

张薇薇, 武海霞, 刘若愚, 等. 过碳酸钠催化体系在废水处理中的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(1):22-31,99.

ZHANG W W, WU H X, LIU R Y, et al. Research progress of sodium percarbonate catalytic system in wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(1): 22-31,99.

过碳酸钠催化体系在废水处理中的研究进展

张薇薇, 武海霞*, 刘若愚, 方明龙, 石智如

(南京工业大学城市建设学院, 江苏南京 211816)

摘要 过碳酸钠(SPC)具有稳定性强、安全性高等优点,其作为高级氧化剂受到了研究者的广泛关注。单独使用SPC氧化处理废水效能低下,采用合适的催化SPC方法可大大提高其处理环境污染物的效果。文章综述了近年来SPC催化技术在处理水中有机物的研究进展,主要包括均相催化、非均相催化、物理法催化技术的应用,对各种技术的反应原理、影响因素以及处理效果进行了分析,探讨了各类催化SPC技术的特点和存在的问题,同时就未来研究方向进行了展望。

关键词 过碳酸钠 催化 废水处理 高级氧化技术 自由基

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)01-0022-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.01.004

Research Progress of Sodium Percarbonate Catalytic System in Wastewater Treatment

ZHANG Weiwei, WU Haixia*, LIU Ruoyu, FANG Minglong, SHI Zhiru

(College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract Sodium percarbonate (SPC) has the advantages of high stability and safety, and its use as an advanced oxidant has received a lot of attention from researchers. The efficacy of SPC oxidation alone in treating wastewater is low, and its effectiveness in treating environmental pollutants can be greatly improved by using a suitable catalytic SPC method. The research progress of SPC catalytic technology in the treatment of organic matter in water in recent years is reviewed, mainly including the application of homogeneous catalytic, non-homogeneous catalytic, and physical method catalytic technologies, and the reaction principles, influencing factors, and treatment effects of various technologies are analyzed, the characteristics and problems of various catalytic SPC technologies are discussed, and the future research directions are also prospected.

Keywords sodium percarbonate (SPC) catalysis wastewater treatment advanced oxidation process (AOP) radical

由于人类社会的快速发展,工业废水呈现出成分复杂、难降解等特点,水污染问题日益严峻。高级氧化技术具有氧化能力强、反应速率快等优点而受到研究者的普遍关注,其中芬顿(Fenton)法利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$)^[1],来处理含难降解有机污染物的废水,因其操作简单、降解效果好等优点被广泛应用于工业废水处理领域。但是Fenton法存在对环境的pH条件严苛、运行成本高

和易产生二次污染等缺点。在此背景下,过碳酸钠(sodium percarbonate, SPC)作为Fenton法中 H_2O_2 的替代氧化剂,受到了广泛的关注。

SPC是 Na_2CO_3 和 H_2O_2 的加成化合物,常态为结晶固体,它在干燥条件下具有良好的稳定性,与 H_2O_2 相比,更易于运输与储存^[2],适用的pH范围更广泛^[3],其自身及分解产物(OH^- 、 HCO_3^- / CO_3^{2-})对环境无污染。基于这些原因,近年来SPC高级氧化技术还被不断地用于处理被有机物污染的水体和土壤,例如Viisimaa等^[4]在含有对二氯苯、对氯间甲酚和对氯甲酚的土壤中,分别对比了 H_2O_2 与SPC处理以上3种物质20h后的效果,结果表明,污染物的降解效率不受 H_2O_2 投加量的影响,但增加SPC的投加量可提高污染物的降解效

[收稿日期] 2021-08-05

[基金项目] 江苏省研究生科研创新实践活动项目(SJCX21_0332)

[作者简介] 张薇薇(1997—),女,硕士,研究方向为废水高级氧化处理技术,E-mail: zhangvv2020@njtech.edu.cn.

[通信作者] 武海霞,副教授,硕士生导师,研究方向为污水水高级氧化处理技术,E-mail: wuhaixia@njtech.edu.cn.

率。Zhang 等^[5]也利用单独 SPC 氧化剂去除地下水中的三氯乙烯(TCE)。目前,诸多学者将 SPC 高级氧化技术应用于水处理领域,可有效降解废水中有机污染物。王晓丽等^[6]研究发现 SPC 可降解三苯甲烷类染料(孔雀石绿、灿烂绿、碱性品红及结晶紫),去除效果均达到 95% 以上。此外,对有机农药废水如有机磷类的甲胺磷、甲基对硫磷与菊酯类的甲氰菊酯和高效氯氟氰菊酯农药都有显著效果^[7-9]。单独使用 SPC 处理污染物时氧化效能较低,采用合适的催化方法可促进 SPC 生成 HO·、过氧自由基($\cdot O_2^-$)等^[10-12],提高了其处理污染物的效果。本文综述了近年来 SPC 催化技术在处理废水中有机污染物的研究进展,主要包括均相催化、非均相催化和物理催化,阐述了各催化技术的反应原理,对各种技术的影响因素以及处理效果进行了对比,探讨了各类催化 SPC 技术的特点。同时对 SPC 技术的研究方向进行了展望,为今后的发展和应用提供了参考。

1 均相催化 SPC 技术

1.1 Fe²⁺催化 SPC

过渡金属 Fe 具有很强的还原性,已被广泛用于各类高级氧化技术中^[13-15]。目前,开发出多种基于

Fe 催化 SPC 的技术,以 Fe²⁺/SPC 体系研究应用最为广泛,处理对象包括水中的二氯乙烯、磺胺二甲嘧啶(SMT)、苯、苯胺等难降解有机污染物^[16-19]。研究^[19-30]结果表明,处理有机废水时 Fe²⁺、SPC、有机物浓度存在一个最佳摩尔比,且不同反应目标物的最佳摩尔比有所不同。过量的 Fe²⁺会消耗体系中产生的部分 HO·,从而降低体系对苯的去除能力。所以,适量的 Fe²⁺投加量有利于 Fe²⁺催化 SPC 去除废水中难降解有机物。Fenton 法处理废水时,pH 是限制反应效率的重要因素,均相 Fenton 法处理废水中有机物的最佳 pH 值一般为 2.8(实际操作中最佳 pH 值一般定为 3),但在实际操作中很难严格控制 pH 值在 2.8。陈传好等^[20]使用 Fenton 法处理废水,当 pH 值为 3 时,去除率最大;当 pH 值大于 3 以后随 pH 的增大 COD_{Cr} 去除率降低;当 pH 值大于 6 时,废水中的 COD_{Cr} 成分基本上没有被去除。而 Fe²⁺/SPC 体系受 pH 限制较少,如降解苯、乙苯等物质时,溶液 pH 值为 9 情况下仍能有显著的降解效果,处理亚甲基蓝时该体系甚至可以在 pH 值为 2~10 时高效运行^[21-22]。Fe²⁺/SPC 体系处理各类水中有机物效能如表 1 所示,不同的有机物存在不同的最佳摩尔比,短时间高效降解有机物的 pH 范围较宽。

