

污水处理与回用

余柳, 黄远星, 金允景, 等. 硫化亚铁/臭氧体系去除水中对氨基苯磺酰胺的试验[J]. 净水技术, 2022, 41(8):62-67,114.

YU L, HUANG Y X, JIN Y J, et al. Experiment of ferrous sulfide and ozone system for sulfanilamide removal in water[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(8):62-67,114.



扫我试试?

硫化亚铁/臭氧体系去除水中对氨基苯磺酰胺的试验

余柳, 黄远星*, 金允景, 李刘强, 张思濡, 刘博康

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要 研究利用硫化亚铁(FeS)与臭氧形成高级氧化体系,用以去除水体中的有机污染物——对氨基苯磺酰胺(SN)。通过设置不同初始pH、污染物初始浓度、臭氧投加量、FeS投加量,以总有机碳(TOC)为指标探究了各单因素条件下FeS和臭氧协同去除SN的效果。研究表明:当pH值为7.0、臭氧质量浓度为8.0 mg/L、FeS投加量为1.0 g/L、SN溶液初始质量浓度为23.9 mg/L,反应60 min后,本体系对于水中SN的去除率可以达到73.9%,相较于单独臭氧体系提高了37.7%;向处理体系中添加自由基抑制剂NaHCO₃及Na₂HPO₄时,该体系去除SN效果明显降低,说明臭氧与FeS联合作用,促进了体系产生·OH,提高了水中SN的降解率。

关键词 硫化亚铁(FeS) 臭氧 高级氧化工艺 对氨基苯磺酰胺 降解 废水处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)08-0062-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.08.009

Experiment of Ferrous Sulfide and Ozone System for Sulfanilamide Removal in Water

YU Liu, HUANG Yuanxing*, JIN Yunjing, LI Liuqiang, ZHANG Siru, LIU Bokang

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract In this study, ferrous sulfide (FeS) and ozone were combined to make an advanced oxidation system, which was used to remove the sulfanilamide (SN) from water. Under different initial pH value, SN initial concentration, ozone concentration and FeS dosage, the removal of SN was explored. And total organic carbon (TOC) was discussed as an indicator. Results indicated that under the condition of pH value of 7.0, ozone concentration of 8.0 mg/L and FeS dosage of 1.0 g/L, 23.9 mg/L of SN initial mass concentration in the water was removed up to 73.9% after 60 min of treatment, which was 37.7% higher than that by ozone treatment alone. The addition of NaHCO₃ and Na₂HPO₄ as radicals scavengers into the system significantly decreased the removal rate of SN, which proved that the combination of ozone and FeS stimulated the generation of ·OH, and the formation of ·OH led to improved SN removal.

Keywords ferrous sulfide (FeS) ozone advanced oxidation processes (AOPs) sulfanilamide (SN) degradation wastewater treatment

[收稿日期] 2021-10-19

[基金项目] 国家自然科学基金(21876111)

[作者简介] 余柳(1996—),女,硕士,研究方向为水污染控制, E-mail:1105362895@qq.com。

[通信作者] 黄远星(1977—),女,副教授, E-mail:huangyuanxing@usst.edu.com。

近年来,随着人口的增长及医药产业的发展,抗生素药物的滥用和污染已经屡见不鲜^[1]。我国作为抗生素的生产及使用大国,抗生素每年的使用量高达21万t,其中约18万t被用于农业和医药领域^[2]。与此同时,在兽用和水产养殖业中,用于动物

疾病预防与控制的抗生素使用量也大幅增加,其总量远高于人类的使用量^[3]。在实际中,养殖场还有将兽用抗生素掺入饲料以提高动物生长速率的做法^[4-5]。抗生素类药物进入人或禽畜体内后部分代谢,大部分通过尿液和粪便排出,最终进入水体、土壤等环境介质中。虽然抗生素在环境中通常浓度不高(为 ng/L 或 $\mu\text{g/L}$),但抗生素的长期残留会诱导环境中抗生素耐药菌及抗生素抗性基因的出现和累积,从而为人类的疾病预防和治疗带来更大的困难^[2]。此外,这些微量残留还会通过生物富集作用,对生物链产生潜在威胁。

