

CaO₂ 基类 Fenton 试剂降解亚甲基蓝机制及影响因素

王卓然, 朴春香

(延边大学 农学院, 吉林 延边 133002)

摘 要: 采用过氧化钙(CaO₂)固体粉末为去除剂,以亚甲基蓝为目标污染物,考察了 CaO₂ 与 EDTA-Fe²⁺ 的水溶混合体系降解亚甲基蓝的效果、作用机制和影响因素。试验结果表明,CaO₂ 粉末在水溶条件下能够与 EDTA-Fe²⁺ 形成类 Fenton 反应体系,450 min 内对亚甲基蓝的去除率可达 95% 以上。体系中主要的功能自由基为羟基自由基和超氧自由基,对亚甲基蓝降解起主导作用的则是羟基自由基。CaO₂: EDTA-Fe²⁺: 亚甲基蓝的最佳物质的量浓度之比为 16:4:1,在此条件下对亚甲基蓝的去除率最大,且体系中存在 Cu²⁺、Cr³⁺ 可提高亚甲基蓝的去除率,Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 则抑制了系统对亚甲基蓝的去除作用。

关键词: 亚甲基蓝; 过氧化钙; EDTA-Fe²⁺; 类 Fenton 试剂; 羟基自由基

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)13-0090-07

Mechanism and Influencing Factors of Methylene Blue Degradation by CaO₂-based Fenton-like Reagent

WANG Zhuo-ran, PIAO Chun-xiang

(College of Agriculture, Yanbian University, Yanbian 133002, China)

Abstract: Calcium peroxide (CaO₂) solid powder and methylene blue (MB) were used as the remover and target pollutant respectively. The effect, mechanism and influencing factors of MB degradation by soluble mixture of CaO₂ and EDTA-Fe²⁺ were investigated. The results showed that CaO₂ powder could form the Fenton-like reaction with EDTA-Fe²⁺ after dissolved in water, and the removal rate of MB reached above 95% within 450 min. The main functional radicals in the system were hydroxyl radical and superoxide radical, while hydroxyl radical played a leading role in MB degradation. The maximum removal rate was obtained when the ratio of CaO₂, EDTA-Fe²⁺ and MB was 16:4:1. In addition, the existence of Cu²⁺ and Cr³⁺ in the system increased the removal rate of MB, while Cl⁻ and HCO₃⁻ inhibited the removal of MB.

Key words: methylene blue; calcium peroxide; EDTA-Fe²⁺; Fenton-like reagent; hydroxyl radical

印染废水成分复杂、色度深、毒性大、可生化性差,是难处理的工业废水之一^[1-3]。目前,在过氧化氢(H₂O₂)水溶液中投加 Fe²⁺ 激发产生羟基自由基

(·OH),进而氧化去除污染物的 Fenton 试剂对印染废水有优异的去除效果^[4]。该技术具有处理效率高、成本相对较低、易操作等特点,科研人员对其

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0501702)

通信作者:朴春香 E-mail:cxpiao@ybu.edu.cn

已经开展了深入的研究^[5-6]。然而 H₂O₂ 进入印染废水后的不稳定性极大地限制了该技术的应用,这是因为印染废水中往往含有浓度高、成分复杂的金属离子,高浓度的 H₂O₂ 溶液被投加至废水中以后,很大一部分被直接分解成水和氧气而没有参与污染物氧化反应过程中,使其处理效率降低^[5]。因此,研发一种可控释放 H₂O₂ 的新型废水化学氧化处理药剂显得十分必要。过氧化钙(CaO₂)作为重要的无机过氧化物受到学者们的关注^[7-8],其遇水可生成 Ca(OH)₂、O₂ 和 H₂O₂。长期以来,CaO₂ 主要作为释氧剂为农牧业生产提供氧气。近期研究表明,在 Fe²⁺ 的催化作用下,CaO₂ 具有较强的氧化有机污染物的能力,并在废水处理、地下水修复中开展了多例工程应用。但是 CaO₂ 氧化处理废水的机制目前还不清楚,特别是 CaO₂ 作用过程的反应历程和主要功能自由基仍未明确^[9-12]。

