性材料与活化剂的结合受到了关注。具有磁性的金属氧化物(比如 CoFe_2O_4 ^[35]、 CuFe_2O_4 ^[16]、 NiFe_2O_4 ^[36]等)均取得了良好的活化效果。Zizheng LIU等^[35]利用 CoFe_2O_4 活化S(IV)降解美托洛尔,发现 CoFe_2O_4 可至少重复使用5次,克服了 CoO 、 Co_2O_3 和 Co_3O_4 在水中溶解度大、难以分离的缺点。

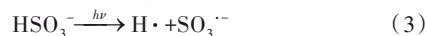
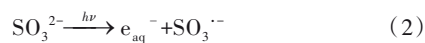
2.1.4 其他基于金属的活化

不同于过渡金属离子或氧化物的活化方式,将金属元素与其他物质(如高分子材料、纳米材料)结合或与其他金属离子掺杂也有良好的活化效果。权晓琪等^[37]利用SBA-15介孔分子筛负载Co的Co-SBA-15固相活化剂活化S(IV)降解了对乙酰氨基苯酚,该反应主要依靠分子筛上负载的Co(II)活化S(IV),该活化剂循环使用5次后对有机物仍有75.45%的去除效果。Lizhi HUANG等^[17]从生物酶中获得启发,合成了单原子铁掺杂二维 MoS_2 纳米材料 $\text{Fe}_{0.36}\text{Mo}_{0.64}\text{S}_2$,该活化剂可以在Fe、Mo的共同作用下活化S(IV),且2种金属之间也会发生氧化还原反应,加快金属价态循环。

2.2 光活化

2.2.1 紫外光活化

S(IV)在紫外光下可被活化产生活性物种,生成的活性粒子 e_{aq}^- ($E_0=-2.9 \text{ V, NHE}$)^[2]、 $\text{H}\cdot$ ($E_0=-2.3 \text{ V, NHE}$)^[2]和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ($E_0=0.63 \text{ V, NHE}$)^[2]还原性较强。其反应过程见式(2)和式(3)^[38]。



当体系中缺乏溶解氧时,体系主要发生高级还原反应。在溶液中溶解氧充足的条件下, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 才能被氧化为氧化性较强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$,此时体系中发生高级氧化反应,或高级氧化反应与高级还原反应同时发生^[38]。高级氧化反应和高级还原反应均可以达到降解有机物的效果。H. MILH等^[39]对比了UV/S(IV)高级还原体系和UV/PS高级氧化体系对环丙沙星的去除效果,当环丙沙星初始浓度为 $60.42 \mu\text{mol/L}$ 、光照波长为 253.4 nm 、功率为 18 W 、S(IV)和PS初始浓度均为 1.0 mmol/L 、不调pH时,UV/PS体系中环丙沙星降解的伪一级速率常数为 0.752 min^{-1} ,UV/S(IV)体系为 0.269 min^{-1} ,UV/PS体系对环丙沙星的降解速度更快,但是UV/S(IV)高级还原体系对含氟有机物的除氟效果更好,UV/S(IV)体系反应 10 min 时除氟率约为95%,而UV/PS体系约为55%。

2.2.2 利用感光活化剂活化

感光活化剂的添加可以进一步提高S(IV)的活化效果,尤其是可见光光敏活化剂的开发为可见光的有效利用提供了可能。光活化剂一般都是半导体,其活化的基本机理是形成光生电子-空穴对,电子和空穴分别与氧气和水反应生成超氧自由基和羟