抗生素类药物主要分为喹诺酮类抗生素、四环素类抗生素、 β -内酰胺类抗生素、大环内脂类抗生素和磺胺类抗生素。其中,磺胺类药物(sulfonamides, SAs)是一类具有对氨基苯磺酰胺(SN)结构的抗生素药物,多用于治疗呼吸道感染、脑部细菌感染、泌尿系统感染、消化道感染等。磺胺类药物在兽医临床使用上有着悠久的历史,具有价格低、疗效显著、药效稳定、抗菌性强、广谱等特点^[6],常见的品种主要有磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑等。这些药物在制造及使用过程中所造成的磺胺类废水难以被生物降解,故采用传统废水处理方法效果十分有限。

高级氧化工艺(AOPs)以反应体系中所产生的具有强氧化能力的活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 、 $\cdot\text{HO}_2$)为特点,常被优先考虑用于环境中难降解有机污染物的处理。臭氧氧化法是一种通过利用臭氧的强氧化特性来氧化有机污染物的氧化工艺。一般认为单独臭氧氧化主要通过直接氧化和间接氧化两种机制来破坏有机物的结构。直接氧化通过环加成、亲电取代或是亲核加成反应来降解目标污染物^[7],具有一定的选择性;间接氧化则是由于臭氧活性高而不稳定,易在水中分解生成 $\cdot\text{OH}$,进而氧化有机物的过程。催化臭氧氧化法是指在催化剂的作用下促进臭氧发生快速分解,产生大量活性自由基,从而通过间接氧化过程去除有机污染物的工艺。常用于催化臭氧氧化工艺的催化剂有金属及其合金^[8]、金属化合物^[9]和新型纳米材料^[10]等。

铁基材料因其制备过程简单、催化性能优良、储备丰富等特点,被广泛用作非均相催化臭氧氧化工艺的催化剂^[11]。铁掺杂 CeO_2 及铁基金属-有机框架材料等材料均能高效催化臭氧产生活性氧物种,

去除水中的难降解有机污染物。FeS作为一种常见的铁基材料,是生产陶瓷、油漆及灰铸铁等的重要原料。成东^[12]研究表明,FeS在参与氧化的过程中可以产生 $\cdot\text{OH}$,有效降解水中苯酚。本研究考察了FeS结合臭氧去除水中SN的效果,研究了关键反应参数对该氧化体系的影响。研究结果对于拓宽FeS材料的应用具有指导意义,对于磺胺类废水的深度处理也具有技术支撑价值。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

仪器:X射线衍射仪(D8 Advance型,德国布鲁克公司)、傅里叶变换红外光谱仪(PE Frontier FT-IR型,珀金埃尔默公司)、臭氧发生器[BS-S10型,拜森生物环保科技有限公司]、离子计(PXSJ-226型,上海仪电公司)、电子天平(PL-203型,梅特勒-托利多有限公司)、电子磁力搅拌器(MYP11-2A型,上海梅颖浦公司)、真空干燥箱(DZF-6020型,上海一恒科学仪器)、气体质量流量计(2SLM-B01型,上海孝康公司)、总有机碳/总氮(TOC/TN)测定仪(Multi N/C 3100型,德国耶拿公司)。

试剂:SN(国药集团化学试剂有限公司, $\geq 99.8\%$)、FeS(国药集团化学试剂有限公司,化学纯)。试验用水均采用去离子水,其他试剂包括NaOH、HCl等均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司购入。

1.2 FeS的预处理

将FeS以玛瑙研钵进行研磨后,通过100目筛,浸没于0.5 mol/L的NaOH溶液中10 min,碱洗以除去其表面油污和杂质。然后用超纯水洗涤数次,再浸没于0.1 mol/L的HCl溶液中进行活化30 min,然后用超纯水洗涤至出水为中性。活化的作用是溶解FeS表面氢氧化铁薄膜,促进臭氧与FeS接触。最后将其真空干燥,储存备用。

1.3 试验方法

在室温下,称取SN固体溶解于1 L水中,配置不同浓度的磺胺溶液,加入NaOH溶液及HCl溶液以调节pH。接着向反应溶液中加入一定质量的FeS,同时开启磁力搅拌器,保持1 000 r/min的转速搅拌溶液。然后打开臭氧发生器,产生的臭氧混合气体经质量流量计调节流量后,通过曝气头,从反应器底部进入,整个臭氧氧化反应维持60 min,试验均

在通风橱中进行。每隔一定时间,从取样口取样,加入两滴 2 mol/L HCl 并通入氮气吹脱水中的臭氧与无机碳。水样经 0.45 μm 的滤膜过滤后进行 TOC 等的测定。所有试验均进行 3 次平行试验,并求得平均值。