表 1 Fe²⁺/SPC 体系处理水中有机污染物

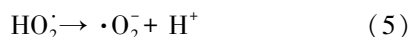
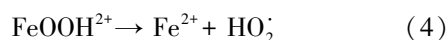
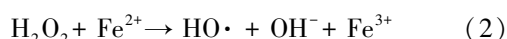
Tab. 1 Fe²⁺/SPC System for Organic Pollutants Treatment in Water

有机物类型	有机物初始摩尔浓度/ (mmol·L ⁻¹)	SPC、Fe ²⁺ 、有机物 最佳摩尔比	pH 值	反应时间/min	最佳降解率	参考文献
四氯乙烯	0.12	8:8:1	-	15	99.5%	[16]
苯胺	1.00	3:8:1	3~11	10	95.6%	[19]
亚甲基蓝	0.31	15:38:1	2~10	60	99.6%	[21]
乙苯	1.00	12:12:1	3~11	20	99.6%	[22]
四氯乙烯	0.12	25:25:3	3~9	15	99.6%	[23]
TCE	0.15	5:10:1	3~11	5	99.5%	[24]
苯	1.00	10:10:1	3~9	20	99.5%	[25]
SMT	0.02	10:15:1	4~8	10	95%	[26]
二甲苯	0.14	25:100:1	-	60	99.5%	[27]
四氯化碳	0.13	60:60:1	3~9	15	99%	[28]
TCE	0.15	40:80:1	3~6	15	95%	[29]
甲基橙	0.30	6:4:3	2~8	15	95%	[30]

Fe²⁺/SPC 体系的基本反应机理可归纳如下: SPC 水解产生 H₂O₂ 和 Na₂CO₃, Fe²⁺ 与 H₂O₂ 发生反应,产生 HO·直接攻击目标物[式(1)~式(2)],此外还生成 $\cdot O_2^-$ 参与有机物的降解[式(3)~式

(5)^[31-33]。Fe³⁺催化 SPC 的反应机理主要是通过系列反应先产生 HO₂和 Fe²⁺,而后生成 HO·氧化目标物。与 Fenton 法相比,Fe²⁺/SPC 体系能在较宽 pH 范围内反应,其原因为当溶液 pH 值<3 时,发生

Fenton 反应,SPC 的碱性和缓冲作用导致 pH 升高且保持恒定;当溶液 pH 值>3 时,Fe²⁺与溶液中的 OH⁻反应,会降低溶液的 pH,以及 SPC 的缓冲作用也会将溶液的 pH 维持在某一稳定值^[21]。Fe²⁺/SPC 体系反应过程中,反应前期 Fe²⁺与 H₂O₂ 反应速度较快,但反应后期 Fe³⁺向 Fe²⁺转换速度较慢,这降低了降解污染物的效率,且在碱性条件下易生成 Fe(OH)₃ 沉淀,影响了 SPC 的利用率。



1.2 络合剂强化 Fe²⁺/Fe³⁺催化 SPC

Fe²⁺易被氧化成为催化能力较弱的 Fe³⁺,Fe²⁺/SPC 体系降解有机物的过程中还会产生 Fe(OH)₃

沉淀,均会使 SPC 利用率降低,在此基础上研发出络合 Fe²⁺/Fe³⁺催化 SPC 的强化体系。络合剂投加后可降低溶液 pH,增大溶液缓冲能力,在一定程度上阻止了 Fe 的沉淀,提高了体系的氧化效能。目前,常用的络合剂包括柠檬酸(CA)、草酸(OA)、谷氨酸(GLU)、抗坏血酸(AA)、盐酸羟胺(HAH)等,其处理有机物研究如表 2 所示。研究^[34-41]结果表明,添加络合剂可促使 Fe³⁺还原为 Fe²⁺,提高 Fe²⁺/Fe³⁺/SPC 体系对有机物的氧化效率,Fe²⁺/Fe³⁺、SPC、有机物、络合剂存在一个最佳摩尔比。但络合剂也是还原剂,溶液中加入过量的络合剂会消耗氧化剂和 HO·,从而抑制污染物的降解。此外,Fu 等^[34]指出在 Fe²⁺/SPC 体系中添加 CA 和 OA 后,与初始 pH 值为 5.56 相比,pH 下降(最终溶液 pH 值分别为 3.02 和 2.83),而低 pH 环境更有利于 Fe²⁺与 H₂O₂ 反应,苯的去除率变得更高。在溶液中有 HCO₃⁻ 存在的情况下,Fu 等^[34]对比了 SPC/Fe²⁺和

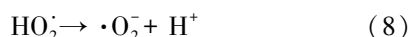
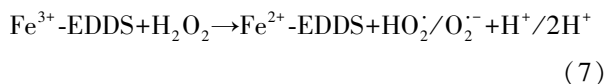
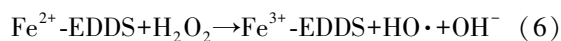
表 2 络合剂强化铁基/SPC 体系处理水中有机物

Tab. 2 Iron Based / SPC System for Organic Pollutants Treatment in Water by Strengthened Complexing Agent

络合剂	铁基	目标有机物	污染物初始摩尔浓度/(mmol·L ⁻¹)	反应时间/min	络合剂、SPC、Fe、有机物最佳摩尔比	有机物去除率	参考文献
无	Fe ²⁺	苯	1	30	-	61.5%	[34]
CA					4:2:2:1	96.3%	
OA						93.3%	
无	Fe ³⁺	四氯乙烯	0.12	20	-	74.6%	[36]
CA					17:42:42:1	99.9%	
OA						86.9%	
GLU						99.0%	
无	Fe ³⁺	乙苯	1	180	-	24.6%	[37]
(S,S)-乙二胺-N,N-二琥珀酸三钠盐(EDDS)					4:4:8:1	86.1%	
无	Fe ²⁺	TCE	0.15	15	-	68.7%	[38]
CA					2:3:4:1	87.2%	
无	Fe ²⁺	TCE	0.15	180	-	33%	[39]
EDDS					8:15:9:3	83.0%	
HAA-EDDS					15:5:3:1	81.0%	
柠檬酸	Fe ²⁺	TCE	0.15	120	3:5:3:1	79.7%	[40]
HAH-CA					10:5:3:1	99.6%	
无	Fe ³⁺	乙苯	1	20	-	19.7%	[41]
AA					2:4:4:1	98.7%	
AA	Fe ²⁺					84.6%	