基自由基,电子和空穴还可与S(IV)反应生成其他活性物质,反应途径见图5^[40]。

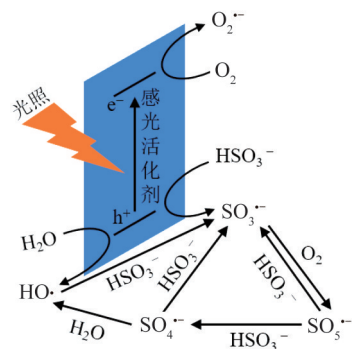


图5 感光活化剂活化S(IV)机理

Fig. 5 S(IV) activation mechanism by photosensitive catalysts

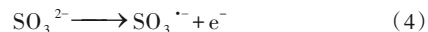
在紫外光活化S(IV)的反应中,M. ENTEZARI等^[40-41]分别利用TiO₂和ZnO在中性条件、253.7 nm紫外光下活化S(IV)降解多氯苯,反应中控制活化剂和S(IV)的物质的量比是关键,否则还原剂和氧化剂自身会发生反应而起不到降解有机物的作用。在可见光活化S(IV)的反应中,B. JUNG等^[42]在模拟太阳光下用BiOBr活化了S(IV),在未调pH、初始S(IV)浓度为25 mmol/L、BiOBr质量浓度为1 g/L、底物三氯乙烯初始浓度为0.25 mmol/L、采用模拟太阳光照射、反应时间为200 min时,三氯乙烯降解率为80%。Yi WEI等^[43]用石墨相氮化碳在可见光下活化S(IV)降解有机污染物,在初始pH=4.6、初始NaHSO₃质量浓度为0.62 g/L、石墨相氮化碳质量浓度为0.4 g/L、底物甲基橙初始质量浓度为20 mg/L、照射光波长大于400 nm、反应时间为20 min时,甲基橙降解率大于95%,该反应主要活性物质为SO₄·⁻和O₂·⁻。在可见光下活化时S(IV)用量较大,金属活化S(IV)的用量在1 mmol/L左右,而感光活化剂在可见光下活化S(IV)的用量≥10 mmol/L。

光活化虽然不易造成二次污染,但对水质要求高,污水中含有的杂质会影响光在水中的传播。光活化更适用于饮用水或微污染水的处理,尤其是已安装UV消毒系统的水厂^[7]。

2.3 电活化

在电活化S(IV)体系中,电流起到在电Fenton和类Fenton反应中类似的作用:(1)利用电极原位生成反应物,例如利用含硫电极原位生成S(IV)、电极溶出获得金属离子;(2)在电极表面通过电子传递直接生成自由基[式(4)]^[44];(3)金属离子在阴极被还

原,加速不同价态金属离子的循环。



含硫元素的电极通过电极反应可以原位生成S(IV)。Longgang CHU等^[45]以负载黄铁矿的改性碳纤维作阴极,通过电极反应向溶液中释放S(IV),电极中的铁元素也可以加速自由基的生成,该电极在pH为3~9、蒽初始浓度为5.62 μmol/L、电流密度为10 mA/cm²时,可在20 min降解约90%的蒽,起主要作用的活性粒子是SO₄·⁻和·OH,该电极至少可以重复使用6次。Tao LUO等^[46]利用不含金属的石墨电极氧化了As(III),在pH=7、电压为2 V、As(III)初始浓度为5 μmol/L时,在体系中加入1 mmol/L的S(IV)可使As(III)的氧化速率从0.008 min⁻¹增加到0.127 min⁻¹,增快了15倍,该体系中阳极区产生的SO₄·⁻、SO₃·⁻、·OH和阴极区由氧气还原生成的HO₂·均对As(III)氧化有贡献。电活化适用pH范围广,但存在电极易损耗、可能产生阳极泥等缺点^[7]。