因此,笔者采用 CaO₂ 固体粉末作为去除剂,并以亚甲基蓝(MB,蓝色)为目标污染物开展试验^[13-15],旨在揭示 CaO₂ 降解亚甲基蓝废水的主要功能自由基,明确过氧化钙氧化去除有机污染物的机制,考察反应的影响因素,以期能够进一步构建具有实际应用潜力的新型类 Fenton 药剂体系。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验试剂:CaO₂(含量为 75%)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,≥97%);亚甲基蓝、30%过氧化氢水溶液、硝酸镁、二水合磷酸二氢钠、十二水合磷酸氢二钠、硝酸钙、碳酸氢钠、氯化钠、七水合硫酸亚铁、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和硝基苯(NB)均为分析纯;四氯化碳(CT,优级纯)、三氯甲烷(CHCl₃,色谱纯)、叔丁醇(TBA,优级纯)。

试验仪器:紫外/可见分光光度计、气相色谱-质谱联用仪。

1.2 试验方法

MB 降解试验:体系 pH 值设定为 7.0,采用二水合磷酸二氢钠和十二水合磷酸氢二钠配制缓冲液。温度设定为 22℃,MB 的初始浓度为 10 μmol/L,反应液的最终体积为 100 mL。向反应容器中依次加入二水合磷酸二氢钠和十二水合磷酸氢二钠缓冲液、MB 和市售过氧化钙粉末,最后加入预先配制的 EDTA-Fe²⁺ 溶液,迅速将反应器置于恒温振荡培养

箱中以恒定的速率振动,定时取样测定 MB 浓度。

自由基检测和掩蔽试验:自由基采用电子顺磁共振波谱仪(EPR)和自由基探针试验测定。EPR 试验以 DMPO 作为自由基捕获剂。探针试验采用 NB 和 CT 作为探针化合物。保持其他条件不变,分别将污染物加入体系中,反应一定时间后取样测定。掩蔽试验则在 CaO₂/EDTA-Fe²⁺/MB 体系中加入一定量的三氯甲烷或叔丁醇,定时取样并测定 MB 浓度。

试验考察了 pH 值、CaO₂ 投量和 EDTA-Fe²⁺ 浓度对 MB 降解效果的影响,MB 的初始浓度均为 10 μmol/L。同时分析了 Cu²⁺、Cr³⁺、HCO₃⁻、Cl⁻ 对 CaO₂ 类 Fenton 反应降解 MB 的影响,离子浓度均为 100 mg/L,pH 值为 7。

1.3 测试方法

取完水样后迅速用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值至 10 左右,使反应停止。MB 浓度采用紫外/可见分光光度计(660 nm 处)测定。硝基苯和四氯化碳分别采用正己烷按 1:1 萃取后,使用气相色谱-质谱联用仪测定。色谱条件:初始温度为 40℃,保持 15 min,以 10℃/min 的程序升温至 220℃,保持 20 min;载气为 He,流速为 1.0 mL/min,不分流,进样口温度为 220℃。质谱条件:采用三重四极杆质谱仪,质谱温度为 230℃,离子源电压为 70 kV;采用安捷伦 HP-5ms 毛细柱,柱长为 30 m,内径为 0.25 mm,壁厚为 0.25 μm。

2 结果与讨论

2.1 MB 的降解效果

MB 的降解效果如图 1 所示。可以看出,在仅添加 CaO₂ 的系统中,反应 450 min 后对 MB 的去除率 <5%,说明 CaO₂ 粉末自身的作用难以有效去除污染物。因此,分析了 CaO₂/EDTA-Fe²⁺ 和 H₂O₂/EDTA-Fe²⁺ 两个类 Fenton 体系对 MB 的去除效果。从 H₂O₂/EDTA-Fe²⁺ 系统的变化曲线可以看出,类 Fenton 反应能够有效去除 MB,但反应过程中可以清楚看到产生了大量微气泡。这可能是因为伴随着降解反应的进行,一部分 H₂O₂ 分解生成了 O₂ 而损失掉,使 H₂O₂ 的利用率降低。在 CaO₂ 体系中,整个反应过程被划分为两个阶段:快速反应阶段和控速反应阶段。第 1 阶段,0~40 min 过程中污染物的浓度迅速降低,反应快速进行;第 2 阶段,后续反应时间内,MB 浓度以基本稳定的速率降低。450 min

