

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.11.010

稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐降解罗丹明 B

傅晓艳¹, 赵委托², 杜江坤¹, 周雨¹, 魏璐芸¹

(1. 中国地质大学<武汉> 中国地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 核工业二〇三研究所, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 选取柠檬酸根作为纳米零价铁的稳定剂, 制备出具有核壳结构的柠檬酸根稳定化纳米零价铁(SC-nZVI), 并用 TEM 和 XRD 对其形貌和结构进行表征。以罗丹明 B(RhB) 为目标污染物, 研究 SC-nZVI 活化过硫酸盐降解污染物的性能。结果表明, 经过柠檬酸根稳定化的纳米零价铁抗氧化能力增强, 能显著提高零价铁活化过硫酸盐的持久性, 在重复利用 6 次以后, 对 RhB 的降解率仍能达到 96%。在室温条件下, 当 pH 值为 7.0、罗丹明 B 初始浓度为 50 mg/L、K₂S₂O₈ 浓度为 2 mmol/L、稳定化纳米零价铁投加量为 0.5 g/L 时, 反应 30 min 后, 罗丹明 B 降解率达到 98.0%; 罗丹明 B 降解过程符合准一级反应动力学。水中无机阴离子的存在对罗丹明 B 降解过程有不同程度的抑制作用, 排序为 NO₃⁻ < H₂PO₄⁻ < Cl⁻ < HCO₃⁻。

关键词: 纳米零价铁; 柠檬酸根; 过硫酸盐; 罗丹明 B

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)11-0057-06

Degradation of Rhodamine B by Nano-scale Zero-valent Iron Activated Persulfate

FU Xiao-yan¹, ZHAO Wei-tuo², DU Jiang-kun¹, ZHOU Yu¹, WEI Lu-yun¹

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. No. 203 Research Institute of Nuclear Industry, Xianyang 712000, China)

Abstract: Nano-scale zero-valent iron (nZVI) with core-shell structure stabilized by sodium citrate was prepared, and the shape and structure of the nZVI were characterized by TEM and XRD. The degradation efficiency of the target pollutant rhodamine (RhB) by nZVI activated persulfate was explored. The antioxidant capacity of nZVI stabilized by sodium citrate was enhanced, and the persistence of nZVI activated persulfate was significantly improved. After 6 times of reuse, the removal efficiency of RhB could still reach 96%. When pH was 7.0, dosage of nZVI was 0.5 g/L, reaction time was 30 min, concentration of RhB and K₂S₂O₈ were 50 mg/L and 2 mmol/L, the removal efficiency of RhB was 98.0% at room temperature. The degradation process of RhB conformed to pseudo-first-order kinetics. The presence of inorganic anions in water inhibited the degradation of RhB to different degrees, and the order from small to large was NO₃⁻ < H₂PO₄⁻ < Cl⁻ < HCO₃⁻.

Key words: nano-scale zero-valent iron; sodium citrate; persulfate; rhodamine B

以罗丹明 B(RhB)为代表的染料废水因具有污染物浓度高、水质变化大、排放量大及难生物降解等特点,给环境造成了严重污染。传统的生化法和物化法对染料废水的处理效果很不稳定,出水水质一般很难达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)的要求。而以硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)为主要活性物种的高级氧化技术因具有降解效率高、反应时间短、操作过程方便可控等优点,在处理难降解废水方面具有广阔的应用前景^[1-2]。

硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)可由过渡金属激活过硫酸盐产生。其中, Fe^{2+} 价廉易得,其活化过硫酸盐可在常温常压下快速进行,是研究最为广泛的过渡金属离子活化剂。但在实际应用中也存在一些问题:首先, Fe^{2+} 活化过硫酸盐适用的 pH 值范围较窄;其次, Fe^{2+} 与过硫酸盐反应速度极快,要使反应持续进行必须加入过量的 Fe^{2+} ,且不能回收利用,降低了 Fe^{2+} 的利用效率。为了克服这些缺点,有研究采用纳米零价铁(nZVI)为铁源缓慢释放 Fe^{2+} 激活过硫酸盐^[3],这在一定程度上提高了 Fe^{2+} 的利用效率。然而,纳米零价铁表面能高、活性强,在有氧环境中易被氧化失去活性,而且氧化掉的纳米零价铁并没有完全溶解到水中,而是形成了氧化铁和氢氧化铁化合物,这些铁氧化物由于磁性不够,难以回收再利用,会造成处理后铁泥的大量产生,潜在地增加了废水处理成本^[4]。目前,国内外已有文献报道采用羧甲基纤维素(CMC)、蔗糖、淀粉等对纳米零价铁进行稳定化改性,以减少纳米零价铁的团聚,提高其分散性^[5-7],但关于提高纳米零价铁反应持久性的文献报道较少。