2.4 多种活化方式联合作用

与单一活化方式相比,多种活化方式的联合作用可以取长补短,通常效率更高。金属活化可与光活化联合作用,在Fe离子活化S(IV)的过程中,限速步骤为FeSO₃⁺的分解,而紫外光可加速该步骤,使反应更快地进行^[47]。Yaoguang GUO等^[11]用UV/Fe(III)/S(IV)体系降解2,4,6-三氯苯酚,当2,4,6-三氯苯酚初始质量浓度为10 mg/L、Fe₂(SO₄)₃初始浓度为0.05 mmol/L、Na₂SO₃初始浓度为1.0 mmol/L、初始pH=4、光照强度为12.7 mW/cm²时,UV/Fe(III)/S(IV)体系在反应180 min后对三氯苯酚的降解率可达到80%以上,而单纯的UV/S(IV)体系或Fe(III)/S(IV)体系在相同条件下的降解率均小于15%。通过电化学反应加速金属离子的价态循环可以起到金属活化与电活化联合活化的作用。Lixin JIA等^[44]用电/Mn(II)/S(IV)体系降解双酚A,当双酚A初始浓度为10 μmol/L、初始pH=6、Mn(II)初始浓度为0.2 mmol/L、S(IV)初始浓度为2 mmol/L、电流为100 mA时,电/Mn(II)/S(IV)体系可在40 min降解约95%双酚A,而Mn(II)/S(IV)体系、电/S(IV)体系仅可分别降解约45%、40%的双酚A。与单独的Mn(II)/S(IV)体系或电/S(IV)体系相比,电流与Mn(II)/S(IV)联用使双酚A的降解率增加了一倍左右,一方面阳极区产生的氧气可以促进Mn(II/III)循环并加速SO₃·⁻氧化为SO₅·⁻,同时阳极区酸性增加,也有助于反应;另一

方面S(IV)可直接被阳极氧化产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 。光活化与电活化联合作用因系统复杂、所需设备多,文献报道较少,仍有待研究。

不同活化方式的对比见表1。

表1 不同活化方式对比

Table 1 Comparison of different activation methods

比较项	优点	缺点
过渡金属活化	经济,均相反应无需复杂昂贵的活化剂,设备简便,无需外加光照或电流	金属离子进入水溶液中造成二次污染,产生含金属沉淀的污泥,出水金属离子含量高
光活化	不易造成二次污染,适用于饮用水或微污染水的处理,尤其是已安装UV消毒系统的水厂	对水质要求高,污水中含有的杂质会影响光在水中的传播
电活化	适用pH范围广	电极易损耗,可能产生阳极泥,目前研究较少

3 结语与展望

基于S(IV)的高级氧化技术具有成本低、环境友好、活化方法多样等优点,已在污水处理领域取得一定进展,但其降解有机物的机理较复杂。S(IV)是一种理想的可以产生硫氧自由基的试剂,然而,基于S(IV)的高级氧化技术的活化方法仍有许多问题有待研究:

(1) 进一步分析S(IV)的活化路径与活化机理,阐述高级氧化过程与高级还原过程对有机物降解的贡献。在活化过程中不同活性自由基的鉴定、自由基对有机物的降解机理需要进一步分析。

(2) 开发更加经济、高效、环保、活化条件温和的活化材料,拓宽其在水和废水领域的应用范围。

(3) 与其他高级氧化技术相结合。S(IV)体系对有机物的降解具有选择性,且很多时候不能将有机物完全矿化,通过与其他高级氧化技术结合,提高有机物矿化率,也是一个重要的研究方向。

参考文献

[1] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(3): 1027-1284.

[2] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution)[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.

[3] HOELDERICH W F, KOLLMER F. Oxidation reactions in the synthesis of fine and intermediate chemicals using environmentally benign oxidants and the right reactor system[J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72(7): 1273-1287.

[4] ZHOU Danan, CHEN Long, LI Jinjun, et al. Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 726-738.

[5] 邵强, 郭铁琼. 铁锰催化剂活化过硫酸盐去除水中苯酚的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 94-97.

SHAO Qiang, GUO Yiqiong. Removal of phenol from water by activation of persulfate with Fe-Mn catalyst[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 94-97.

[6] 吴丹, 苏冰琴, 宋秀兰, 等. 紫外光激活过硫酸盐处理含吡啶有机废水的研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(12): 31-34.

