

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.15.016

Ce 掺杂铁基催化剂活化过硫酸盐降解罗丹明 B

李 静^{1,2}, 吴 钦², 张 资², 刘占孟²

(1. 河北科技工程职业技术大学 建筑工程系, 河北 邢台 054035; 2. 华东交通大学
土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘 要: 针对印染废水这种典型的难降解废水,制备了铈(Ce)掺杂铁基催化剂(Ce-Fe),并采用其活化过硫酸盐(PDS)降解罗丹明 B(RhB)。采用共沉淀后高温煅烧的方法制备了 Ce-Fe 复合催化材料,并通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对其进行了形貌表征和物性测定。以 RhB 为目标污染物,考察了铈掺杂量、PDS 投加量、催化剂投加量和 pH 值等因素对 RhB 降解效果的影响,并探讨了 Ce-Fe 催化剂重复使用的效果。结果表明,Ce-Fe 催化剂可以有效活化 PDS 降解 RhB,在 PDS 投加量为 1.0 g/L、Ce-Fe 催化剂投加量为 1.0 g/L、铈/铁掺杂比例为 1/25、溶液 pH 值为 7 的条件下,反应 45 min 后对 RhB 的降解率达到 88.9%。自由基鉴定结果表明,该体系主要的活性物种是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。再生实验结果证明,该复合材料能够重复多次使用且总体稳定性较好。

关键词: Ce-Fe 催化剂; 过硫酸盐; 罗丹明 B; 硫酸根自由基

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)15-0095-07

Persulfate Activated by Ce-doped Iron-based Catalyst for Degradation of Rhodamine B

LI Jing^{1,2}, WU Qin², ZHANG Zi², LIU Zhan-meng²

(1. Department of Architecture and Civil Engineering, Hebei Vocational University of Technology and Engineering, Xingtai 054035, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Dyeing wastewater is a typical refractory wastewater. To solve this problem, persulfate (PDS) activated by Ce-doped iron-based (Ce-Fe) catalyst was used to degrade rhodamine B (RhB). The Ce-Fe composite catalytic material was prepared by high-temperature calcination after co-precipitation, and its morphology and physical properties were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Effects of the cerium doping amount, PDS dosage, catalyst dosage and pH value on the degradation performance of RhB were investigated, and the re-use performance of Ce-Fe catalyst was also discussed. The Ce-Fe catalyst could effectively activate PDS to degrade RhB. When PDS dosage was 1.0 g/L, Ce-Fe catalyst dosage was 1.0 g/L, cerium/iron doping ratio was 1/25 and solution pH value was 7, the degradation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51468016); 江西省重点研发计划项目(20203BBGL73230); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ200617)

通信作者: 刘占孟 E-mail:ustblzm@163.com

efficiency of RhB reached 88.9% after reaction for 45 min. Free radical identification experiments indicated that the main active species in the system was $\text{SO}_4^{\cdot -}$. Regeneration experiments proved that the composite material could be used repeatedly and had favorable stability in general.

Key words: Ce-Fe catalyst; persulfate; rhodamine B; sulfate radical

纺织、皮革、造纸、制药和食品工业产生的大量染料废水对水环境造成的污染日趋严重^[1-2]。印染废水属于典型的难降解工业废水^[3],常规工艺的处理效果难以保障。高级氧化技术在工业废水处理中应用广泛,其主要是通过产生具有强氧化能力的自由基来降解有机污染物^[4]。硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)具有超高的氧化还原电位(2.5~3.1 V),其氧化性能超过了羟基自由基($\cdot\text{OH}$),因而被建议可作为 $\cdot\text{OH}$ 的替代物^[5-7]。过硫酸盐(PDS)活化方式主要包括碱活化^[8]、热活化^[9]、超声波活化^[10]、紫外线活化^[11]和过渡金属离子活化^[12]等。其中过渡金属离子活化PDS无需能量,并且活化效率高,然而处理后的水样中残留有大量金属离子,存在二次污染风险^[13-14]。相比于单一金属氧化物,复合多金属氧化物不仅提高了催化活性,还能有效抑制反应过程中金属离子的溶出,提高氧化物的稳定性和使用寿命^[15]。研究表明,铈掺杂过渡金属氧化物可改变过渡金属氧化物表面与体相结构,基于电子间的协同效应,在增加体相结构缺陷的同时,使得复合金属氧化物的催化活性明显改善^[16]。