笔者以柠檬酸三钠为稳定剂,制备柠檬酸根稳定化的纳米零价铁(SC-nZVI),利用 TEM、XRD 对其结构进行表征,并以染料 RhB 作为去除对象,研究该催化剂活化过硫酸盐的性能和对 RhB 的降解性能。相对于普通制备的纳米零价铁,SC-nZVI 表现出更加持久的反应活性。

1 试验材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器:精密电动搅拌器;真空干燥箱;紫外光度计;精密 pH 计;超声波细胞粉碎机等。

药品:罗丹明 B(AR,国药);甲醇(AR,国药);硼氢化钠(AR,国药);七水硫酸亚铁(AR,国药);过二硫酸钾(AR,优耐德引发剂);二水柠檬酸三钠

(AR,国药);氯化钠(AR,国药);硝酸钠(AR,国药);无水碳酸钠(AR,国药);磷酸二氢钠(AR,国药);无水乙醇(AR,国药);盐酸(AR,国药);氢氧化钠(AR,国药)等。

1.2 柠檬酸根稳定化纳米零价铁的制备

称取 1.112 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 g 的 NaBH_4 分别溶解于 10 mL 和 25 mL 水中,将硼氢化钠逐滴加入亚铁溶液中并进行搅拌。反应 5~10 min 后磁分离,用去氧水水洗 3 次后,加入 20 mL 含 0.588 2 g 柠檬酸三钠和 0.06 g NaOH 的混合溶液,超声 10 min 后再磁分离、用去离子水水洗两次,然后加入 20 mL 含 0.588 2 g 柠檬酸三钠的溶液,最后将上述溶液转入 50 mL 水热反应器,于鼓风式烘箱(90 ℃)内反应 40 min。反应结束后,磁分离出纳米材料水洗 3 次后放入真空干燥箱中烘干(60 ℃)。

1.3 罗丹明 B 废水的降解研究

以罗丹明 B 的去除率作为评定催化性能的依据,具体步骤如下:在室温下,在 250 mL 烧杯中加入 100 mL 污染物和过硫酸钾混合溶液,其中 RhB 浓度为 50 mg/L,混合均匀,用稀盐酸和稀氢氧化钠调节 pH 值,迅速加入一定量的柠檬酸根稳定化的纳米零价铁后进行电动搅拌,在固定的反应时间间隔内取样 1 mL,用等体积甲醇终止反应,经 0.22 μm 滤膜过滤后,采用分光光度法测定罗丹明 B 的吸光度,计算罗丹明 B 的剩余浓度。

2 结果与讨论

2.1 SC-nZVI 表征

柠檬酸根稳定化纳米零价铁的 TEM 照片和 XRD 衍射图谱分别见图 1、2。可以看出,柠檬酸根稳定化的纳米零价铁单球粒径在 100 nm 以下,具有明显的核壳结构,外层壳体为柠檬酸盐,内部核体为纳米零价铁颗粒,集合体为链状结构。

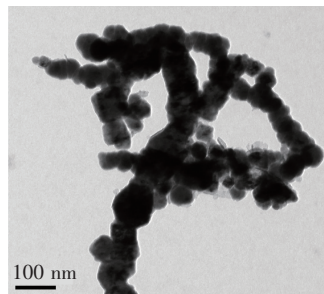


图1 SC-nZVI 的透射电镜照片

Fig.1 TEM of SC-nZVI

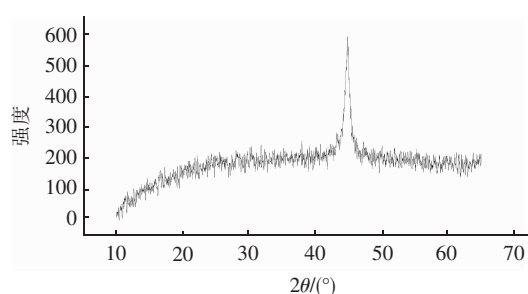


图 2 SC-nZVI 的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD diffraction pattern of SC-nZVI