WU Dan, SU Bingqin, SONG Xiulan, et al. Research on the treatment of organic wastewater containing pyridine by ultraviolet light-activated persulfate process[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 31-34.

[7] 米记茹, 田立平, 刘丽丽, 等. 过硫酸盐活化方法的研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 12-17.

MI Jiru, TIAN Liping, LIU Lili, et al. Research progress on persulfate activation method[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 12-17.

[8] XIE Pengchao, GUO Yizhou, CHEN Yiqun, et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 240-248.

[9] ACOSTA-RANGEL A, SÁNCHEZ-POLO M, ROZALEN M, et al. Comparative study of the oxidative degradation of different 4-aminobenzene sulfonamides in aqueous solution by sulfite activation in the presence of Fe(0), Fe(II), Fe(III) or Fe(VI)[J]. Water, 2019, 11: 2332.

[10] LI Ge, WANG Cheng, YAN Yupeng, et al. Highly enhanced degradation of organic pollutants in hematite/sulfite/photo system[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 124007.

[11] GUO Yaoguang, LOU Xiaoyi, FANG Changling, et al. Novel photo-sulfite system: Toward simultaneous transformations of inorganic and organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19): 11174-11181.

[12] CHEN Long, PENG Xinzi, LIU Jihao, et al. Decolorization of orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: Replacement of persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(42): 13632-13638.

[13] XIE Pengchao, ZHANG Li, CHEN Jinhui, et al. Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation[J]. Water Research, 2019, 149: 169-178.

[14] BRANDT C, FABIAN I, VAN ELDIK R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism[J]. Inorganic Chemistry, 1994, 33(4): 687-701.

[15] CHEN Xiaoyan, MIAO Wei, YANG Yulin, et al. Aeration-assisted sulfite activation with ferrous for enhanced chloramphenicol degra-