内的反应效率达到了95%以上。这与 H_2O_2 基的类Fenton反应曲线(污染物的去除符合准一级反应动力学)具有显著差异,这种差异反映了两个体系的反应机制不同,故需进一步探讨 $\text{CaO}_2/\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 体系的反应机制。另外,在 $\text{CaO}_2/\text{Fe}^{2+}$ 体系中,反应开始后的5 min内MB浓度迅速降低,而后续反应时间内MB的浓度保持稳定,直至反应停止。可能是没有添加EDTA时, Fe^{2+} 会随着反应的进行迅速失去催化活性。因此,在后续试验中采用EDTA络合 Fe^{2+} 开展进一步研究,同时在反应过程中会产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,为避免引起pH值的剧烈变化和催化剂失活,利用磷酸盐缓冲液调节体系的pH值。

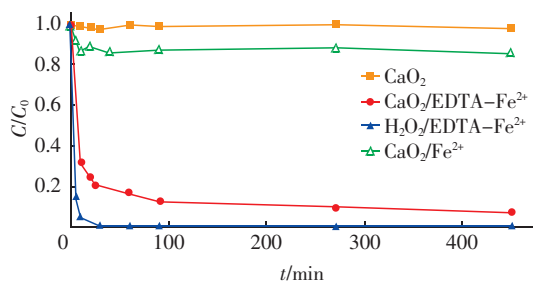
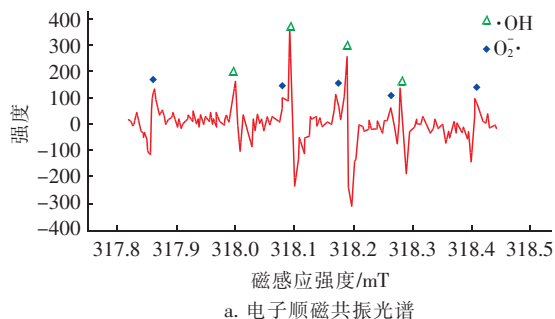


图1 基于过氧化钙的类Fenton降解MB效果

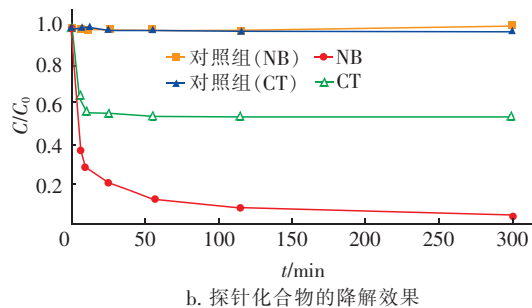
Fig.1 Degradation performance of MB by CaO_2 -based Fenton-like system

2.2 CaO_2 降解 MB 的机制

由于 CaO_2 可能会分解并释放自由基以进一步降解有机物,因此测定了未投加 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 的体系中可能产生的自由基含量(SI)。结果表明, CaO_2 自身分解和固相催化作用只能产生微量的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,这与图1的分析结果一致。图2为探针化合物的降解效果。从图2(a)可以看出,EPR光谱中呈现了1:2:2:1的羟基自由基加成DMPO- OH 的图谱,并且强度较高,说明体系中存在大量的 $\cdot\text{OH}$ 。而不规则的波谱则表示溶液中同时存在 $\text{O}_2^{\cdot-}$,但相比于 $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的波谱强度明显较小。



a. 电子顺磁共振光谱



b. 探针化合物的降解效果

图2 $\text{CaO}_2/\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 体系中电子顺磁共振光谱和探针化合物的降解效果

Fig.2 Spectrum of EPR and degradation of probe compounds in $\text{CaO}_2/\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ system

从图2(b)可以看出,相比于对照组,反应120 min后NB的含量降低了87%,而CT的含量降低了37%,这说明投加 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 后, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的含量显著提高,与EPR波谱结果一致。基于此,推测 CaO_2 可能在溶液中与水反应生成了 H_2O_2 , H_2O_2 受 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 的激发,生成大量的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,从而使亚甲基蓝脱色。