OA/SPC/Fe²⁺体系对苯的去除效果。结果表明,苯的去除率从39.99%提高到78.41%,说明CA和OA的加入在一定程度上可以消除HCO₃⁻对反应的不利影响。臧学轲^[40]的研究结果表明,CA和HAH的加入降低了Cl⁻和HCO₃⁻对SPC/Fe²⁺体系降解TCE的抑制作用。综上,络合剂的加入能够有效改善SPC活化效果,HCO₃⁻可能会消耗H₂O₂和猝灭HO·^[42],高浓度的Cl⁻会对反应略有抑制^[43],而加入络合剂后可以消除这些无机离子(HCO₃⁻、Cl⁻等)对反应的影响,强化有机污染物的去除效果。

络合剂强化Fe²⁺/Fe³⁺催化SPC的机理可归纳为:在Fe²⁺/Fe³⁺催化SPC体系中添加络合剂促进了HO·和·O₂⁻的生成。研究^[35]表明,反应初始阶段络合剂还原的Fe²⁺浓度较高,Fe²⁺催化SPC能力较强,反应速度较快;在反应后期,Fe²⁺浓度逐渐降低,反应速度变慢。在快速反应阶段,络合剂还原Fe³⁺为Fe²⁺的作用大于消耗氧化剂SPC的作用;而在慢速阶段,络合剂消耗氧化剂SPC的作用逐渐占主导,最后终止反应。络合剂EDDS与Fe²⁺、Fe³⁺络合后与H₂O₂反应[式(6)~式(8)]^[39],反应过程中促进了Fe²⁺与Fe³⁺的循环,生成HO·和·O₂⁻降解有机污染物^[37]。

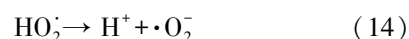
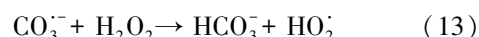
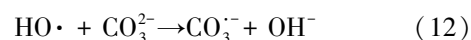
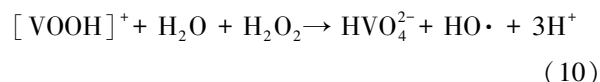


1.3 其他金属离子催化SPC

除了Fe之外,还有V、Cu、Co等金属离子也被用于SPC催化技术。张赛^[19]使用V(IV)/SPC体系降解水中苯胺,在V(IV):SPC:苯胺(摩尔比)=1:8:1时,反应15min苯胺的去除率达90.05%,且溶液初始pH变化对体系降解苯胺无显著影响。Li等^[44]利用V(IV)/SPC降解苯胺发现降解效率随V(IV)和SPC用量的增加而提高。杜曦等^[45]以Cu(Ac)₂、Co(Ac)₂、KBr催化SPC处理对甲基苯甲醚。结果表明,Cu(Ac)₂、Co(Ac)₂、KBr具有较高的催化活性和选择性,当催化剂:对甲基苯甲醚(摩尔比)=50:7时,65℃条件下的转化率可达45.9%,生成对甲氧基苯甲醛的选择性为68.3%。

但与Fe催化SPC不同的是,V(IV)/SPC体系

除·O₂⁻外,CO₃⁻也参与了对有机物的降解。体系中可能存在的自由基反应过程如式(9)~式(14)^[44]。



2 非均相材料催化SPC

均相催化SPC体系存在金属盐沉淀和金属离子环境二次污染的问题,非均相物质催化SPC技术可解决这些问题。目前,纳米零价铁(nZVI)、铁(氢)氧化物和负载型铁基材料已被广泛开发用作非均相固体催化剂。而非均相体系中铁基催化剂的低浸出率大大减少了反应过程中铁泥的产生,同时较Fenton法而言有效pH范围得到扩大^[46]。

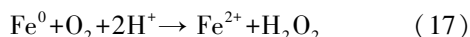
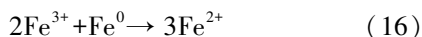
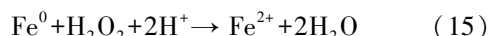
2.1 nZVI催化SPC

粒径为10~80nm的nZVI比表面积大、活性强,常被用作废水处理的催化剂。Xiao等^[47]采用了nZVI/SPC、nZVI/SPC、nZVI/H₂O₂和Fe²⁺/SPC5种系统评估双酚A(BPA)降解效率,结果表明,nZVI或SPC单独体系中20min内BPA仅被轻微去除;Fe²⁺/SPC体系BPA去除率在50%左右;nZVI/H₂O₂体系较nZVI/SPC体系BPA去除率低10%左右;nZVI/SPC体系BPA在20min内可被完全去除。由此可知,nZVI/SPC体系处理废水的效果好。

但nZVI在催化SPC过程中容易钝化,为了克服这一缺点,近年来对零价铁(ZVI)的预处理和改性进行了广泛的研究。一些固体多孔材料(如碳、介孔硅、沸石等)被用来支撑nZVI,可以有效减少nZVI的钝化。Danish等^[48-49]合成了沸石负载nZVI-Cu、nZVI-Ni双金属复合材料(Z-nZVI-Cu、Z-nZVI-Ni),发现用Z-nZVI-Cu、Z-nZVI-Ni催化SPC降解水中TCE的效果较nZVI及Z-nZVI有大幅提升。nZVI、Ni及Cu颗粒在沸石片上的高分散性对H₂O₂具有高效催化性能,并且材料具有较好的稳定性。

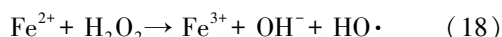
nZVI催化去除有机污染物的过程如式(15)~式(17)^[46],在nZVI/SPC系统中,nZVI溶解产生