材料等电点的测定采用质量滴定法^[13]。臭氧在水溶液中浓度的测定采用靛蓝法。

2 结果与讨论

2.1 FeS 的 XRD 和 FTIR 表征

对参与臭氧氧化反应前后的 FeS 进行 X 射线衍射(XRD)及傅里叶变换红外(FTIR)表征。图 1 为 FeS 在参与臭氧氧化反应前后的 XRD 图。峰面与 FeS(PDF#37-0477)相匹配,对参与臭氧氧化反应后的 FeS,其 35.5° 处的峰与 Fe₂O₃(PDF#39-1346)的主峰吻合,这表示材料表面可能发生氧化,存在 Fe₂O₃。由计算可知,反应后 FeS 结晶度有所下降,35.5° 处峰有所加强,推测在臭氧作用下 FeS 发生了氧化。图 2 为通过 FTIR 对反应前后的 FeS 进行表征的结果,观测到 FeS 表面存在多个化学基团。在 4 000~500 cm^{-1} , 3 443 cm^{-1} 处有一个强烈的主峰^[14],为表面-OH 伸缩振动吸收峰; 1 638 cm^{-1} 处为结晶水表面的 HO-H 弯曲振动峰, 1 110 cm^{-1} 和 604 cm^{-1} 的吸收峰可能是由 Fe-S 的伸缩振动而产生^[15]。FeS 参与臭氧氧化反应后 3 443 cm^{-1} 处的-OH 振动峰有所加强,进一步证实了在臭氧氧化反应过程中 FeS 表面氧化物的生成。研究表明,材料表面的-OH 与其在催化臭氧氧化过程中的催化活性息息相关^[16]。因此,FeS 有可能与臭氧分子相互作用,产生·OH,从而促进有机污染物的降解。

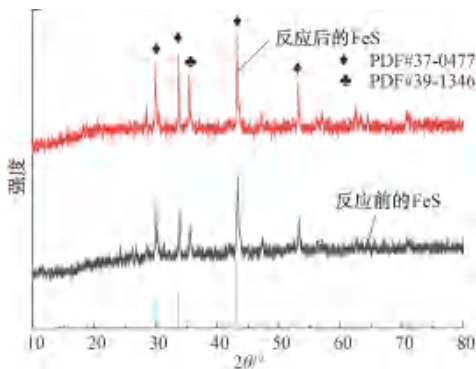


图 1 FeS 的 XRD 图

Fig. 1 XRD Pattern of FeS

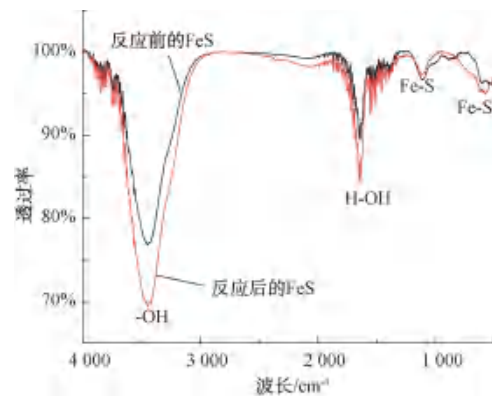


图 2 FeS 的红外光谱图

Fig. 2 Infrared Spectrogram of FeS

2.2 不同反应体系对 TOC 去除效果的影响

在 SN 溶液初始 pH 值为 7.0、初始质量浓度为 23.9 mg/L、FeS 投加量为 1.0 g/L、臭氧质量浓度为 8.0 mg/L 条件下,研究了 FeS 吸附、单独臭氧氧化、FeS/臭氧这 3 种反应体系对 SN 去除效果的影响。由图 3 可知,当仅向 SN 溶液中投入 FeS 而不通入臭氧时,该体系对于 SN 几乎没有去除效果,说明 FeS 对于 SN 没有明显的吸附;单独通入臭氧且不投加 FeS 时,TOC 的最终去除率为 36.2%;既添加 FeS 又通入臭氧的 FeS/臭氧体系对 TOC 的去除率提高到了 73.9%。这一结果说明,在 FeS 的催化作用下,臭氧的间接氧化被加强,体系中生成了更多的·OH,将更多的 SN 彻底降解。反应进行到 20 min 时,降解速率放缓,说明反应进行到一定时间后,部分 SN 生成了磺胺酸等小分子中间产物,这些中间产物可能更加难以彻底降解。