为鉴别 $\text{CaO}_2/\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 体系中主要的功能自由基,开展了自由基掩蔽试验。采用叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 掩蔽剂,采用 CHCl_3 作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 掩蔽剂。这是因为TBA能以较高的反应速率与 $\cdot\text{OH}$ 结合,而 CHCl_3 与 $\cdot\text{OH}$ 结合的速率较低,且与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 有相对较高的反应速率^[16-19]。图3为不同掩蔽剂条件下MB的降解效果。试验过程中, $\text{CaO}_2:\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}:\text{MB}$ 的物质的量浓度之比为16:4:1,MB的初始浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$,pH值为7,TBA和 CHCl_3 的初始浓度分别为30和10 mmol/L。从图3可以看出,在没有添加掩蔽剂时,300 min后对MB的去除率可以达到90%以上。而含有叔丁醇的体系中,MB的去除率降低至37.2%,说明当 $\cdot\text{OH}$ 被部分掩蔽后系统对污染物的去除效率显著降低,可见 $\cdot\text{OH}$ 在污染物的降解过程中具有重要作用。在添加 CHCl_3 的体系中,对MB的去除率仍有86.7%,说明反应过程中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的作用较弱。综上所述, $\cdot\text{OH}$ 在 CaO_2 类Fenton试剂降解MB过程中占主导作用,而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 作用微弱。据此, $\text{CaO}_2/\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 水溶体系的主要降解机制如下:首先是 CaO_2 在水溶液中溶解释放出 H_2O_2 ,其与溶液中存在的 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 形成了类Fenton试剂,并激发出大量的 $\cdot\text{OH}$ 以氧化有机污染物,而 H_2O_2 的消耗又促进了 CaO_2 的溶解,这与

MB 的脱色机制一致^[16]。

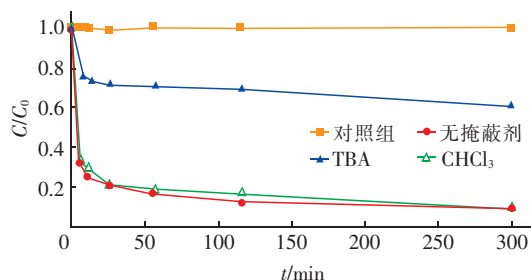


图 3 不同掩蔽条件下 MB 的降解效果

Fig. 3 Degradation effect of MB in different masking reagent

2.3 影响因素分析

2.3.1 pH 值的影响

图 4 为 pH 值对 MB 降解效果的影响。可以看出,随着 pH 值的增加,MB 的降解效果显著下降。当 pH 值为 6 时,60 min 内 MB 的去除率达到 91% 以上。而当溶液 pH 值提高至 8 时,MB 的去除率逐渐降至 65%。这是因为 pH 值的升高一方面显著降低了溶液中 EDTA-Fe²⁺ 的稳定性,使 Fe²⁺ 从溶液中沉淀下来,并迅速生成氢氧化铁沉淀;另一方面, pH 值的提高会降低 CaO₂ 释放出来的 H₂O₂ 的量,降低反应活性^[10-11]。而对于没有添加磷酸盐缓冲溶液的对照组,反应开始的 5 min 内 MB 被显著去除,但随着反应的进行 Ca(OH)₂ 也被同时释放出来,显著提高反应体系的 pH 值,使反应停止。常见的染料废水 pH 值基本稳定在 6.0~8.0 之间, CaO₂ 类 Fenton 反应体系在这一区间对污染物都有较好的降解效果,也说明该体系具有较好的应用潜力。

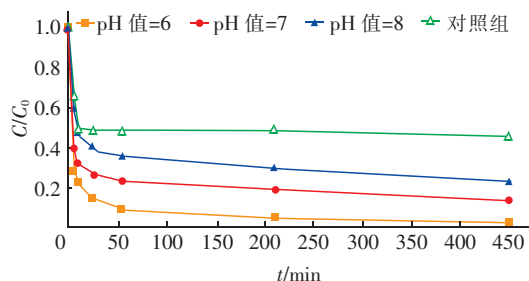


图 4 pH 值对 MB 降解效果的影响

Fig. 4 Effect of pH on MB degradation

2.3.2 CaO₂ 投加量的影响

图 5 为 CaO₂ 投加量对 MB 降解效果的影响。可以看出,当 CaO₂: EDTA-Fe²⁺: MB 的物质的量浓度之比从 4:4:1 增至 16:4:1 过程中,60 min