Fe²⁺与SPC反应,进而产生HO·和CO₃⁻共同作用促进了BPA的降解。



2.2 铁(氢)氧化物催化SPC

Fe₃O₄是自然界中分布最为广泛的混合价态氧化铁,它作为磁性矿物,具有较高的处理难降解污染物的潜力^[50]。戴青竹等^[51]用纳米Fe₃O₄/SPC联合处理有机氯农药DDTs,初始溶液pH值为11、纳米Fe₃O₄和SPC投加量最佳时,DDTs的去除率可达85%以上。徐劼等^[52]采用Fe₃O₄-CuO磁性材料催化SPC用以降解偶氮染料AO7,结果表明,在反应液中投入适量Fe₃O₄-CuO和SPC,20min后AO7可全被降解。反应机制主要为H₂O₂与磁铁矿表面相互作用,产生类似于非均相的反应,如式(18)~式(19)^[53]。



除Fe₃O₄外,天然黄铁矿、纳米δ-FeOOH、ZVI@铁氧化物、氧氯化铁等铁(氢)氧化物也常作为非均相催化材料^[54-57]。ZVI@Fe₃O₄具有比单独ZVI或Fe₃O₄更高的催化活性,电子从ZVI转移到Fe₃O₄促使Fe³⁺还原成Fe²⁺^[45]。Lin等^[32]使用SPC与二茂铁(Fc)降解苋菜红,结果发现Fc/SPC体系中苋菜红的降解在pH值为3~11均有效,120min后均有机物可降解完全。可看出这些天然或合成的铁基材料在催化SPC过程中表现出了优异的催化效率。

2.3 其他载体催化SPC

研究中常常使用金属有机骨架(MOFs)、碳、金属硅酸盐等材料负载Fe以增加非均相反应中活性中心的数目,从而大大提高Fe的催化活性。这些载体常常具有巨大的比表面积,有优异的化学稳定性、较高的机械强度、较大的疏水表面和特殊的物理化学性质等优点。

MOFs是一种通过过渡金属离子与有机配体组装获得的多孔类晶体材料,具有环境友好性和独特的结构特点。陈智明^[26]研究了光照条件下金属-有机骨架材料[MIL-53(Fe)]协同Fe³⁺/SPC光催化氧

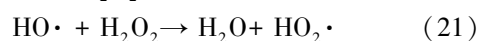
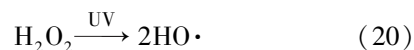
化降解SMT的情况,发现该体系相比于MIL-53(Fe)/SPC以及Fe³⁺/SPC具有更高的催化效果,60min SMT的降解率可达91%。载碳铁基材料具有易回收、pH范围宽等优点,这使得其可以用作金属催化剂的载体,近年来得到了广泛的研究。Hsiao等^[58]制备了纳米Fe₂O₃修饰碳纤维(FeCF),结果显示,使用FeCF催化SPC降解偶氮红,偶氮红可在60min内被完全降解。非均相负载铁基材料表现出优异的催化性能,但其高昂的成本阻碍了其在实际废水处理中的大规模应用。在实际应用中,相对廉价的硅酸盐负载材料或天然铁矿物将是较好的选择。

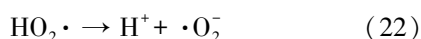
3 物理法催化SPC

3.1 紫外(UV)/SPC体系

溶解态的SPC在UV的照射下能生成HO·,使用UV/SPC氧化体系处理难降解有机废水具有简便、经济的优势。相关研究^[59-60]表明,用UV/SPC体系处理水中有机物,有机物降解率较高且基本不受反应初始pH的影响。韩骐骏^[61]对比了单独UV、单独SPC和UV/SPC3种方法处理2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(BP-3),研究表明,UV/SPC体系降解效果最好,有超过80%的BP-3和超过95%的磺胺甲恶唑被降解掉。Pieczykolan等^[62]采用UV/SPC体系处理酸性绿16染料时,使用了中低压两种UV灯,这两种情况下均完全实现了脱色。Gao等^[63]对比了UV/H₂O₂和UV/SPC两种体系处理BPA,结果显示UV/SPC比UV/H₂O₂更能避免丁酸代谢和柠檬酸循环的干扰,且UV/SPC比UV/H₂O₂对丁酸代谢的影响小。使用UV/SPC体系处理有机废水时具有简便性且处理效果优异,且部分研究表明UV/SPC比UV/H₂O₂处理效果更好。

UV/SPC体系的反应机制为:SPC溶于水生成Na₂CO₃和H₂O₂,H₂O₂在UV照射下生成HO·。Yue等^[64]的研究指出,UV/SPC体系中HO·、CO₃⁻、·O₂⁻3个自由基共同作用[式(12)、式(20)~式(22)],在降解有机物辣椒素中的作用比例为33%、48%、19%。这是因为HO·与CO₃²⁻反应,随后形成CO₃⁻,而在H₂O₂法中没有发现,可以体现出SPC处理废水比H₂O₂具有独特的优势。





3.2 微波/SPC 体系

微波一般是指波长为 1~1 000 mm、频率为 0.3~300 GHz 的电磁波,位于红外线与无线电波频率之间。微波具有快速、高效且对水体没有二次污染等优点,被广泛地用于高级氧化技术中^[65-67]。彭远锋^[68]使用微波/SPC 体系处理废水中邻苯二甲酸二丁酯(DBP),当 SPC:DBP(摩尔比)=250:1、初始 pH 值=12 时,DBP 去除率可达 85.52%。张璐等^[69]在用微波强化 Fe²⁺/SPC 体系去除水中邻苯二甲酸异辛酯(DEHP)的研究中,发现 Fe²⁺:SPC:DEHP(摩尔比)=100:100:1、溶液初始 pH 值=12 时,DEHP 的去除率可达 85.4%。这些研究发现微波除具有加热作用外,还能在高温和碱性条件下促使 Fe²⁺形成铁氧体,利用铁氧体对微波的强烈吸收作用和对有机物的吸附作用,与 SPC 协同氧化降解目标物。

微波的非热效应导致过氧化物中的过氧键容易断裂,促进自由基的产生,主要的活性物种是 HO·,其次是·O₂⁻^[67]。微波的热效应还能有效、有选择性地传递热量,加剧极性分子振动,从而提高化学反应的反应活性^[70]。微波法具有较高的处理效率,在未来水处理中难降解的处理中可作为有效手段之一。