在衍射角度(2θ)为 $10^\circ \sim 65^\circ$ 内,样品在 44.9° 出现明显衍射峰,对应于体心立方的 α -Fe 的 (110) 晶面衍射,说明其主要成分为 α -Fe 0 。图 2 曲线主峰(44.9°)突出,杂峰微小,说明柠檬酸根稳定化纳米零价铁纯度很高。

2.2 SC-nZVI 的催化活性

在污染物浓度为 50 mg/L、 $K_2S_2O_8$ 浓度为 2 mmol/L、未调节溶液初始 pH 值、SC-nZVI 投加量为 0.5 g/L 条件下,考察单独加入柠檬酸根稳定化纳米零价铁、单独加入过硫酸盐、与稳定化纳米零价铁相同质量的亚铁离子($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的投加量为 2.48 g/L)过硫酸盐体系以及 SC-nZVI 活化过硫酸盐体系对 RhB 的降解情况,结果如图 3 所示。

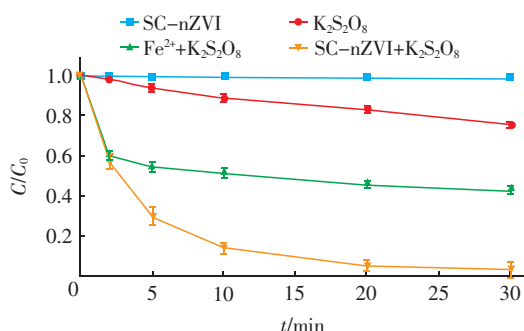


图 3 不同体系下罗丹明 B 的降解效果

Fig. 3 Degradation of RhB in different systems

从图 3 可知,当只有柠檬酸根稳定化纳米零价铁存在时,在 30 min 的反应时间内,RhB 几乎没有降解,这说明柠檬酸根稳定化纳米零价铁不能降解 RhB,对 RhB 也没有吸附作用;当只加入过硫酸盐时,RhB 有一定程度的降解,但是效率很低;而在试验中加入与稳定化纳米零价铁相同质量的亚铁离子活化过硫酸盐时,反应 30 min 后,RhB 降解率为 61.4%,低于柠檬酸根稳定化的纳米零价铁活化过硫酸盐体系对 RhB 的降解效率(30 min 后,降解率

接近 98%)。这说明柠檬酸根稳定化纳米零价铁活化性能与持久性能均优于亚铁离子。这与 Liang 等^[8]的研究结果一致:Fe $^{2+}$ 虽然能快速催化过硫酸盐降解污染物,但在有氧环境中会很快被氧化成 Fe $^{3+}$ 而失去活性,导致其利用效率不高;而稳定化的纳米零价铁在水溶液中能缓慢释放 Fe $^{2+}$,从而提高 Fe $^{2+}$ 利用效率以及对 RhB 的降解效果。

2.3 SC-nZVI 的稳定性

催化剂的稳定性和重复利用性是评价催化剂实际应用价值的重要指标。为了考察催化剂的稳定性,以 RhB 为目标污染物,将柠檬酸根稳定化的纳米零价铁和未稳定化的纳米零价铁进行多轮重复利用。试验共进行 6 轮,每轮反应 30 min。催化剂采用如下方法进行回收:每轮试验结束后,用强力磁铁分离反应后的催化剂,经过洗涤后进行下轮试验。结果表明,与普通制备的纳米零价铁相比,柠檬酸根稳定化的纳米零价铁表现出良好的稳定性和重复利用性,在重复利用 6 轮以后,对 RhB 的降解率仍能达到 96%,而普通制备的纳米零价铁对 RhB 的降解率为 50%。在试验过程中还发现,由于未稳定化的纳米零价铁没有柠檬酸根的包裹稳定作用,在重复利用过程中一部分溶解、一部分被氧化生成铁氧化物覆盖在纳米零价铁表面^[9],磁性降低,能够回收的量越来越少。这说明相对于普通制备的纳米零价铁,柠檬酸根稳定化的纳米零价铁具有更加持久的反应活性。