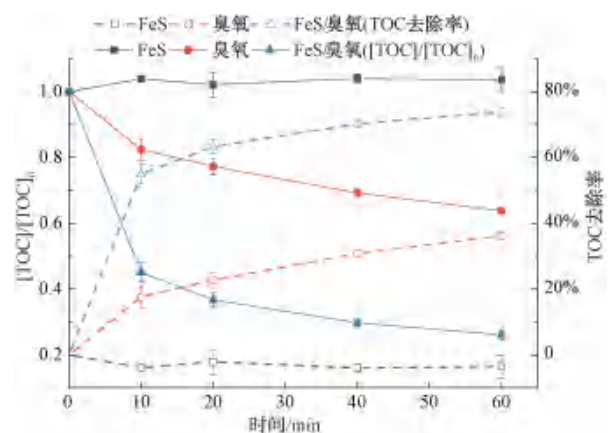


图 3 不同反应体系对 TOC 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of Different Systems on TOC Removal

2.3 不同初始 pH 对 TOC 去除效果的影响

非均相催化臭氧氧化体系的工作效率很大程度上取决于催化剂表面性质以及溶液的 pH。溶液的 pH 对臭氧在水中的分解有显著影响,同时还影响着催化剂表面活性位点的状态,一定程度上决定了其催化臭氧分解的性能^[17]。通常在碱性条件下,臭氧分子更容易在水溶液中分解产生·OH。一般而言,随着 pH 从酸性升高至碱性,颗粒物的表面由带正电逐渐变为带负电,同时也会影响其重要的理化性质,比如吸附活性^[18],另外表面电荷与催化臭氧分解的活性^[17]之间也存在着某种联系。当 pH 达到某一固定值时,催化剂颗粒表面保持电中性,这时 pH 即为该催化剂的等电点,即 $pH = pH_{PZC}$ (point of zero charge, PZC)。在催化剂的等电点 pH 附近,催化剂往往表现出最佳的性能。

在 SN 溶液初始质量浓度为 23.9 mg/L、FeS 投加量为 1.0 g/L、臭氧质量浓度为 8.0 mg/L 的条件下,考察了溶液的初始 pH 对 SN 去除效果的影响。图 4 为不同初始 pH 条件下,反应 60 min 时该体系降解 TOC 的效果对比。当初始 pH 值 = 5.0 时,TOC 的去除率为 64.9%;初始 pH 值 = 7.0 时,去除率最高,达到了 73.9%;而当 pH 值继续提高至 9.0、11.0 时,TOC 去除率分别随之降至 68.8%、56.7%,这可能是碱性条件下体系中产生的·OH 之间发生了淬灭反应。因此,FeS 材料在中性条件下的催化效果最好。这与 FeS 的等电点 $pH_{PZC} = 7.8$ 也相吻合。

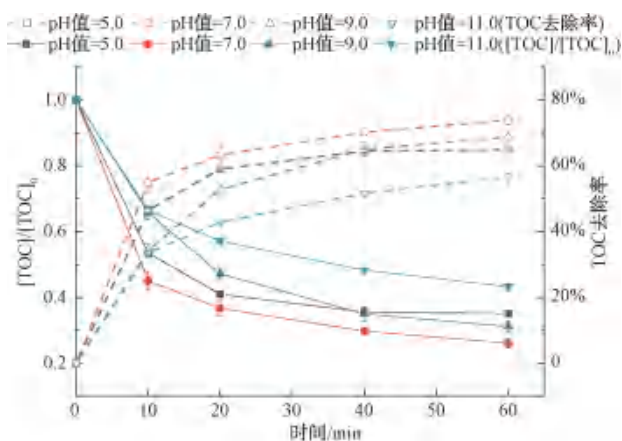


图 4 不同初始 pH 值对 TOC 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of Different Initial pH Values on TOC Removal