笔者通过共沉淀后煅烧方法制备了铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe,选取典型难降解染料罗丹明 B (RhB)作为目标污染物,采取单因素实验优化相关工艺参数,借助现代仪器对催化剂进行形貌结构表征,以为印染废水的深度治理和 PDS 的非均相高效催化剂的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

通过共沉淀后煅烧方法制备铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe。称取一定量的氯化铁、硫酸亚铁、硝酸铈,溶解于 50 mL 去离子水中,在 50 ℃ 水浴条件下边搅拌边逐滴加入氨水,直至有黑色沉淀生成,而后继续搅拌 30 min,取出后采用冰浴迅速冷却至室温,采用真空抽滤方式进行过滤,先采用无水乙醇洗涤数次,之后再用去离子水反复洗涤直至上清液呈中性,滤干后放入烘箱中(70 ℃)。对烘干后的固体进行研磨,所得产品即为 Ce-Fe 催化剂。

1.2 实验方法

以超纯水配制不同浓度的罗丹明 B 溶液,每次实验取 100 mL,分别置于 250 mL 锥形瓶中,置入恒温振荡箱中(温度为 25 ℃、振荡速度为 130 r/min),调节 pH 值,加入一定量的过硫酸钠和 Ce-Fe 催化剂后开始计时,每隔一定时间取样分析。RhB 含量采用分光光度法(最大吸收波长为 554 nm)测定。

1.3 催化剂的表征

采用扫描电镜(SEM)分析样品的形貌特征;采用 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶型结构;采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试样品的组成。

2 结果与讨论

2.1 铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的 SEM 照片。可以看出,催化剂呈团聚状态,粒径在 300~500 nm 之间,该催化剂孔隙较发达,由圆球形和层状物质组成,整体呈现不规则的聚集形态。

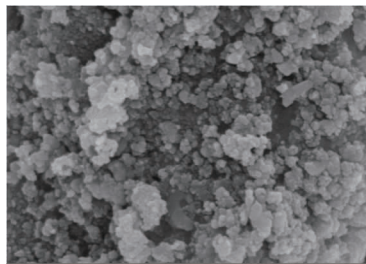


图 1 铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of Ce-Fe catalyst

2.1.2 XRD 分析

图 2 为铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的 XRD 谱图。从图 2 可以看出,催化剂 Ce-Fe 在 2θ 分别为 28.4°、32.3°、35.7°、47.2°、57.2° 处出现了特征衍射峰。35.7° 处的衍射峰与 Fe_3O_4 标准卡片(JCPDS 65-3170)相吻合;28.4°、32.3°、47.2°、57.2° 处的特征衍射峰分别对应(111)、(200)、(220)和(311) CeO_2 晶面的特征衍射峰,与同样立方相 CeO_2 标准卡片(JCPDS 43-1002)相吻合。可见, CeO_2 成功包覆在催化剂表面。另外,从图 2 还可以看出,铈掺杂