内 MB 的去除率由 39.5% 显著提高到 84.2%, 可见提高 CaO₂ 投加量促进了过氧化氢的释放, 进一步提高了 MB 去除率。而当比例进一步由 24:4:1 提高至 32:4:1 时, MB 去除率先略升高至 92.3% 而后回落至 85.1%, 这是因为当比例为 32:4:1 时, 反应过程中会释放出过量的 H₂O₂, 掩蔽了 ·OH 的效能。

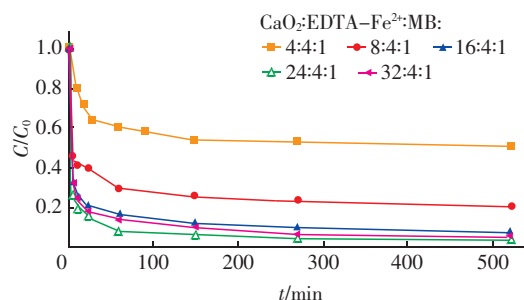


图 5 CaO₂ 投加量对 MB 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of CaO₂ dosage on MB degradation

2.3.3 EDTA-Fe²⁺ 浓度的影响

在本试验中,固定 CaO₂ 与 MB 的物质的量浓度之比为 16:1, 改变 EDTA-Fe²⁺ 的用量从而探讨 EDTA-Fe²⁺ 对反应的影响。图 6 为 EDTA-Fe²⁺ 浓度对 MB 降解效果的影响。

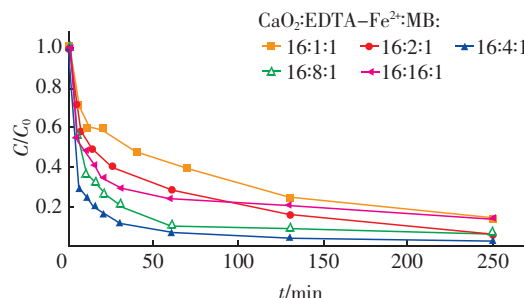


图 6 EDTA-Fe²⁺ 浓度对 MB 降解效果的影响

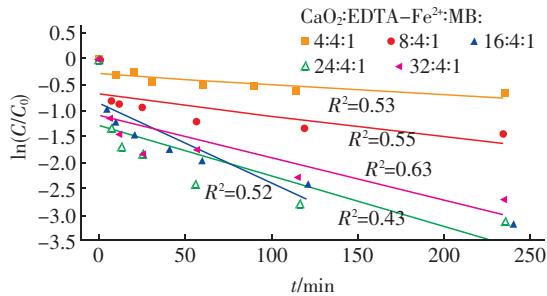
Fig. 6 Effect of EDTA-Fe²⁺ concentration on MB degradation

从图 6 可以看出,当 CaO₂: EDTA-Fe²⁺: MB 的物质的量浓度之比从 16:1:1 变为 16:4:1 过程中,60 min 内对 MB 的去除率从 58% 提高至 92%, 然而当进一步由 16:8:1 提高至 16:16:1 时,对 MB 的去除率从 88.2% 下降到 76.1%。这是因为当铁离子浓度不足时,系统形成的催化能力不足;而铁离子浓度过量时, ·OH 被铁离子掩蔽,未参与 MB 的降解过程,影响了 MB 的降解效率。因此, CaO₂: EDTA-Fe²⁺: MB 的最佳物质的量浓度之