2.4 SN 初始浓度对 TOC 去除效果的影响

在 SN 溶液初始 pH 值 = 7.0、FeS 投加量为 1.0

g/L、臭氧质量浓度为 8.0 mg/L 时,考察 SN 的初始浓度对 TOC 去除效果的影响。图 5 展示了不同初始浓度条件下,60 min 时该体系降解 TOC 的效果。当初始 SN 质量浓度为 23.9 mg/L 时,TOC 去除率达到了 73.9%;而升高 SN 质量浓度至 59.8、95.7 mg/L 时,TOC 去除率分别降至 65.8%、57.2%。随着 SN 初始浓度的增加,FeS/臭氧体系对 TOC 降解率有明显降低。这可能是因为一方面,保持相同 FeS 投加量和臭氧浓度的条件下,该系统能产生的·OH 有限,而此时增加 SN 的浓度,会增大·OH 的消耗量,且会产生更多的小分子中间产物与更高浓度的目标污染物竞争臭氧分子和·OH,也使得 SN 与臭氧分子及·OH 的碰撞几率有所下降;另一方面,更多的污染物分子会附着在 FeS 表面,使其表面活性位点被占据,对·OH 的产生存在不利影响,从而使得降解效率变低。但同时也可以看到,反应进行 60 min 后,目标污染物 TOC 的降解量由 7.3 mg(SN 质量浓度为 23.9 mg/L)增至 16.0、23.1 mg(SN 质量浓度分别为 59.8、95.7 mg/L)。这可能是因为 SN 初始浓度提高后,SN 浓度与臭氧浓度的比例也相应提高,总量上更多的污染物分子与·OH 进行了碰撞,臭氧的利用率上升。

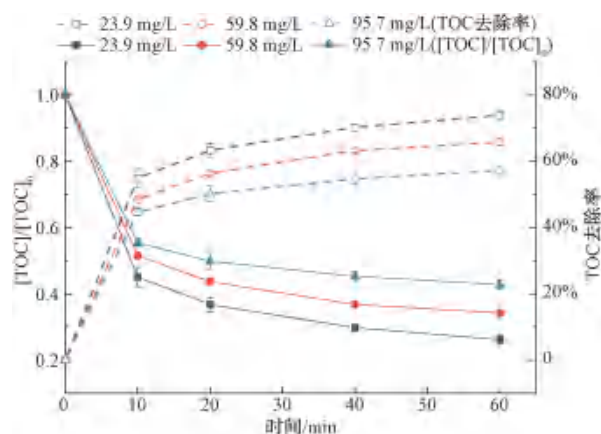


图 5 不同 SN 初始浓度对 TOC 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of Different Initial SN Concentrations on TOC Removal

2.5 不同 FeS 投加量对 TOC 去除效果的影响

在实际废水处理的过程中,催化剂的投加量在很大程度上决定了其能否真正应用于工艺运行。在 SN 溶液初始 pH 值 = 7.0、初始质量浓度为 23.9

mg/L、臭氧质量浓度为 8.0 mg/L 的条件下,考察了不同 FeS 投加量对 TOC 去除效果的影响。图 6 展示了不同 FeS 投加量时,反应 60 min 后该体系降解 SN 的效果。当 FeS 投加量为 0.1 g/L 时,TOC 的去除率为 59.7%。当投加量增至 1.0 g/L 时,TOC 去除率达到 73.9%。TOC 的去除率与 FeS 的投加量呈正相关。这是因为随着 FeS 投加量的增加,其表面为臭氧分子提供了更多的活性位点,这使得臭氧分子吸附在 FeS 表面及进一步分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的几率增大,产生的 $\cdot\text{OH}$ 也随之增加,从而提高了 SN 的去除效果。当继续增加投加量至 2.0 g/L 时,TOC 去除率随之提高到 78.2%,但与投加量为 1.0 g/L 相比,去除率仅提高了 4.3%。有 3 种可能的原因:①过量的 FeS 导致其自身发生了团聚效应^[19],使得活性位点的密度降低;②当 FeS 继续投加时,FeS/臭氧体系产生了过量的 $\cdot\text{OH}$,导致粒子之间相互碰撞发生淬灭反应,从而降低了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度;③在 FeS 投加量增大的同时,没有相应地增加臭氧浓度,导致增加的 FeS 量无法充分发挥作用。基于以上原因,SN 的降解与矿化率并没有进一步显著提高。因此,1.0 g/L 是更经济的投加量选择,后续试验中 FeS 的投加量均采用 1.0 g/L。

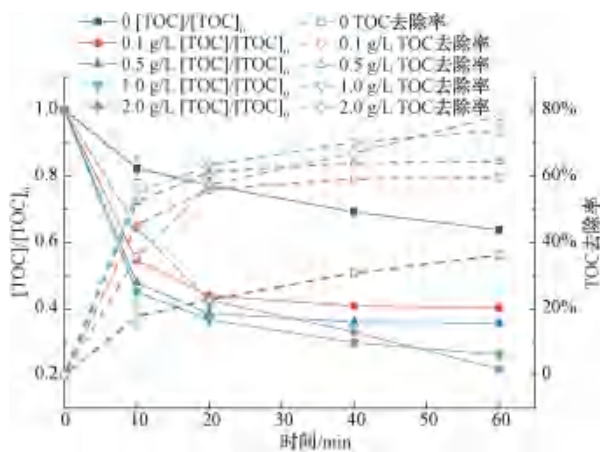


图 6 不同 FeS 投加量对 TOC 去除效果的影响

Fig. 6 Effect of Different FeS Dosages on TOC Removal

2.6 不同臭氧投加量对 TOC 去除效果的影响

臭氧作为反应体系中的氧化剂,直接关系着 SN 的矿化程度。为考察不同臭氧浓度对 TOC 去除效果的影响,在 SN 溶液初始 pH 值=7.0、初始质量浓度为 23.9 mg/L、FeS 投加量为 1.0 g/L 的条件下,