铁基催化剂 Ce-Fe 的衍射峰均较尖锐、分离度高,说明所制备样品具有较高的纯度和结晶度。

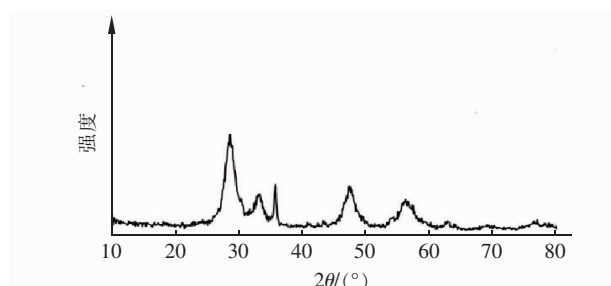


图 2 铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of Ce-Fe catalyst

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 Ce-Fe 催化剂的 XPS 谱图。从图 3(a) 可以看出,催化剂中主要包含碳(C 1s)、氧(O 1s)、铈(Ce 3d)、铁(Fe 2p)。在催化剂制备过程中,反应原料长时间暴露在空气中,使得全谱扫描图中有碳元素的存在。由图 3(b)可知,Ce-Fe 催化剂的 O 1s 谱图在 530.0 和 531.1 eV 结合能处出现了重叠峰,分别对应氧化物(O^{2-})和氢氧根(OH^{-})两种氧元素的物质形态。

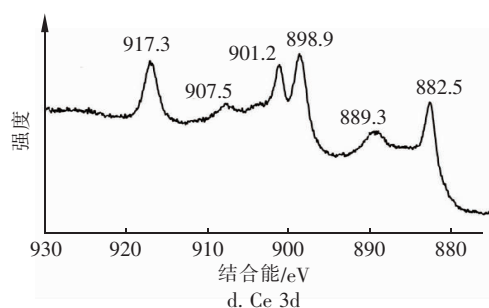
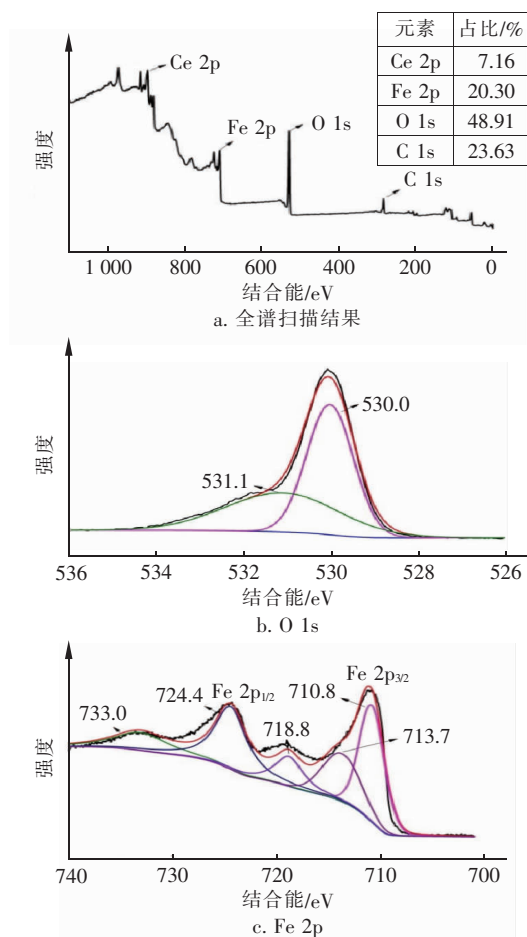


图 3 铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectrum of Ce-Fe catalyst

由图 3(c)可以看出,Fe 2p 谱图存在结合能为 710.8 和 724.4 eV 的双特征峰,分别对应 Fe_3O_4 的 Fe $2p_{3/2}$ 轨道和 Fe $2p_{1/2}$ 轨道,另外在两峰之间存在结合能为 718.8 eV 的特征峰,所以可以确定催化剂中 Fe 元素以多种价态的形式存在。由图 3(d)可知,在 Ce 3d 谱图中存在多个结合能峰,其中在结合能为 917.3、907.5、901.2、898.9、882.5 eV 处的特征峰对应 Ce^{4+} ,889.3 eV 处对应 Ce^{3+} ,表明铈元素在 Ce-Fe 催化剂表面也是以多种价态形式存在。