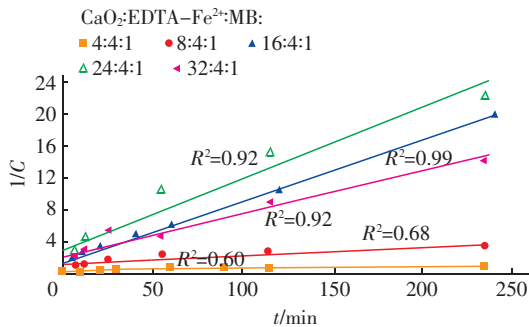
比为 16 : 4 : 1。

2.4 MB 降解动力学

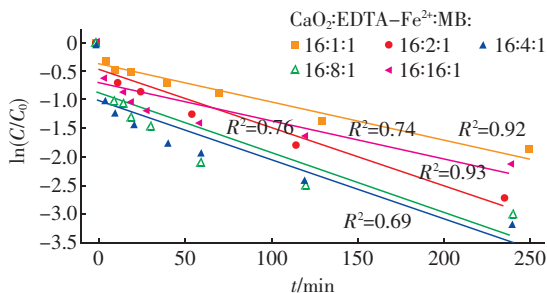
图 7 为不同 CaO_2 和 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 投量下一级和二级反应动力学拟合曲线。从图 7(a)、(b) 可以看出,当 CaO_2 : $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$: MB 的物质的量浓度之比为 16 : 4 : 1 时, CaO_2 类 Fenton 试剂降解 MB 的二级反应动力学方程的相关性系数更高。进一步研究发现,反应曲线的动力学级别还与 CaO_2 和 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 的投加比例显著相关。如图 7(c)、(d) 所示,保持 CaO_2 投加量不变,提高 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 的用量,一级和二级动力学方程拟合后的相关性系数均显著降低,可能是由于 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 投量的增加显著提高了试验初期的反应速率,而中后期的反应速率变化较小,使反应曲线前陡后平。而增加 CaO_2 投量则相应提高了拟合曲线的相关性系数。可见,当 CaO_2 : $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 的比例大于 16 : 4 时,二级反应动力学方程的相关系数均大于 0.92。



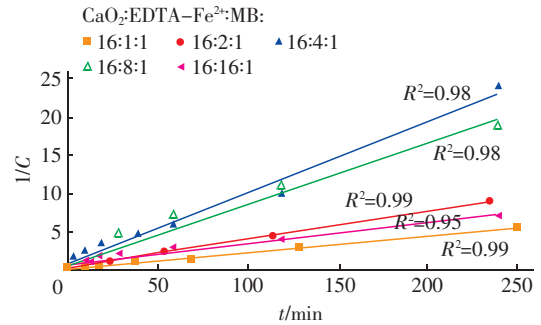
a. 一级反应动力学拟合曲线 (CaO_2)



b. 二级反应动力学拟合曲线 (CaO_2)



c. 一级反应动力学拟合曲线 ($\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$)



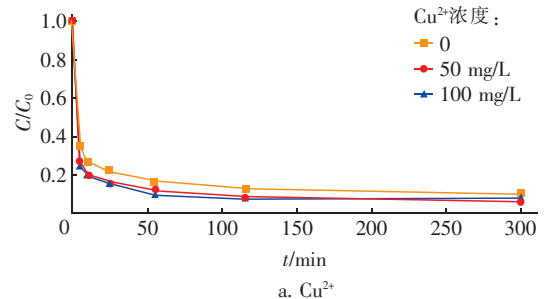
d. 二级反应动力学拟合曲线 ($\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$)

图 7 不同 CaO_2 和 $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ 投量下一级和二级反应动力学拟合曲线

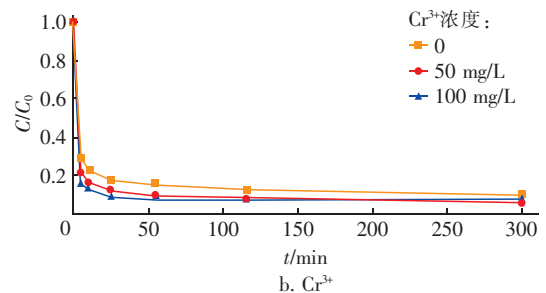
Fig. 7 The first and second order kinetics fitting curves under different CaO_2 and $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$ dosages

2.5 共存离子的影响

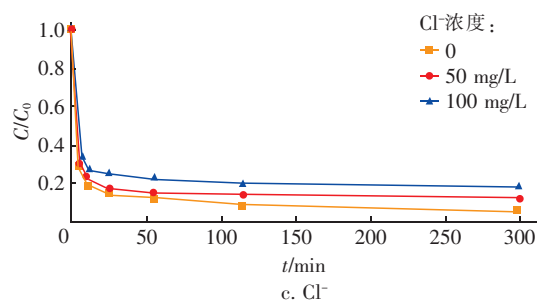
实际印染废水中往往含有多种离子,因此探讨共存离子对系统降解 MB 的影响显得十分必要。当 CaO_2 : $\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}$: MB 的物质的量浓度之比为 16 : 4 : 1 时, Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 这 4 种离子对 MB 降解效果的影响如图 8 所示。