2.4 SC-nZVI/过硫酸盐降解 RhB 的影响因素

2.4.1 溶液初始 pH 值的影响

反应体系的 pH 值会影响体系中自由基的类别,从而对过硫酸盐氧化降解废水中的有机污染物具有重要影响。在污染物浓度为 50 mg/L、稳定化纳米零价铁投加量为 0.5 g/L、 $K_2S_2O_8$ 浓度为 2 mmol/L 条件下,调节 pH 值分别为 3.0、7.0、9.0,考察体系不同初始 pH 值对柠檬酸根稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐体系降解 RhB 的影响,结果如图 4 所示。

在广泛的 pH 值范围内,反应体系对 RhB 都具有很高的降解效率并且 30 min 内降解率均保持在 95% 左右;但是降解速率不同,pH 值为 7.0 时,RhB 的降解速率最快,其次是 pH 值为 9.0,最后是 pH 值为 3.0,这与 Liang 等^[10]的报道一致。可能是因为酸性条件下,柠檬酸根稳定化的纳米零价铁更

容易被腐蚀析出 Fe^{2+} , 由 Fe^{2+} 活化过硫酸盐产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [见式(1)] 和由酸引发的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [见式(2)] 过量, 导致了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的消耗 [见式(3)]。而在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 OH^- 按照式(4)生成氧化活性略低的 $\cdot\text{OH}$, 从而降解速率变缓, 但是有机物最终仍能被 $\cdot\text{OH}$ 所降解^[11]。

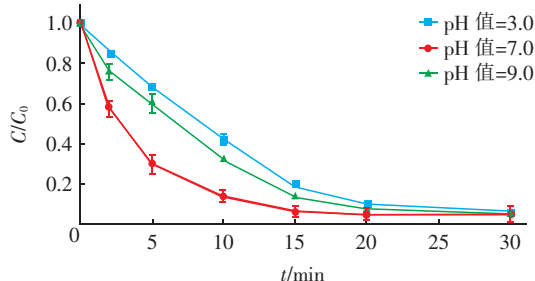
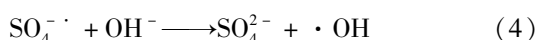
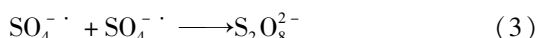
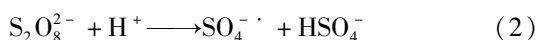
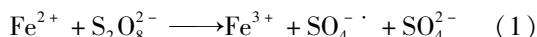


图4 不同溶液初始 pH 值对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on RhB degradation

2.4.2 稳定化纳米零价铁投加量的影响

在 pH 值为 7.0、污染物浓度为 50 mg/L、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 2 mmol/L 条件下, 考察柠檬酸根稳定化的纳米零价铁投加量对反应体系降解 RhB 的影响, 结果如图 5 所示。

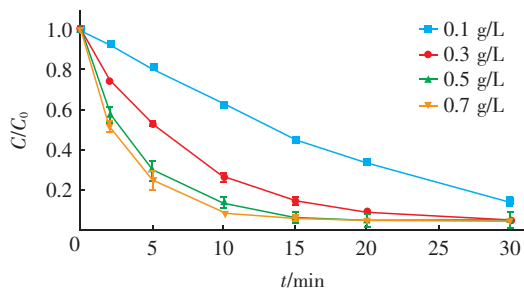


图5 稳定化 SC-nZVI 投加量对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 5 Effect of stable SC-nZVI dosage on RhB degradation

由图 5 可以看出, 随着柠檬酸根稳定化纳米零价铁投加量的增大, 罗丹明 B 的降解率随之增大, 这是由于柠檬酸根稳定化纳米零价铁投加量增加, 增大了反应的接触面积, 使得反应体系中有更多的活性点位活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进而产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解罗丹明 B。因此, 柠檬酸根稳定化纳米零价铁投加量越多, 罗丹明 B 的降解速率越快, 但增加到一

定程度后, 受限于氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度, 对罗丹明 B 的降解率提高不明显。