2.2 Ce-Fe 催化剂活化 PDS 对 RhB 的降解效果

2.2.1 Ce 掺杂量对 RhB 降解效果的影响

在 RhB 浓度为 50 mg/L、pH 值为 7、PDS 投加量为 1.0 g/L、催化剂投加量为 1.0 g/L 条件下,Ce 掺杂量对 RhB 降解效果的影响如图 4 所示。

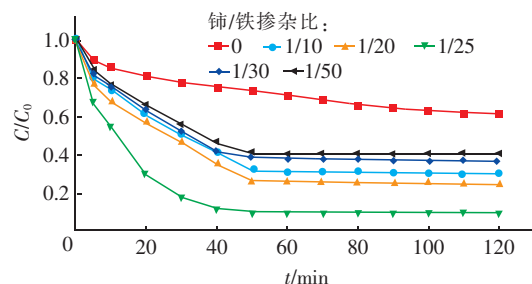


图 4 Ce 掺杂量对 RhB 降解效果的影响

Fig. 4 Effect of Ce doping amount on RhB degradation

由图 4 可知,复合催化剂活化 PDS 在铈/铁掺杂比例为 0(铈掺杂量为 0)、1/10、1/20、1/25、1/30、1/50 时,RhB 的降解率分别为 38%、69.2%、75%、89.5%、63%、59.1%。加入 Ce-Fe 催化剂的体系对 RhB 的降解率较高是由于掺杂的铈在催化剂材料中可形成空穴^[17],并以二价和四价的铈形式促进了二价铁和三价铁之间的转化,增加了活性位点,加快了反应效率。可见,当铈/铁掺杂比为 1/25 时得到的 Ce-Fe 催化剂活化 PDS 对 RhB 的降解效果最好,继续增大掺杂比例会使剩余的铈在铁基材料外

产生包覆作用进而降低活化性能。

2.2.2 PDS 投加量对 RhB 降解效果的影响

在催化剂投加量为 1.0 g/L、RhB 浓度为 50 mg/L 条件下,分析 PDS 投加量对 RhB 降解效果的影响,结果如图 5 所示。

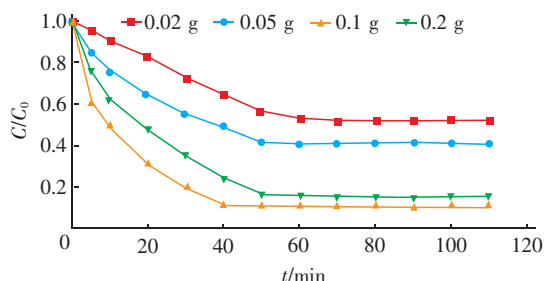
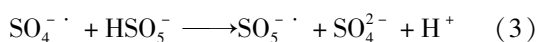
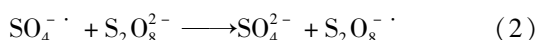
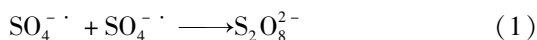


图 5 PDS 投加量对 RhB 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of PDS dosage on RhB degradation

由图 5 可知,RhB 降解率随着 PDS 投加量的增加而增大。反应 50 min 后,当 PDS 投加量为 0.02 g 时,对 RhB 的降解率为 47.9%;当 PDS 投加量增至 0.1 g 时,对 RhB 的降解率达到了 89.7%。此外,从图 5 还可以看出,随着 PDS 投加量的增加,对反应速率的影响不大,但对目标有机物的降解效果越来越好。分析原因,当较多的 Ce/Fe 活性位点与 PDS 接触时,可产生较多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,使得 RhB 降解率越来越高。然而当 PDS 投加量增大至 0.2 g 时,对 RhB 的降解率反而略微下降,这是由于过量投加 PDS 会生成大量自由基,与目标有机物竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而发生淬灭反应,降低 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的有效利用率^[18]。另外,溶液中的 HSO_5^- 也会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成氧化能力较弱的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ^[19],见式(1)~(3)。