控制水中臭氧的质量浓度分别为 6.0、6.5、8.0 mg/L。图 7 展示了在不同臭氧浓度下,60 min 时该体系降解 SN 的效果。当水中臭氧质量浓度为 6.0 mg/L 时,TOC 去除率为 62.1%。随着臭氧质量浓度增加到 6.5 mg/L 和 8.0 mg/L,TOC 的去除率也随之增至 66.4%和 73.9%。不难看出,臭氧浓度的增加提高了 SN 的去除率和反应速率。这是因为自由基的来源主要是臭氧的分解,随着臭氧浓度的增加,可以更充分地利用水中的 FeS 产生 $\cdot\text{OH}$,臭氧分子和 $\cdot\text{OH}$ 与目标污染物有效碰撞率也相应增加,由此使得 SN 的去除效率增加。

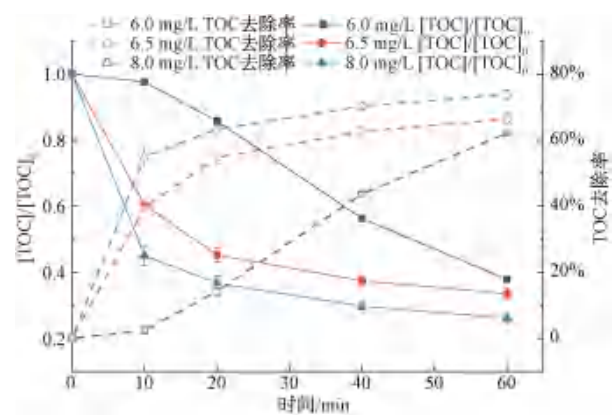
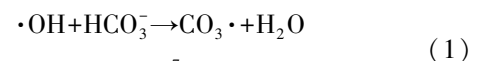


图 7 不同臭氧浓度对 TOC 去除效果的影响

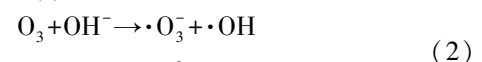
Fig. 7 Effect of Different Ozone Concentrations on TOC Removal

2.7 FeS/臭氧系统的机理研究

研究表明,水中 HCO_3^- 质量浓度在 100 ~ 250 mg/L 时,对于 $\cdot\text{OH}$ 有淬灭作用,可减少 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,从而抑制臭氧的间接氧化,使得目标污染物去除效率降低。在水体中 HCO_3^- 主要通过式(1)与目标污染物竞争式(2)产生的 $\cdot\text{OH}$ ^[20],从而使得与目标污染物发生反应的 $\cdot\text{OH}$ 减少。而 HPO_4^{2-} 除了与 $\cdot\text{OH}$ 快速反应外,还会占据材料表面的路易斯位点,阻止臭氧与 FeS 表面的活性位点结合。



$$K_{(1)} = 1.5 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$K_{(2)} = 3.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

本研究为了证明 $\cdot\text{OH}$ 在 SN 去除过程中的作用,向污染物溶液中分别添加了 0.002 mol/L 的 NaHCO_3 和 Na_2HPO_4 作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂。图 8 展示

了加入 NaHCO_3 前后 SN 去除率变化,在 SN 溶液初始 pH 值为 7.0、初始质量浓度为 23.9 mg/L、FeS 投加量为 1.0 g/L、臭氧质量浓度为 8.0 mg/L 时,加入 0.002 mol/L NaHCO_3 后,SN 的去除率由 73.9% 降到 57.4%。加入 0.002 mol/L Na_2HPO_4 后,SN 去除率由 73.9% 降到 54.5%。这也从侧面证实了 FeS/臭氧体系降解 SN 遵循了 $\cdot\text{OH}$ 途径。另外, HPO_4^{2-} 的抑制效果略大于 HCO_3^- ,这说明目标污染物的氧化分解可能较多地发生在 FeS 表面附近^[21]。