3.3 放电等离子体/SPC 体系

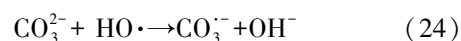
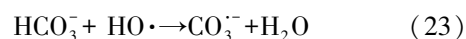
近年来,新型高级氧化技术——放电等离子体得到了广泛的研究,在 SPC 体系引入等离子体也可促进污染物降解。Tang 等^[71]研究了放电等离子体/SPC 体系处理抗生素四环素(TC),放电 5 min、投加 52.0 μmol/L 的 SPC 时,TC 去除率达到 94.3%。Wang 等^[72]以邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为模型污染物,研究了放电等离子体/SPC 去除水中 DMP 的潜力,结果表明,处理 30 min, DMP 的去除率约为 92.1%,比单一等离子体系统提高 30.7%。SPC/等离子体体系中发生的降解反应主要是通过 O₃、HO·的氧化作用而实现。与单独体系相比,协同体系中生成的活性物质更多,反应速率更快,有机物也更容易被去除。

4 水质影响因素

4.1 无机阴离子对有机物降解的影响

Na₂CO₃ 水解产生的 HCO₃⁻ 是影响催化氧化效果的重要因素,但 HCO₃⁻ 对降解效果的影响还存在

争议。Rivas 等^[60]指出,HCO₃⁻ 会消耗 H₂O₂ 和猝灭 HO·,如式(23)~式(25)。一部分研究^[73]表明,HCO₃⁻ 会抑制水中有机物的降解,且其抑制作用随 HCO₃⁻ 浓度的增加而增强;但另一部分研究^[44]表明,HCO₃⁻、CO₃²⁻ 会提高有机物的去除率,用 UV/SPC 法处理 BPA 时便观察到了 CO₃²⁻ 和 HO·共同作用降解 BPA^[74]。



此外,水中还广泛存在 Cl⁻、SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 等阴离子,研究者们也考察了这些阴离子对反应的影响。Sablas 等^[42]在使用 SPC 氧化降解农药和其他化合物时,无机离子的抑制趋势为 NO₃⁻>PO₄³⁻>NH₄⁺>Cl⁻>NO₃⁻。学者们^[8,14]均使用 Fe²⁺/SPC 法处理受 TCE 与苯类污染的地下水,分析影响反应的因素可知:SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 对两类污染物的降解几乎无影响,而 HCO₃⁻ 与 Cl⁻ 影响地下水中 TCE 污染物的降解效率;但在苯类污染的地下水中,Cl⁻ 不影响处理效果,HCO₃⁻ 影响降解效率。上述研究说明,HCO₃⁻、CO₃²⁻ 可能会抑制污染物降解也可能促进降解,其对降解效果的影响还有待进一步研究。而 SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 对反应几乎没有影响,Cl⁻ 浓度过高时会影响降解效果,低浓度的 Cl⁻ 不会影响降解效果。

4.2 有机质对有机物降解的影响

除部分阴离子外,水中存在的有机质也可能对 Fe²⁺/SPC 体系降解有机物产生影响。部分研究^[9,15]以腐植酸(HA)为代表,探究 HA 对 Fe²⁺/SPC 降解水中有机物的影响。当 HA 含量较低时,有机物的去除率无明显变化,但提高 HA 的浓度时有机物的去除率下降明显。主要原因可能是浓度较低时 HA 充当了络合剂的作用,促进了体系中 Fe³⁺/Fe²⁺ 的循环从而提升了 HO·的产率,因而未对反应产生明显的影响。而过量的 HA 与目标物之间对体系中的活性物种产生了竞争作用,最终导致苯胺降解率的下降。

5 结语

综上,基于 SPC 的均相催化、非均相催化、物理催化技术对部分有机污染物表现出极强的氧化性能。当 Fe²⁺、SPC、反应有机物为最佳摩尔比时,

Fe^{2+} /SPC 体系能表现出较好的有机物降解效率,且 Fe^{2+} /SPC 反应体系能够在较宽 pH 内高效降解水中的有机污染物,但在 Fe^{2+} 催化 SPC 过程中,随着反应的进行会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,削弱了体系的催化能力,这是 Fe^{2+} /SPC 体系的一大缺点。络合剂的加入可以加速 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,提高 Fe^{2+} /SPC 体系的持续降解性能。非均相催化材料具有较大的比表面积和很强的活性,反应过程也比较稳定,且降解效率较高,这使得非均相催化剂弥补了均相/SPC 体系中存在的一些缺点。但非均相材料容易在溶液中团聚是其主要的缺点。其他催化技术,如 UV 催化、微波催化、SPC/等离子体等技术具有简便、经济等优势,它们呈现了更好的降解效率,并且体系在中性条件下依旧有很高的降解效率。

但是,从目前研究程度上讲,SPC 技术发展仍不成熟,根据其存在的问题,建议加强以下几个方面的研究。

(1) 基于 SPC 的高级氧化技术在高效降解有机污染物的同时,也产生了大量的中间产物(OH^- 、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)。其中,产生的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 对降解效果的影响还存在争议,一部分研究表明, HCO_3^- 会抑制水中有机物的降解,一部分研究表明 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 会提高有机物的去除率,需进一步研究其影响机制。

(2) 水中存在的部分无机阴离子(PO_4^{3-} 、 Cl^- 等)和有机质(HA 等)会对有机物的降解产生抑制作用,需采取一定的技术或方法来减轻抑制作用,提高反应的降解效率,为后续的应用提供基础。