2.2.3 催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响

在 RhB 浓度为 50 mg/L、PDS 投加量为 1.0 g/L、温度为 25 °C、pH 值为 6.5 条件下,分析 Ce-Fe 催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响,结果如图 6 所示。可以看出,不同催化剂投加量下,RhB 降解率均随着反应时间的延长先增加后趋于平缓。当催化剂投加量为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.3 g 时,反应 70 min 后,对 RhB 的降解率分别为 33.4%、50.9%、84.7%、89.9%、92.9%。同时可以观察到,当催化剂投加量由 0.02 g 增加到 0.1 g 时,RhB 降解率显

著提升,反应速率也明显加快。当催化剂投加量为 0.1、0.2 和 0.3 g 时,反应速率均较低投加量的明显加快,但该三者差距不大,尽管 RhB 降解率也在逐步升高,但提升不明显。RhB 降解率随着催化剂投加量增加而增大的原因是,增加催化剂投加量能够为体系提供更多的活性位点与 PDS 发生催化反应,从而生成更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解 RhB。

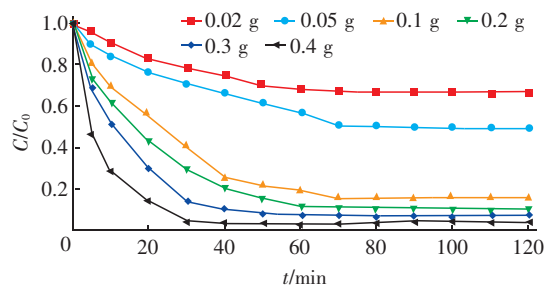


图 6 Ce-Fe 催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of Ce-Fe catalyst dosage on RhB degradation

2.2.4 初始 pH 值对 RhB 降解效果的影响

在 RhB 浓度为 50 mg/L、PDS 投加量为 1.0 g/L、Ce-Fe 催化剂投加量为 1.0 g/L、温度为 25 °C 条件下,考察 pH 值对 RhB 降解效果的影响,结果如图 7 所示。

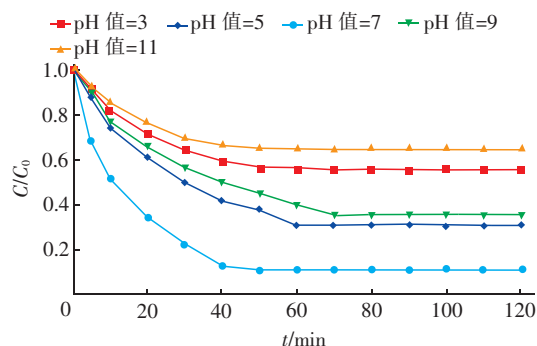
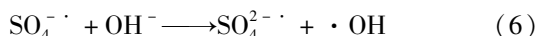


图 7 pH 值对 RhB 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of pH value on RhB degradation

由图 7 可以看出,当初始 pH 值为 3、5、7、9、11 时,反应达到稳定的处理效果所需时间分别为 80、65、45、70 和 80 min,反应速率随着 pH 值的增加先加快后减慢,同时对 RhB 的降解效果呈现出与反应速率相同的变化趋势。当 pH 值为 3 时,对 RhB 的降解率为 44.4%;当 pH 值为 11 时,对 RhB 的降解率为 35.2%,此时对 RhB 的降解效果最差;当 pH 值为 7 时,对 RhB 的降解率最高,为 88.9%。这是因为当初始 pH 值 < 7 时,即酸性条件, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是体系中主要的自由基,此时体系中的 H^+ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和

·OH 会发生淬灭反应,从而减弱反应体系的氧化能力,见式(4)和式(5);而当初始 pH 值 > 7 时,即碱性条件,·OH 是体系中主要的自由基,此时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与氢氧根离子发生反应,见式(6),使得 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度下降,同时·OH 的氧化还原电位低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,也会导致体系的氧化能力下降,从而降低 RhB 的降解率^[20]。