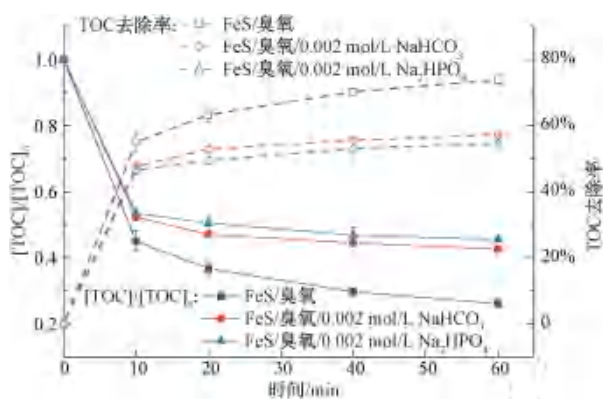


图 8 自由基淬灭剂对 TOC 去除效果的影响

Fig. 8 Effect of Radicals Scavenger on TOC Removal

为了排除 FeS 在溶液中浸出铁离子的影响,测得 60 min 时溶液中的铁离子质量浓度为 6.8 mg/L。向体系中投入 6.8 mg/L Fe^{2+} 后,TOC 去除率为 39.5%,与单独臭氧时的 36.3% 相差无几,因此,污染物的去除主要是 FeS 催化臭氧分解生成的 $\cdot\text{OH}$ 导致。

2.8 催化剂 FeS 的重复利用率

应用于实际磺胺废水处理的催化材料必须要具有良好的可重复利用性。本研究为考察验证 FeS 材料用于催化臭氧氧化降解水中 SN 的稳定性,将参与臭氧氧化后的 FeS 回收后继续用于下一轮试验。图 9 为 FeS 循环使用 5 次后,催化臭氧氧化降解 SN 的效果。在 FeS 循环利用了 5 次之后,SN 的矿化率略有下降,这可能是因为反应后的 FeS 性质有所变化,比如部分金属的溶出和流失、表面磨损导致的比表面积下降,使得表面官能团及活性位点随之减少等^[22]。但是 TOC 的降解率仅从 73.9% 降至 58.5%,可见 FeS 具有较好的活性及稳定性,因此 FeS/臭氧体系是一种稳定的可循环利用的系统,有希望进一步改进后应用于实际磺胺废水的处理工艺。

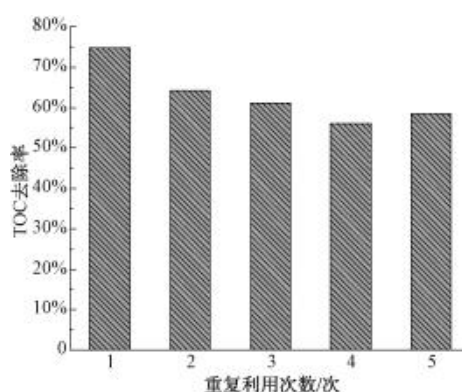


图 9 FeS 循环使用次数对 TOC 去除效果的影响

Fig. 9 Effect of Number of Cycles of FeS Reaction on TOC Removal

3 结论

(1) 通过 XRD 和 FTIR 手段表征了参与臭氧氧化反应前后的 FeS 材料,结果显示 FeS 在参与臭氧氧化反应后表面有氧化物的生成,并产生了大量的表面羟基,这有助于其催化臭氧分解生成 $\cdot\text{OH}$ 。

(2) FeS 对水中的 SN 几乎没有吸附作用。最佳反应条件为 SN 溶液初始 pH 值为 7.0、初始质量浓度为 23.9 mg/L、臭氧质量浓度为 8.0 mg/L、FeS 投加量为 1.0 g/L,反应 60 min 后,SN 的 TOC 去除率可以达到 73.9%,比单独臭氧反应体系提高了 37.7%。

(3) 向 FeS/臭氧体系中分别投入 0.002 mol/L 的自由基淬灭剂 NaHCO_3 和 Na_2HPO_4 ,均可使 SN 去除率显著降低,说明 FeS 结合臭氧去除水中 SN 的过程中有 $\cdot\text{OH}$ 的参与。

(4) FeS 经过 5 次循环利用后,催化效果未发生显著降低,说明该材料有望用于实际磺胺废水的处理。

参考文献

- [1] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [2] 田吉宸,曾颖,舒兴权,等. 水环境中抗生素污染现状及环境效应研究进展 [J]. 广东化工, 2021, 48(16): 150-151, 189.