(3) SPC 处理有机废水需要更多的实践性研究,从而为大规模工业化的应用提供理论支持。

参考文献

- [1] ZHANG Z C. Treatment of oilfield wastewater by combined process of micro-electrolysis, Fenton oxidation and coagulation [J]. Water Science & Technology, 2017, 76(11/12): 3278-3288. DOI: 10.2166/wst.2017.486.
- [2] TIAN X M, LI Y Z, XU H Z, et al. Fe^{2+} activating sodium percarbonate (SPC) to enhance removal of *Microcystis aeruginosa* and microcystins with pre-oxidation and in situ coagulation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125206. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125206.
- [3] MA J, XIA X C, MA Y, et al. Stability of dissolved percarbonate and its implications for groundwater remediation [J]. Chemosphere, 2018, 205: 41-44. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.084.
- [4] VIISIMAA M, GOI A. Use of hydrogen peroxide and percarbonate to treat chlorinated aromatic hydrocarbon-contaminated soil [J]. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 2014, 22(1): 30-39. DOI: 10.3846/16486897.2013.804827.
- [5] ZHANG Y H, XUE C M, GUO C H. Application sodium percarbonate to oxidative degradation trichloroethylene contamination in groundwater [J]. Procedia Environmental Sciences, 2011, 10: 1668-1673. DOI: 10.1016/j.proenv.2011.09.262.
- [6] 王晓丽,宋金萍,周叶红,等.过碳酸钠对三苯甲烷染料的降解行为研究[J].分析科学学报,2014,30(2):149-152. WANG X L, SONG J P, ZHOU Y H, et al. Study on the degradation of triphenylmethane dyes using sodium percarbonate [J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(2): 149-152.
- [7] 吴勇勇,吴运军,黄勤安,等.过碳酸钠对有机磷农药的降解效果[J].安庆师范学院学报(自然科学版),2001(1):34-36. WU Y Y, WU Y J, HUANG Q A, et al. The decomposition effect of organic phosphonic pesticide by sodium percarbonate [J]. Journal of Anqing Teachers College (Natural Science), 2001(1): 34-36.
- [8] 王玲玲,钱卉,张蕤,等.过碳酸钠对菊酯类农药降解作用的研究[J].化工时刊,2009,23(2):10-13. WANG L L, QIAN H, ZHANG R, et al. Study on the degradation of pyrethroids pesticides by sodium percarbonate [J]. Chemical Industry Times, 2009, 23(2): 10-13.
- [9] 钱卉.过碳酸钠降解菊酯类农药的研究[D].南京:南京师范大学,2008. QIAN H. Study on the degradation of pyrethroids pesticides by sodium percarbonate [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2008.
- [10] CHI Y L, GUO L F, XU Y, et al. Rapid removal of bound water from dredged sediments using novel hybrid coagulants [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 205: 169-175. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.05.047.
- [11] LI Y F, YANG F, MIAO S Z, et al. Achieved deep-dewatering of dredged sediments by $\text{Fe}(\text{II})$ activating persulfate pretreatment: Filtrating performance and mechanistic insights [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126847. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126847.
- [12] LI Y F, WANG D B, XU Q X, et al. New insight into modification of extracellular polymeric substances extracted from waste activated sludge by homogeneous $\text{Fe}(\text{II})$ /persulfate process [J]. Chemosphere, 2020, 247: 125804. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125804.
- [13] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on

- Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols [J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 684-694. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.045.
- [14] WANG Y R, CHU W. Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of oxone process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1455-1461. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.033.
- [15] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 171-179. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.010.
- [16] MIAO Z W, GU X G, LU S G, et al. Perchloroethylene (PCE) oxidation by percarbonate in Fe²⁺-catalyzed aqueous solution; PCE performance and its removal mechanism [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1120-1125. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.065.
- [17] 陈智明, 刘国光, 马京帅, 等. Fe²⁺催化过碳酸钠降解水体中的磺胺二甲嘧啶 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(1): 234-242.
- CHEN Z M, LIU G G, MA J S, et al. Degradation of sulfamethazine with Fe²⁺-catalyzed sodium percarbonate system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(1): 234-242.
- [18] FU X R, GU X G, LU S G, et al. Benzene depletion by Fe²⁺-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 25-33. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.104.
- [19] 张赛. 过碳酸钠催化体系降解苯胺效能与机制研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- ZHANG S. Study on the catalytic degradation of aniline by sodium percarbonate: Efficiency and mechanism [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [20] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制 [J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 93-96.
- CHEN C H, XIE B, REN Y, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent [J]. *Environmental Science*, 2000, 21(3): 93-96.
- [21] 白青青. 基于固态氧化剂的新型类 Fenton 降解染料废水研究 [D]. 西安: 西安工业大学, 2018.
- BAI Q Q. Research on degradation of dyeing wastewaters in novel Fenton-like systems based on solid oxidants [D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2018.
- [22] 崔航, 傅晓日, 顾小钢, 等. 二价铁催化过碳酸钠处理水中乙苯 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1449-1455.
- CUI H, FU X R, GU X G, et al. Degradation of ethylbenzene by Fe(II) activated sodium percarbonate process in aqueous solution [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(5): 1449-1455.
- [23] 缪周伟. 铁催化过碳酸盐及其优化工艺处理四氯乙烯污染地下水的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- MIAO Z W. The treatment of tetrachloroethylene contaminated groundwater using percarbonate catalyzed with iron and modified iron [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [24] ZANG X K, GU X G, LU S G, et al. Trichloroethylene oxidation performance in sodium percarbonate (SPC)/Fe²⁺ system [J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(5/6/7/8): 791-798. DOI: 10.1080/09593330.2013.852592.
- [25] 傅晓日. Fe 催化过碳酸钠技术修复苯污染地下水的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- FU X R. Iron catalyzed percarbonate technologies for the remediation of benzene contaminated groundwater [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018.
- [26] 陈智明. 基于铁离子活化过碳酸钠氧化降解磺胺二甲嘧啶的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- CHEN Z M. Study on the degradation of sulfamethazine by sodium percarbonate activated by iron ion [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [27] LEMAIRE J, CROZE V, MAIER J, et al. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9): 1181-1187. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.052.
- [28] JIANG W C, TANG P, LU S G, et al. Enhanced reductive degradation of carbon tetrachloride by carbon dioxide radical anion-based sodium percarbonate/Fe(II)/formic acid system in aqueous solution [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2018, 12(2): 59-68. DOI: 10.1007/s11783-017-0987-6.
- [29] HUANG J Y, DANISHI M, JIANG X H, et al. Trichloroethylene degradation performance in aqueous solution by Fe(II) activated sodium percarbonate in the presence of surfactant sodium dodecyl sulfate [J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(8): 1142-1151. DOI: 10.1002/wer.1309.
- [30] 李富华, 李润琪, 江学顶, 等. 亚铁离子催化活化过碳酸钠降解甲基橙的研究 [J]. *科技创新导报*, 2019, 16(24): 96-98.
- LI F H, LI R Q, JIANG X D, et al. Catalytic activation of sodium percarbonate by ferrous ions for the degradation of methyl orange [J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2019, 16(24): 96-98.
- [31] FU X, GU X G, LU S G, et al. Benzene oxidation by Fe(III)-activated percarbonate: Matrix-constituent effects and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 22-29. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.006.
- [32] LIN K A, LIN J T, LIN Y. Heterogeneous catalytic activation of percarbonate by ferrocene for degradation of toxic amaranth dye in