2.3 自由基的鉴别

判别自由基种类是探究活化 PDS 催化体系反应机制的重要一步。本实验采用分子探针方法进行自由基鉴别。乙醇(EtOH)和叔丁醇(TBA)是常用来辨别 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH 的分子探针,可以检测反应体系中是否存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH,并能间接推断出氧化体系中主导自由基的种类。由于 EtOH 对·OH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都具有较好的淬灭效果,而 TBA 对·OH 的淬灭作用显著强于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,因此本实验利用 EtOH 与 TBA 分别作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH 的淬灭剂,结果如图 8 所示。

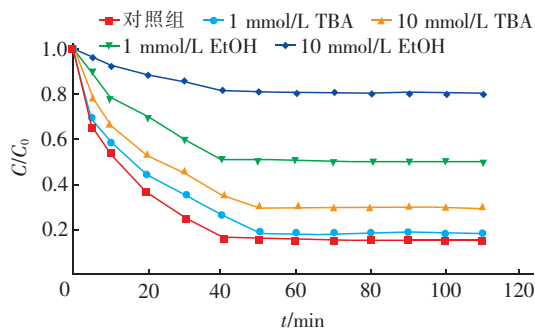
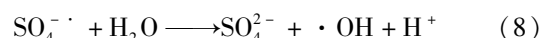
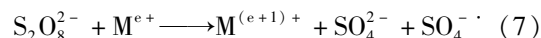


图 8 不同淬灭剂对罗丹明 B 降解效果的影响

Fig. 8 Effect of different quenchers on RhB degradation

由图 8 可知,当 TBA 投加量为 1 mmol/L 时,反应 110 min 后,RhB 降解率为 81.7%,相比未添加淬灭剂,降解效果降低不显著;当 TBA 投加量增加至 10 mmol/L 时,对 RhB 的降解效果亦未明显恶化,降解率仍然达到了 70.7%。然而,当 EtOH 投加量为 1 mmol/L 时,相比未添加淬灭剂,对 RhB 的降解效果明显降低;继续增加 EtOH 投加量至 10 mmol/L 时,对 RhB 的降解效果进一步被抑制,降解率仅为 18.9%。因此,在 Ce-Fe 催化剂活化 PDS 体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH 均存在,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 占主导地位,具体

反应见式(7)和式(8)。这与文献[21]和[22]中关于活化 PDS 降解有机物的结论相似。



2.4 催化剂的循环性和稳定性

为了进一步研究铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 的稳定性,进行催化剂循环实验,结果如图 9 所示。铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe 经多次循环使用后,催化活性仍然较高。然而由于重复使用过程中 Fe 和 Ce 离子的流失,4 次循环过后,对 RhB 的降解率降至 71.3%。但整体而言,该催化剂稳定性良好,可多次重复使用。

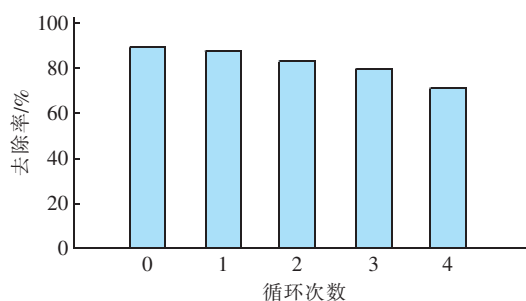


图 9 Ce-Fe 催化剂循环次数对 RhB 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of cycle times of Ce-Fe catalyst on RhB degradation

3 结论

① 采用共沉淀后高温煅烧的方法制备了铈掺杂铁基催化剂 Ce-Fe,用于活化 PDS 降解 RhB,并通过 SEM、XRD、XPS 手段进行了表征。SEM 结果表明,制备的铈掺杂催化剂主要是由圆球形和层状物质组成,并同时团聚在一起,且孔隙较为发达。XRD 结果表明,掺杂的 Ce 以 CeO_2 的形式完美地包覆在铁基催化剂表面,制得了纯度较高且有较好结晶度的 Ce-Fe 催化剂。XPS 全谱扫描结果表明,催化剂中 Ce、Fe 元素均以多种价态形式存在。