(下转第 114 页)

- [36] 张水,黄家琰,张瑞雪,等. 贵州省高速公路服务区污水排放特征及处理工艺遴选[J]. 给水排水, 2017, 53(s1): 120-122.
- [37] 李昂臻,龚道孝,王丽红,等. 关于我国城市节水激励政策的思考[J]. 给水排水, 2021, 57(1): 28-32.
- [38] 李俊峰. 关于统筹实现碳达峰目标与碳中和愿景的几点建议[J]. 环境与可持续发展, 2021, 46(2): 11-13.
- [39] 李栋. 绿色金融如何助力实现碳中和[J]. 债券, 2021(3): 46-49.
- [40] TASCA F A, ASSUNÇÃO L B, FINOTTI A R. International experiences in stormwater fee [J]. Water Science and Technology, 2017(1): 287-299.
- [41] 苏雨明,王文亮,秦升益. 美国雨水收费机制简介及对海绵城市建设的借鉴[J]. 给水排水, 2020, 56(8): 63-68.
- [42] 许申来,周影烈,李王锋,等. 海绵城市理念下流域协同治理策略思考与探索[J]. 中国给水排水, 2021, 37(2): 1-6.
- [43] 黄俊杰. 与黑臭水体治理协同的海绵城市建设案例实践[J]. 中国给水排水, 2020, 36(4): 13-17.

(上接第 67 页)

- [3] ZHOU Q Q, LIU G J, ARIF M, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in the surface water of Chaohu Lake and its tributaries in China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 151040. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151040.
- [4] WANG X T, LIN Y F, ZHENG Y, et al. Antibiotics in mariculture systems; A review of occurrence, environmental behavior, and ecological effects[J]. Environmental Pollution, 2021: 118541. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118541.
- [5] GONZÁLEZ-GAYA B, GARCÍA-BUENO N, BUELOW E, et al. Effects of aquaculture waste feeds and antibiotics on marine benthic ecosystems in the Mediterranean Sea[J]. Science of the Total Environment, 2021: 151190. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151190.
- [6] 秦秀玉. 化学药物在畜禽疾病防控中的应用[J]. 畜禽业, 2021, 32(8): 38-39.
- [7] 熊威. 活性炭及其负载铁锰催化臭氧氧化苯酚的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
- [8] 梁曼丽,王耀威,付小洁,等. 硅铁合金催化臭氧氧化水中布洛芬[J]. 净水技术, 2020, 39(1): 80-85, 113.
- [9] GUZMÁN I C, RODRÍGUEZ J L, POZNYAK T, et al. Catalytic ozonation of 4-chlorophenol and 4-phenolsulfonic acid by CeO₂ films [J]. Catalysis Communications, 2020, 133: 105827. DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105827.
- [10] ZUO X T, MA S L, WU Q Y, et al. Nanometer CeO₂ doped high silica ZSM-5 heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125072. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125072.
- [11] WANG J, BAI Z Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 79-98. DOI: 10.1016/j.cej.2016.11.118.
- [12] 成东. 硫化亚铁有氧化产羟自由基降解有机污染物机制[D]. 北京: 中国地质大学, 2020.
- [13] KASPRZYK-HORDERN B, RACZYK-STANISŁAWIAK U, ŚWIETLIK J, et al. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(3/4): 345-358. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.09.002.
- [14] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Fe₃O₄/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(2): 483-492.
- [15] SUN Y, DANISH M, ALI M, et al. Trichloroethene degradation by nanoscale CaO₂ activated with Fe(II)/FeS: The role of FeS and the synergistic activation mechanism of Fe(II)/FeS[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124830. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124830.
- [16] REN Y, DONG Q, FENG J, et al. Magnetic porous ferrosilicate NiFe₂O₄: A novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 382(1): 90-96. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.05.053.
- [17] KASPRZYK-HORDERN B, ZIÓŁEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [18] 朱必成. g-C₃N₄的吸附和光催化活性: 第一性原理计算和实验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [19] HUANG Y X, CUI C C, ZHANG D F, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon [J]. Chemosphere, 2015, 119: 295-301. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.060.
- [20] HASSANI E K, KALNINA D, TURKS M, et al. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide nanocatalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 764-774. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.08.074.
- [21] HUANG Y X, LIANG M L, MA L M, et al. Ozonation catalysed by ferrosilicon for the degradation of ibuprofen in water[J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115722. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115722.
- [22] 叶国杰. 钴镍双金属有机框架高效催化臭氧去除难生物降解污染物[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.