a. Cu^{2+}



b. Cr^{3+}



c. Cl^-

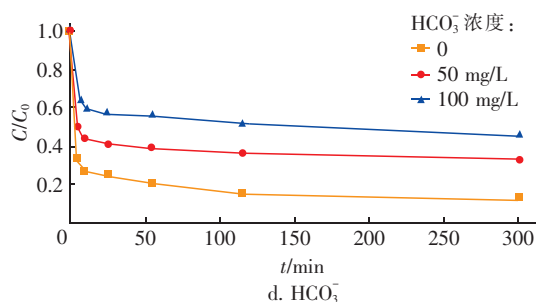


图 8 共存离子对 CaO₂ 类 Fenton 体系降解 MB 的影响

Fig. 8 Effect of coexisting ions on MB degradation by CaO₂-based Fenton-like system

从图 8 可以看出, Cu²⁺、Cr³⁺ 两种阳离子的加入显著加快了对 MB 的去除速率,但随着两种离子的浓度由 50 mg/L 增加至 100 mg/L 时,对 MB 的去除速率并没有进一步提高。可能是因为 Cu²⁺、Cr³⁺ 促进了由 CaO₂ 释放的 H₂O₂ 的分解,提高了 ·OH 的含量,加快了 MB 的降解速率,这与之前关于重金属离子能够加快 H₂O₂ 分解的研究结果一致^[10]。但相比于投加高浓度的 H₂O₂ 水溶液, CaO₂/EDTA - Fe²⁺/MB 体系中 H₂O₂ 含量有限,提高重金属离子含量并不能进一步促进 MB 的降解。同时也说明 CaO₂ 作为固体过氧化物,一方面能够在水溶液体系中提供 H₂O₂,另一方面由于其在水溶液中的溶解度较小,较高浓度的重金属离子不会导致体系中 H₂O₂ 快速分解。

HCO₃⁻、Cl⁻ 两种阴离子对降解反应的影响与阳离子具有显著的不同。HCO₃⁻ 的添加使 CaO₂ 类 Fenton 试剂的降解活性显著降低,当 HCO₃⁻ 投加量为 100 mg/L 时,300 min 内系统对 MB 的去除率由 88.2% 降低至 34.1%。而 Cl⁻ 对降解反应的抑制比较微弱,这是因为 HCO₃⁻ 对反应中起主要降解功能的 ·OH 具有很强的淬灭作用,并能够终止自由基的链式反应,降低反应活性。

3 结论

CaO₂ 粉末能够与水反应释放 H₂O₂,并进一步与 EDTA - Fe²⁺ 在中性条件下形成类 Fenton 试剂而氧化去除 MB,450 min 内对 MB 的去除率达到 95% 以上。自由基探针试验的结果表明, CaO₂ 粉末自身可分解生成 ·OH 和 O₂⁻· 的量极少,而与 EDTA - Fe²⁺ 共同作用后激发产生了大量 ·OH 和 O₂⁻·,并且 ·OH 是该体系降解 MB 的主要功能自由基。

CaO₂: EDTA - Fe²⁺: MB 的最佳物质的量浓度之比为 16:4:1,此时对 MB 的去除率最高达到 96%。Cu²⁺、Cr³⁺ 提高了过氧化钙基类 Fenton 反应的降解活性, HCO₃⁻、Cl⁻ 则降低了反应活性。

参考文献:

- [1] 文淦斌,黄瑞敏,黄春梅,等. Fenton/BAF 组合工艺处理全棉机织布印染废水研究[J]. 中国给水排水, 2011,27(3):16-19.
Wen Ganbin, Huang Ruimin, Huang Chunmei, et al. Fenton oxidation/BAF process for advanced treatment of wastewater from dyeing and finishing of cotton woven fabrics[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(3): 16-19 (in Chinese).
- [2] 伊学农,耿成,董艳玲,等. Fenton + 水解/接触氧化处理涂装废水工程改造与调试[J]. 中国给水排水, 2017,33(22):119-124.
Yi Xuenong, Geng Cheng, Dong Yanling, et al. Reconstruction and commissioning of Fenton/hydrolysis/contact oxidation process for coating wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(22): 119-124 (in Chinese).
- [3] 奚旦立,马春燕. 印染废水的分类、组成及性质[J]. 印染, 2010,36(14):51-53.
Xi Danli, Ma Chunyan. Classification, composition and properties of dyeing effluents[J]. Dyeing & Finishing, 2010, 36(14): 51-53 (in Chinese).
- [4] 刘俊,梅荣武,李军,等. 流化床/Fenton 法处理制药废水研究[J]. 中国给水排水, 2013,29(3):70-73.
Liu Jun, Mei Rongwu, Li Jun, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by fluidized bed/Fenton process[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(3): 70-73 (in Chinese).
- [5] Xu L J, Wang J L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123/124: 117-126.
- [6] Goi A, Viisimaa M, Trapido M, et al. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides [J]. Chemosphere, 2011, 82(8): 1196-1201.
- [7] 李天一,张成武,郭超,等. 纳米 CaO₂ 在含水层的迁移特性及对氯酚降解效果[J]. 中国环境科学, 2017, 37(8):3028-3035.
Li Tianyi, Zhang Chengwu, Guo Chao, et al. Migration