② 在 Ce-Fe/PDS 体系中,RhB 的降解率随着 PDS 投加量的增加而升高,但过高的投加量会抑制目标有机物的降解;随着催化剂 Ce-Fe 投加量的增加,对 RhB 的降解率也随之增加;相较于酸性或碱性条件,当 pH 值为 7 时,对 RhB 的降解率达到最大值,反应速率也最快。

③ 自由基淬灭实验结果表明,硫酸根自由基是 Ce-Fe/PDS 体系中产生的主要活性物质。催化剂 Ce-Fe 表现出良好的重复利用性和稳定性,在

循环使用4次后,对RhB的降解率仍能保持在70%以上,可多次重复使用。

参考文献:

- [1] 曹华莉,马志飞,吴山,等. 氮掺杂石墨碳包埋 Fe^0 复合材料的制备及活化过硫酸盐性能研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 930–939.
- CAO Huali, MA Zhifei, WU Shan, *et al.* Preparation and properties of nitrogen-doped-graphite-carbon-zero-valent iron composite for persulfate activation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(3): 930–939 (in Chinese).
- [2] MA R, ZHANG S, WEN T, *et al.* A critical review on visible-light-response CeO_2 -based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants [J]. Catalysis Today, 2019, 335: 20–30.
- [3] 杨珂,唐琪,杨晓丹,等. 铁酸铜非均相活化过硫酸盐降解罗丹明 B [J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3761–3769.
- YANG Ke, TANG Qi, YANG Xiaodan, *et al.* Degradation of rhodamine B by heterogeneous activation of persulfate with copper ferrate [J]. China Environmental Science, 2019, 39(9): 3761–3769 (in Chinese).
- [4] 赵雪瑞,刘锋,陈家斌,等. 铁炭活化过硫酸盐降解碱性高浓度有机废液 [J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 83–86, 91.
- ZHAO Xuerui, LIU Feng, CHEN Jiabin, *et al.* Degradation of alkaline high-concentration organic wastewater by zero-valent iron and activated carbon activated persulfate [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(2): 83–86, 91 (in Chinese).
- [5] CHI H Y, WAN J Q, MA Y W, *et al.* Ferrous metal-organic frameworks with stronger coordinatively unsaturated metal sites for persulfate activation to effectively degrade dibutyl phthalate in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 377: 163–171.
- [6] DEVI P, DAS U, DALAI A K. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems [J]. Science of the Total Environment, 2016, 571: 643–657.
- [7] GHANBRAI F, MORADI M, GOHARI F, *et al.* Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals [J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 9: 22–28.
- [8] 徐西蒙,宗绍燕,刘丹. 钢渣碱活化过硫酸盐降解双酚 A [J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2889–2895.
- XU Ximeng, ZONG Shaoyan, LIU Dan. Bisphenol A degradation by base-activated persulfate using steel slag [J]. China Environmental Science, 2019, 39(7): 2889–2895 (in Chinese).
- [9] WANG Z Y, SHAO Y S, GAO N Y, *et al.* Degradation kinetic of phthalate esters and the formation of brominated byproducts in heat-activated persulfate system [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1086–1096.
- [10] XIAO R Y, LUO Z H, WEI Z S, *et al.* Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, 19: 51–58.
- [11] LI Q, WANG L F, ZHANG L, *et al.* Rapid degradation of tetrabromobisphenol A under the UV/ TiO_2 /KPS systems in alkaline aqueous solutions [J]. Research on Chemical Intermediates, 2019, 45(2): 757–768.
- [12] NIE W S, MAO Q H, DING Y B, *et al.* Highly efficient catalysis of chalcopyrite with surface bonded ferrous species for activation of peroxymonosulfate toward degradation of bisphenol A: a mechanism study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 59–68.
- [13] 钟欣,吴迪,张凯欣,等. 光助 Fe/BiOCl 活化过硫酸盐降解橙黄 II [J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2860–2868.
- ZHONG Xin, WU Di, ZHANG Kaixin, *et al.* Photo-assisted activation of persulfate by using Fe/BiOCl for the degradation of azo dye orange II [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): 2860–2868 (in Chinese).
- [14] 占鹏,孙微,胡锋平,等. 纳米 Fe_3O_4 活化氧化体系处理垃圾渗滤液实验探究 [J]. 工业水处理, 2019, 39(11): 58–61.
- ZHAN Peng, SUN Wei, HU Fengping, *et al.* Experimental study on the treatment of landfill leachate with nano- Fe_3O_4 activated oxidation system [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(11): 58–61 (in Chinese).
- [15] ZHOU Y B, ZHANG Y L, HU X M. Synergistic coupling Co_3Fe_7 alloy and CoFe_2O_4 spinel for highly efficient removal of 2, 4-dichlorophenol by activating peroxymonosulfate [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125244–125256.
- [16] DONG C D, HUANG C P, NGUYEN T B, *et al.* The degradation of phthalate esters in marine sediments by