- dation[J]. Chemosphere, 2020, 238: 124599.
- [16] ZHAO Xiaodan, WU Wenjing, JING Guohua, et al. Activation of sulfite autoxidation with CuFe_2O_4 prepared by MOF-templated method for abatement of organic contaminants[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114038.
- [17] HUANG Lizhi, WEI Xiuli, GAO Enlai, et al. Single Fe atoms confined in two-dimensional MoS_2 for sulfite activation: A biomimetic approach towards efficient radical generation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268: 118459.
- [18] CHEN Long, HUANG Xingyun, TANG Min, et al. Rapid dephosphorylation of glyphosate by Cu-catalyzed sulfite oxidation involving sulfate and hydroxyl radicals[J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(4): 1507-1511.
- [19] ZHAO Xiaodan, WU Wenjing, YAN Yonggui. Efficient abatement of an iodinated X-ray contrast media iohexol by $\text{Co}(\text{II})$ or $\text{Cu}(\text{II})$ activated sulfite autoxidation process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(24): 24707-24719.
- [20] YU Yingtan, LI Suqi, PENG Xinzi, et al. Efficient oxidation of bisphenol A with oxysulfur radicals generated by iron-catalyzed autoxidation of sulfite at circumneutral pH under UV irradiation[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(4): 527-532.
- [21] SHAO Binbin, DONG Hongyu, FENG Liying, et al. Influence of $[\text{Sulfite}]/[\text{Fe}(\text{VI})]$ molar ratio on the active oxidants generation in $\text{Fe}(\text{VI})/\text{sulfite}$ process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121303.
- [22] SHI Zhenyu, JIN Can, ZHANG Jing, et al. Insight into mechanism of arsanilic acid degradation in permanganate-sulfite system: Role of reactive species[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1463-1471.
- [23] JIANG Bo, XIN Shuaishuai, LIU Yijie, et al. The role of thiocyanate in enhancing the process of sulfite reducing $\text{Cr}(\text{VI})$ by inhibiting the formation of reactive oxygen species[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 343: 1-9.
- [24] ZHANG Jing, ZHU Liang, SHI Zhenyu, et al. Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate[J]. Chemosphere, 2017, 186: 576-579.
- [25] JIANG Bo, WANG Xianli, LIU Yukun, et al. The roles of polycarboxylates in $\text{Cr}(\text{VI})/\text{sulfite}$ reaction system: Involvement of reactive oxygen species and intramolecular electron transfer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 457-466.
- [26] LI Rui, DONG Haoran, TIAN Ran, et al. Activation of sulfite by different Fe^0 -based nanomaterials for oxidative removal of sulfamethazine in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117230.
- [27] XU Jing, WANG Xiaoren, PAN Feng, et al. Synthesis of the mesoporous carbon-nano-zero-valent iron composite and activation of sulfite for removal of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 542-549.
- [28] CHEN Yiqun, TONG Yang, XUE Yingwen, et al. Degradation of the β -blocker propranolol by sulfite activation using FeS [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123884.
- [29] 白静, 扶咏梅, 王文琪, 等. 非均相催化过硫酸盐氧化技术研究进展[J]. 化工环保, 2019, 39(3): 247-254.
- BAI Jing, FU Yongmei, WANG Wenqi, et al. Research progresses on heterogeneous catalytic persulfate oxidation technology[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(3): 247-254.
- [30] CHEN Long, LUO Tao, YANG Shaojie, et al. Efficient metoprolol degradation by heterogeneous copper ferrite/sulfite reaction[J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(2): 599-603.
- [31] WU Wenjing, ZHAO Xiaodan, JING Guohua, et al. Efficient activation of sulfite autoxidation process with copper oxides for iohexol degradation under mild conditions[J]. Science of the Total Environment, 2019, 695: 133836.
- [32] MEI Yu, ZENG Jinchuan, SUN Mengying, et al. A novel Fenton-like system of Fe_2O_3 and NaHSO_3 for orange II degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115866.
- [33] YANG Yan, SUN Mengying, ZHOU Jin, et al. Degradation of orange II by $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core shell nanomaterials assisted by NaHSO_3 [J]. Chemosphere, 2020, 244: 125588.
- [34] YUAN Yanan, ZHAO Dan, LI Jinjun, et al. Rapid oxidation of paracetamol by Cobalt(II) catalyzed sulfite at alkaline pH[J]. Catalysis Today, 2018, 313: 155-160.
- [35] LIU Zizheng, YANG Shaojie, YUAN Yanan, et al. A novel heterogeneous system for sulfate radical generation through sulfite activation on a CoFe_2O_4 nanocatalyst surface[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324(Part B): 583-592.
- [36] CHEN Yiqun, LI Mengyu, TONG Yang, et al. Radical generation via sulfite activation on NiFe_2O_4 surface for estril removal: Performance and mechanistic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 495-503.
- [37] 权晓琪, 许佩瑶, 杨帆, 等. 分子筛催化剂-亚硫酸盐体系降解水中对乙酰氨基苯酚[J]. 分子催化, 2019, 33(6): 561-569.
- QUAN Xiaohui, XU Peiyao, YANG Fan, et al. Degradation of acetaminophen in water by molecular sieve catalyst-sulfite system[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2019, 33(6): 561-569.
- [38] CAO Ying, QIU Wei, LI Juan, et al. Review on UV/sulfite process for water and wastewater treatments in the presence or absence of O_2 [J]. Science of the Total Environment, 2020, 765: 142762.
- [39] MILH H, YU XINGYUE, CABOOTER D, et al. Degradation of ciprofloxacin using UV-based advanced removal processes: Comparison of persulfate-based advanced oxidation and sulfite-based advanced reduction processes[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 764: 144510.
- [40] ENTEZARI M, GODINI H, SHEIKHMOHAMMADI A, et al. Enhanced degradation of polychlorinated biphenyls with simultaneous usage of reductive and oxidative agents over UV/sulfite/ TiO_2 process as a new approach of advanced oxidation/reduction processes[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100983.

(下转第124页)