- water[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 144–149. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.05.017.
- [33] 赵启红. 过碳酸钠对有机磷农药的降解研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2007.
- ZHAO Q H. Degradation of organophosphorus pesticides by sodium percarbonate[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2007.
- [34] 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 180–188. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.112.
- [35] MIAO Z W, GU X G, LU S G, et al. Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated Fe(II)-based catalyzed system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275: 53–62. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.014.
- [36] MIAO Z W, GU X G, LU S G, et al. Enhancement effects of chelating agents on the degradation of tetrachloroethene in Fe(III) catalyzed percarbonate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 286–294. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.076.
- [37] CUI H, GU X G, LU S G, et al. Degradation of ethylbenzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with EDDS-Fe(III) complex [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 80–88. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.029.
- [38] LU Y C, LU S G, TANG P, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with Fe(II)-citric acid complex in the presence of surfactant Tween-80[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127223. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127223.
- [39] FU X R, DIONYSIOU D D, BRUSSEAU M L, et al. Enhanced effect of EDDS and hydroxylamine on Fe(II)-catalyzed SPC system for trichloroethylene degradation [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2018, 25(2): 15733–15742. DOI: 10.1007/s11356-018-1708-9.
- [40] 臧学轲. 羟胺促进柠檬酸-Fe²⁺活化过碳酸钠降解三氯乙烯[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(3): 454–462.
- ZANG X K. Enhanced degradation of trichloroethylene with hydroxylamine hydrochloride addition in citric-acid chelated Fe²⁺-catalyzed percarbonate system [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2018, 44(3): 454–462.
- [41] 崔航, 臧学轲, 吕树光. 抗坏血酸强化 Fe(III) 催化过碳酸钠体系降解水溶液中乙苯[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(11): 1262–1266.
- CUI H, ZANG X K, LÜ S G. Intensified ethylbenzene degradation in aqueous solution by ascorbic acid in Fe(III) catalyzed sodium percarbonate system [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(11): 1262–1266.
- [42] SABLAS M M, DE L M D G, GARCIA-SEGURA S, et al. Percarbonate mediated advanced oxidation completely degrades recalcitrant pesticide imidacloprid: Role of reactive oxygen species and transformation products [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117269. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117269.
- [43] 颜平平, 隋倩, 吕树光, 等. 二价铁活化过碳酸钠对磺胺甲噁唑的去除[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3635–3639.
- YAN P P, SUI Q, LÜ S G, et al. Removal of sulfamethoxazole by ferrous-activated sodium percarbonate in the aqueous phase [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(9): 3635–3639.
- [44] LI L, HUANG J, HU X B, et al. Activation of sodium percarbonate by vanadium for the degradation of aniline in water: Mechanism and identification of reactive species [J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 647–656. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.047.
- [45] 杜曦, 周锡兰, 王钦, 等. Cu(Ac)₂-Co(Ac)₂-KBr 催化 SPC 氧化对甲基苯甲醚[J]. *桂林工学院学报*, 2009, 29(1): 124–127.
- DU X, ZHOU X L, WANG Q, et al. Catalytic oxidation of SPC for p-Methyl Anisole by Cu(Ac)₂/Co(Ac)₂/KBr[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2009, 29(1): 124–127.
- [46] LUO H W, ZENG Y F, HE D Q, et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127191. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127191.
- [47] XIAO Y L, LIU X, HUANG Y, et al. Roles of hydroxyl and carbonate radicals in bisphenol a degradation via a nanoscale zero-valent iron/percarbonate system: Influencing factors and mechanisms[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(6): 3636–3644. DOI: 10.1039/D0RA08395J.
- [48] DANISH M, GU X G, LU S G, et al. Efficient transformation of trichloroethylene activated through sodium percarbonate using heterogeneous zeolite supported nano zero valent iron-copper bimetallic composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 396–407. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.051.
- [49] DANISH M, GU X G, LU S G, et al. An efficient catalytic degradation of trichloroethylene in a percarbonate system catalyzed by ultra-fine heterogeneous zeolite supported zero valent iron-nickel bimetallic composite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 531: 177–186. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.11.001.
- [50] GAO L Z, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577–583. DOI: 10.1038/nnano.2007.260.
- [51] 戴竹青, 梁路, 王明新, 等. 纳米四氧化三铁/过碳酸钠降解 DDTs 及降解产物[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(4): 1183–1190.

- DAI Z Q, LIANG L, WANG M X, et al. Degradation of DDTs by nano Fe_3O_4 /sodium percarbonate and their degradation products[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(4): 1183–1190.
- [52] 徐劫, 王琳, 陈家斌, 等. 磁性 Fe_3O_4 -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1734–1742.
- XU J, WANG L, CHEN J B, et al. Degradation of AO7 with magnetic Fe_3O_4 -CuO heterogeneous catalyzed sodium percarbonate system [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4): 1734–1742.
- [53] XU L, WANG J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 256–274. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.116.
- [54] ROGER M, KHAKIL H, SERGE C. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 385(1): 242–251. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.06.030.
- [55] YAN J, TANG H, LIN Z, et al. Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(2): 111–117. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.069.
- [56] PINTO I S X, PACHECO H V V, COELHO J V, et al. Nanostructured δ - FeOOH : An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119/120: 175–182. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.02.026.
- [57] HUANG W, MARCELLO B, FENG W, et al. Effect of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid on Fenton and photo-Fenton processes using goethite as an iron source; Optimization of parameters for bisphenol A degradation [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2013, 20(1): 39–50. DOI: 10.1007/s11356-012-1042-6.
- [58] HSIAO C Y, HUNG C, KWON E, et al. Electrospun nanoscale iron oxide-decorated carbon fiber as an efficient heterogeneous catalyst for activating percarbonate to degrade Azorubin S in water [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101838. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101838.
- [59] SINDELAR H R, BROWN M T, BOYER T H. Evaluating UV/ H_2O_2 , UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources [J]. *Chemosphere*, 2014, 105: 112–118. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.040.
- [60] RIVAS F J, GIMENO O, BORRALHO T, et al. UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 357–362. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.013.
- [61] 韩骐骏. UV/SPC 氧化体系降解 PPCPs 类污染物的性能及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- HAN Q J. Performance and mechanism of UV/SPC oxidation system for degradation of PPCPs pollutants [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [62] PIECZYKOLAN B, PŁONKA I, BARBUSINSKI K. Discoloration of dye wastewater by modified UV-Fenton process with sodium percarbonate[J]. *Architecture, Civil Engineering, Environment*, 2018, 9(4): 135–140. DOI: 10.21307/acee-2016-060.
- [63] GAO J, SONG J, YE J S, et al. Comparative toxicity reduction potential of UV/sodium percarbonate and UV/hydrogen peroxide treatments for bisphenol A in water; An integrated analysis using chemical, computational, biological, and metabolomic approaches[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116755. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116755.
- [64] YUE L C, CHENG J, HUA J J, et al. A sodium percarbonate/ultraviolet system generated free radicals for degrading capsaicin to alleviate inhibition of methane production during anaerobic digestion of lipids and food waste [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 761: 143269. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143269.
- [65] LI S, ZHANG G S, ZHANG W, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using Pb-Bi FeO_3 /rGO as heterogeneous catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 756–764. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.037.
- [66] ZHANG A P, GU Z P, CHEN W M, et al. Removal of refractory organic pollutants in reverse-osmosis concentrated leachate by Microwave-Fenton process [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(29): 28907–28916. DOI: 10.1007/s11356-018-2900-7.
- [67] LI S, ZHANG G S, WANG P, et al. Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 371–379. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.006.
- [68] 彭远锋. 微波强化过碳酸钠氧化降解邻苯二甲酸二丁酯的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- PENG Y F. Research of degradation of DBP by microwave-SPC process[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.
- [69] 张璐, 林亲铁, 何晋勇. 微波强化 SPC/ FeSO_4 体系催化氧化降解 DEHP 研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(9): 96–99.
- ZHANG L, LIN Q T, HE J Y. Catalytic oxidation of DEHP by microwave enhancing SPC/ FeSO_4 [J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(9): 96–99.
- [70] EINAGA H, NASU Y, ODA M, et al. Catalytic performances of perovskite oxides for CO oxidation under microwave irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 97–104. DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.051.