- persulfate over iron-cerium oxide catalyst[J]. Science of the Total Environment, 2019, 696: 133973 – 133982.
- [17] WANG Y S, ZHAN Y L, YAN X Y, *et al.* Investigations Ce doped MnO_2/rGO as high performance supercapacitors material [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2018, 54(3): 283 – 291.
- [18] 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 (in Chinese).
- [19] 余月城, 董正玉, 吴丽颖, 等. MnFe_2O_4 活化过一硫酸盐降解废水中 LAS[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3323 – 3331.
- SHE Yuecheng, DONG Zhengyu, WU Liying, *et al.* Degradation of LAS in wastewater by peroxymonosulfate activated by MnFe_2O_4 [J]. China Environmental Science, 2019, 39(8): 3323 – 3331 (in Chinese).
- [20] 李强, 唐海, 张昊楠, 等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 砂芯微球制备及紫外辅助下活化 PMS 降解 AO7[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3832 – 3839.
- LI Qiang, TANG Hai, ZHANG Haonan, *et al.* Preparation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sand core microspheres for the activation of UV-assisted peroxymonosulfate on the degradation of AO7[J]. China Environmental Science, 2019, 39(9): 3832 – 3839 (in Chinese).
- [21] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502 – 1517.
- [22] SHAO P H, DUAN X G, XU J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenol S [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322: 532 – 539.

作者简介: 李静 (1976 –), 女, 河北馆陶人, 硕士, 副教授, 高级工程师, 主要研究方向为水处理药剂学及水处理高级氧化技术。

E-mail: 67531577@qq.com

收稿日期: 2020 – 05 – 20

修回日期: 2020 – 11 – 03

(编辑: 任莹莹)

(上接第 94 页)

- anions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 688 – 696.
- [14] TAN C Q, FU D F, GAO N Y, *et al.* Kinetic degradation of chloramphenicol in water by UV/persulfate system [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 332: 406 – 412.
- [15] 安继斌, 夏春秋, 陈红宇, 等. UVA/ Fe_3O_4 活化过硫酸盐降解阿特拉津 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 130 – 135.
- AN Jibin, XIA Chunqiu, CHEN Hongyu, *et al.* Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for abatement of atrazine in aqueous solution [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(1): 130 – 135 (in Chinese).
- [16] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, *et al.* Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 452 – 460.
- [17] DONG H R, DENG J M, XIE Y K, *et al.* Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 332: 79 – 86.

作者简介: 苏冰琴 (1972 –), 女, 山西忻州人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: 1251345607@qq.com

收稿日期: 2020 – 10 – 06

修回日期: 2020 – 11 – 04

(编辑: 任莹莹)