- characteristics of nano calcium peroxide in aquifer and its effect on degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. China Environmental Science, 2017, 37(8): 3028 – 3035 (in Chinese).
- [8] Fu X R, Gu X G, Lu S G, *et al.* Enhanced degradation of benzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with chelated-Fe(II) [J]. Chem Eng J, 2016, 285: 180 – 188.
- [9] Lu X G, Lin P, Jie Q W. Study of pretreatment of textile wastewater using $\text{CaO}_2/\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ advanced Fenton-like oxidation technology [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 675/677(73): 568 – 573.
- [10] Wang H F, Zhao Y S, Su Y, *et al.* Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using calcium peroxide particles: performance and mechanisms [J]. RSC Advances, 2017, 7(8): 4563 – 4571.
- [11] Wang H F, Zhao Y S, Li T Y, *et al.* Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study [J]. Chem Eng J, 2016, 303: 450 – 457.
- [12] Qian Y J, Zhou X F, Zhang Y L, *et al.* Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal [J]. Chemosphere, 2013, 91(5): 717 – 723.
- [13] 蒋雪梅, 滕彦国, 张阳, 等. 亚铁离子活化过二硫酸钠降解亚甲基蓝研究 [J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2015, 51(5): 522 – 526.
- Jiang Xuemei, Teng Yanguo, Zhang Yang, *et al.* Degradation of methylene blue in ferrous ion activated sodium persulfate system [J]. Journal of Beijing Normal University: Natural Science, 2015, 51(5): 522 – 526 (in Chinese).
- [14] 刘娇, 孟范平, 王震宇, 等. 亚甲基蓝光度法研究基于 CaO_2 的 Fenton 反应条件 [J]. 化工学报, 2011, 62(9): 2520 – 2526.
- Liu Jiao, Meng Fanping, Wang Zhenyu, *et al.* Study on condition of CaO_2 -based Fenton reaction by methylene blue spectrophotometric method [J]. CIESC Journal, 2011, 62(9): 2520 – 2526 (in Chinese).
- [15] 张小雪. 赤铁矿非均相类 Fenton 反应降解亚甲基蓝的研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2012.
- Zhang Xiaoxue. Degradation of Methylene Blue by Hematite in Heterogeneous Fenton-like Reaction [D]. Xi'an: Xi'an University of Science & Technology, 2012 (in Chinese).
- [16] 张林竹. Fenton 试剂处理印染废水的实验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
- Zhang Linzhu. Experiment Study on the Treatment of Dyeing Wastewater by Fenton Reagent [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [17] 柴多里, 刘忠煌, 陈刚, 等. 水热法合成纳米 Fe_3O_4 及其对含酚废水的处理 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 105 – 109.
- Chai Duoli, Liu Zhonghuang, Chen Gang, *et al.* Preparation of nano-sized magnetite particles by hydrothermal method for treatment of phenolic wastewater [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(1): 105 – 109 (in Chinese).
- [18] Liang C J, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(11): 5558 – 5562.
- [19] Xu M H, Gu X G, Lu S G, *et al.* Role of reactive oxygen species for 1,1,1-trichloroethane degradation in a thermally activated persulfate system [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(3): 1056 – 1063.



作者简介: 王卓然(1997 –), 男, 吉林长春人, 本科在读, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: wtj677@163.com

收稿日期: 2019-03-29