2.4.3 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 初始浓度的影响

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是体系中产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的主体, 所以其浓度对 RhB 降解效果有直接的影响。在室温条件下, 当 pH 值为 7.0、污染物浓度为 50 mg/L、稳定化 SC-nZVI 投加量为 0.5 g/L 时, 考察不同 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 初始浓度对 SC-nZVI 活化过硫酸盐体系降解 RhB 的影响, 结果如图 6 所示。可知, 当 SC-nZVI 投加量以及温度等其他条件一定时, 罗丹明 B 的降解率随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增加而增加, 当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度分别为 1、2、5、8 mmol/L 时, 反应 10 min 后罗丹明 B 降解率分别为 53.8%、89.7%、92.3% 和 97.6%。可以看出, 当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度从 1 mmol/L 增大到 2 mmol/L 时, 罗丹明 B 的降解率显著增加, 但当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度进一步增大到 8 mmol/L 时, 罗丹明 B 降解效果并没有明显增加。这可能是因为当增大 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度时, 体系中活性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的浓度增加, 从而能够提高 RhB 的降解速率, 但是当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度过高时, 体系中产生的过量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会与自身和多余的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成 SO_4^{2-} , 从而导致污染物降解速率增加不明显^[12]。

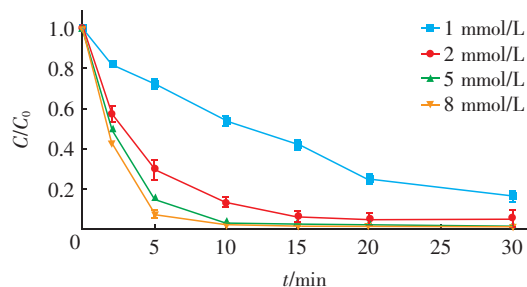


图6 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对 RhB 降解的影响

Fig. 6 Effect of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration on RhB degradation

2.4.4 无机阴离子的影响

H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 Cl^- 等无机阴离子是天然水体中自由基的主要清除剂, 会对降解过程产生影响。选择添加 NaH_2PO_4 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 和 NaCl 这 4 种无机阴离子为研究对象, 考察无机阴离子对稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐体系降解 RhB 的影响, 结果如图 7 所示。可以看出, 与不添加任何无机离子相比, H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 Cl^- 对柠檬酸根稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐体系中 RhB 的降解有抑制作用, 并且各离子对 RhB 降解的抑制作

用从小到大依次为 $\text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^-$ 。这一方面是由于这些无机离子会与反应体系中的主要活性物种 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 发生电子转移,生成了活性较低的自由基;另一方面,则可能是无机离子的加入改变了反应体系的离子强度和酸碱性,从而影响了 RhB 的降解率^[13]。

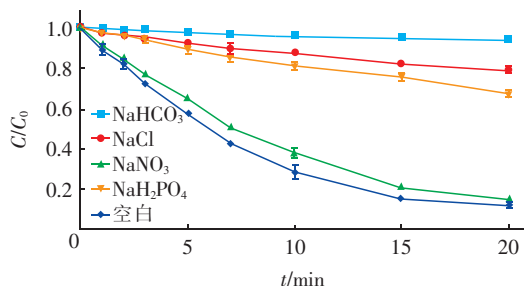


图 7 无机阴离子对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 7 Effect of anions on RhB degradation

2.5 SC-nZVI 活化过硫酸盐降解 RhB 的动力学

在污染物浓度为 50 mg/L、SC-nZVI 投加量为 0.3 g/L、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 2 mmol/L、未调节初始 pH 值条件下,考察温度对罗丹明 B 降解效果的影响,结果如图 8 所示。

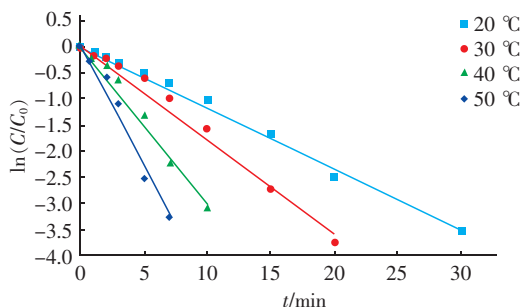


图 8 温度对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 8 Effect of temperature on RhB degradation

温度对 RhB 的降解有显著影响。当反应温度由 20 °C 升高到 50 °C 时,RhB 氧化降解率随温度的升高而加快,而且在各温度下 RhB 的降解均符合准一级动力学,反应速率分别为 0.119 5、0.179 4、0.322 0 和 0.499 5 min^{-1} 。从分子动力学的角度认为,温度升高使反应中分子吸收的能量增加,加速 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$;同时,升高温度可使分子运动加快,从而提高反应物分子间的碰撞速率,加速反应进行^[14],所以 RhB 降解速率也随之加快。