(下转第 99 页)

- 版), 2018, 54(4): 865-872.
- YANG M, ZHANG B G, LI J X, et al. Optimization of microbial fuel cells for remediation of vanadium contaminated groundwater using response surface methodology (RSM) [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2018, 54(4): 865-872.
- [3] 郭洋洋. Sc-Ag 无机抗菌材料优化制备与应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- GUO Y Y. Optimal preparation and application of Sc - Ag inorganic antibacterial materials [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [4] 李富华, 陈敏, 孔青青, 等. 响应面法研究 NO_3^- 、 NO_2^- 和 Fe^{3+} 对布洛芬光解的复合影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 1988-1995.
- LI F H, CHEN M, KONG Q Q, et al. Combined effects of NO_3^- , NO_2^- and Fe^{3+} on photodegradation of ibuprofen using response surface methodology [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(11): 1988-1995.
- [5] 刘辉, 田秉晖, 张松林. 基于 Box-Behnken 实验设计的电渗析脱盐效率影响因素实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(24): 124-131.
- LIU H, TIAN B H, ZHANG S L. The experimental research for influence factors of desalting efficiency of electrodialysis based on the box-behken experiment design [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(24): 124-131.
- [6] 王凌霄, 李再兴, 李涛, 等. 响应曲面法优化污泥碱解上清液中氮磷回收[J]. *水处理技术*, 2020, 46(11): 62-67.
- WANG L X, LI Z X, LI T, et al. Optimization of nitrogen and phosphorus recovery in sludge alkaline solution by response surface methodology [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(11): 62-67.
- [7] 宋亚玲. 化学联酶法脂肪酸甲酯环氧化过程及反应动力学研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2013.
- SONG Y L. Study on chemo-enzymatic epoxidation process of fatty methyl esters and reaction kinetic mathematical model [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2013.
- [8] 毛勇. ABR+A/O 工艺处理方便面调料生产废水的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- MAO Y. Research of ABR + A/O process for instant noodle seasoning production wastewater treatment [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [9] 黄亮, 赵子玲. 湖水净化处理工艺[J]. *广东化工*, 2012, 39(10): 195-195, 197.
- HUANG L, ZHAO Z L. purification process of lake water [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(10): 195-195, 197.
- [10] 卢乐. 曝气生物滤池处理含硝氮废水工艺及其过程控制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- LU L. Study on the craft and process control of nitrate wastewater treatment with biological aerated filter [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [11] 邵宇琪. Fe(II) 对低 C/N 污水的生物脱氮性能及种群影响研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2018.
- SHAO Y Q. Study on the effect of Fe(II) on biological nitrogen removal performance and microbial population of low-C/N-ratio sewage [D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2018.
- [12] 冯雪娇. 基于神经网络的空气质量源受体分析方法研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- FENG X J. Research on method of air quality source receptor analysis based on neural network [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019.
- [13] 熊思. 油井产出液预脱水用新型水力旋流器的设计与特性研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2015.
- XIONG S. Design and property research of new-type hydrocyclone for well production dewatering [D]. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2015.
- [14] 李露, 徐国荣, 邵天宝, 等. 海水淡化纳滤工艺的性能模拟与优化[J]. *净水技术*, 2017, 36(10): 64-69.
- LI L, XU G R, SHAO T B, et al. Performance simulation and optimization of nanofiltration process for sea water desalination [J]. *Water Purification Technology*, 2017, 36(10): 64-69.
- [15] 李娟红, 吕锡武. 响应曲面优化跌水生物转盘去除氨氮的研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(11): 41-44, 48.
- LI J H, LÜ X W. Response surface methodology for ammonium removal from domestic wastewater by four-stage water-dropping-self-rotating biological contactor [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(11): 41-44, 48.

(上接第 31 页)

- [71] TANG S F, YUAN D L, RAO Y, et al. Percarbonate promoted antibiotic decomposition in dielectric barrier discharge plasma [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 669-672. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.056.
- [72] WANG T C, JIA H Z, GUO X T, et al. Evaluation of the potential of dimethyl phthalate degradation in aqueous using sodium percarbonate activated by discharge plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 65-76. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.024.
- [73] WANG T H, ZHOU Y, CAO S X, et al. Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 172(5): 334-340. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.106.
- [74] GAO J, DUAN X D, O'SHEA K, et al. Degradation and transformation of bisphenol A in UV/sodium percarbonate: Dual role of carbonate radical anion [J]. *Water Research*, 2020, 171: 115394. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115394.