根据阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 定律,反应速率常数与温度之间符合以下关系:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

其中, k 为速率常数; A 为指前因子; E_a 为反应活化能, J/mol ; T 为反应的绝对温度, K ; R 为理想气体常数,8.314 $\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

对不同温度下的反应系数进行阿伦尼乌斯方程拟合,得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 的拟合方程为 $y = 4609.3x + 13.567$ ($R^2 = 0.9936$),从而得到柠檬酸根稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐降解 RhB 的反应活化能为 38.32 kJ/mol 。

3 结论

① 经过柠檬酸盐稳定化的纳米零价铁具有明显的核壳结构,其反应活性较普通制备的纳米零价铁更加持久。

② 在室温条件下,当 pH 值为 7.0、罗丹明 B 初始浓度为 50 mg/L 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 2 mmol/L 、稳定化纳米零价铁投加量为 0.5 g/L 时,反应 30 min,罗丹明 B 降解率达到 98.0%。

③ 柠檬酸根稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐体系在广泛的 pH 值范围内对污染物都具有较好的降解效果。这一点在该体系实际运用过程中具有十分重要的意义。

④ H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 Cl^- 对罗丹明 B 降解过程有不同程度的抑制作用,从小到大排序为 $\text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^-$ 。

⑤ 柠檬酸根稳定化纳米零价铁活化过硫酸盐体系降解 RhB 的过程符合准一级反应动力学,反应活化能为 38.32 kJ/mol 。

参考文献:

- [1] Yang S Y, Yang X, Shao X T, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. J Hazard Mater, 2011, 186 (1): 659-666.
- [2] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展,2008,20(9):1433-1438.
Yang Shiyong, Chen Youyuan, Xu Huizhen, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20 (9): 1433-1438 (in Chinese).
- [3] 金晓英,李任超,陈祖亮. 纳米零价铁活化过硫酸钠降解 2,4-二氯苯酚[J]. 环境化学,2014,33(5): 812-818.

- Jin Xiaoying, Li Renchao, Chen Zuliang. Degradation of 2,4-dichlorophenol by the interaction of nanoscale zero-valent iron with persulfate [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(5): 812–818 (in Chinese).
- [4] Wang W, Jin Z H, Li T L, *et al.* Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal[J]. Chemosphere, 2006, 65(8): 1396–1404.
- [5] 钱慧静. CMC对纳米零价铁去除污染水体中六价铬的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- Qian Huijing. The Reduction of Cr(VI) in Contaminated Water Using CMC-stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008 (in Chinese).
- [6] 李卉, 赵勇胜, 杨玲, 等. 蔗糖改性纳米铁降解硝基苯影响因素及动力学研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2012, 42(3): 245–251.
- Li Hui, Zhao Yongsheng, Yang ling, *et al.* Influence factors and kinetics of nitrobenzene degradation by sucrose-modified nanoiron [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2012, 42(3): 245–251 (in Chinese).
- [7] Reyhanitabar A, Alidokht L, Khataee A R, *et al.* Application of stabilized Fe^0 nanoparticles for remediation of Cr(VI)-spiked soil [J]. European Journal of Soil Science, 2012, 63(5): 724–732.
- [8] Liang C J, Guo Y Y. Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zero valent iron activated persulfate [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(21): 8203–8208.
- [9] Huang Y H, Zhang T C. Effect of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+} [J]. Water Res, 2005, 39(9): 1751–1760.
- [10] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 106–113.
- [11] Lin C C, Lee Li T, Hsu L J. Performance of $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in degradating polyvinyl alcohol in aqueous solutions [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 252(1): 1–7.
- [12] Chu W, Lau T K, Fung S C. Effects of combined and sequential addition of dual oxidants ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) on the aqueous carbofuran photodegradation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(26): 10047–10052.
- [13] 陈晓旸. 基于硫酸自由基的高级氧化技术降解水中典型有机污染物研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- Chen Xiaoyang. Degradation of Typical Organic Pollutants in Aqueous Solution with Advanced Oxidation Technology Based on Sulfate Radicals [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007 (in Chinese).
- [14] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(7): 2383–2388.



作者简介:傅晓艳(1991–),女,江苏江阴人,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术。

E-mail: carrotfy@163.com

收稿日期:2019-09-12