

施沙军, 黄萍. 改性电解锰渣活化过硫酸盐降解盐酸四环素[J]. 净水技术, 2023, 42(5):102-108, 138.

SHI S J, HUANG P. Degradation of tetracycline hydrochloride by activated persulfate with modified electrolytic manganese slag [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5):102-108, 138.

改性电解锰渣活化过硫酸盐降解盐酸四环素

施沙军^{1,*}, 黄萍²

(1. 福建联合石油化工有限公司, 福建泉州 362800; 2. 中南民族大学资源与环境学院, 湖北武汉 430074)

摘要 抗生素类物质具有天然的难生物降解性, 有相当一部分抗生素会通过生物体排入到自然界中, 研究并开发出高效、环保、经济、稳定、安全的降解手段一直是该领域的热点。研究通过使用经碱性改性的电解锰渣活化过硫酸盐来降解水溶液中的盐酸四环素。同时, 通过研究不同反应条件对去除率的影响并尝试通过研究淬灭试验结果与表征分析结果来初步解释反应的原理。试验表明, 对于盐酸四环素质量浓度为 20 mg/L 的模拟废水, 在催化剂投加量为 0.2 g/L、过硫酸钠质量浓度为 1.5 g/L、反应温度为 50 °C、反应 pH 值处于 3.5 的条件下, 反应时间约为 2 h 时去除率可达到 90% 以上, 反应完全平衡时去除率可超过 96%。本次研究对改性电解锰渣绿色资源化利用提出新方法, 对抗生素废水的处理提供了有价值的参考。

关键词 盐酸四环素 过硫酸盐 电解锰渣 非均相催化剂 资源化利用

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)05-0102-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.05.014

Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Activated Persulfate with Modified Electrolytic Manganese Slag

SHI Shajun^{1,*}, HUANG Ping²

(1. Fujian Refining & Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362800, China;

2. College of Resources and Environment, South-Central MinZu University, Wuhan 430074, China)

Abstract Antibiotics are naturally difficult to biodegrade and a significant proportion of them are discharged into nature through living organisms. The research and development of efficient, environmentally friendly, economical, stable and safe means of degradation has been a hot topic in this field. In the present study, tetracycline hydrochloride in aqueous solution was degraded by using an alkaline modified electrolytic manganese slag activated with persulfate. The effect of different reaction conditions on the removal rate was investigated and an attempt was made to explain the principle of the reaction by studying the results of quenching experiments and characterisation analysis. The experiments showed that for a simulated wastewater with a concentration of 20 mg/L of tetracycline hydrochloride, the removal rate could reach over 90% at a catalyst dosage of 0.2 g/L, a concentration of 1.5 g/L of sodium persulphate, a reaction temperature of 50 °C and a reaction pH value of 3.5, and a reaction time of about 2 h. The removal rate could exceed 96% at complete equilibrium. This study proposed a new method for green resource utilization of modified electrolytic manganese slag and provided a valuable reference for the treatment of antibiotic wastewater.

Keywords tetracycline hydrochloride persulfate electrolytic manganese slag non-homogeneous catalyst resource utilization

[收稿日期] 2021-11-09

[基金项目] 福建联合石油化工有限公司碧水蓝天工作室项目 (8233115013)

[通信作者] 施沙军(1983—), 男, 研究方向为污水的物化处理, E-mail: shishajun@fjrep.com。

盐酸四环素(tetracycline hydrochloride)是一种目前应用较为广泛的四环素类抗生素, 其抑菌原理是在分子层面阻断菌体蛋白在目标细菌新陈代谢过程中的合成路径, 被广泛应用于现代医疗产业和养

殖产业。盐酸四环素的分子同时具有多个萘酚环结构以及较长的共轭双键结构,很难被生物体直接降解,因此,具有十分显著的生态毒理效应^[1]。

作为最典型的四环素类抗生素,盐酸四环素具有大部分四环素类抗生素的共有性质。四环素类抗生素被广泛运用于医疗业和畜牧业,根据有关统计,我国在畜牧业使用的四环素类抗生素总量是其他国家的数十倍之多^[2]。由于抗生素类化合物难以被生物肠胃吸收,30%~90%会以母体化合物的形式通过尿液、粪便或其他分泌物的形式排出体外^[3]。而在我国,将动物排泄物还田是一种非常普遍的做法,但这也加剧了污染物对土壤及水体的侵入^[2]。

虽然抗生素的发现和运用大大推进了现代医疗产业和畜牧产业的发展,但对抗生素的过分滥用导致了其对人体健康和环境生态造成的巨大危害^[4]。抗生素污染物对环境的危害大致分为两个部分。其一,是抗生素污染物本身带来的可能导致生物毒性和致病菌产生抗药性基因等环境风险;抗生素对动物体内的益生菌群与内脏均有毒害,容易催生出可怕的“超级细菌”直接或间接地危害人体健康和生态平衡^[5-6],赵也^[7]通过试验发现四环素类抗生素会加速原生动物的衰老。其二,抗生素类污染物进入环境后很难得到完全降解,而是会在自然条件下被微生物进行一系列代谢降解产生许多成分复杂的中间产物,这些中间产物虽然活性较低但具有更大的生物化学毒性,容易造成更严重的二次污染效应^[2-3]。

过硫酸盐活化氧化技术是利用超声、光、电场、热、过渡金属等手段活化溶液中的过硫酸根产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)来去除有机物的方法。目前常用的活化过硫酸盐的方式有:①热活化,其原理简单,操作方便,但实际运用中对热能耗费较大,经济上的局限性较大,实际推广受到限制;②光催化,相较于热活化技术而言更加经济,但其反应条件较为苛刻;③抗坏血酸(AA)活化,该反应主要是过硫酸盐通过夺取了AA的电子后活化自身生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,同时能够生成抗坏血酸自由基 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{\cdot-}$ 进一步活化过硫酸盐产生大量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,无论是AA本身还是被氧化后产生的 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{\cdot-}$,都能够充当体系中的过硫酸盐活化剂来参与降解过程;④过渡金属催化,过渡金属元素Fe、Cu、Mn、Co等的各个价态的物质都能在常温下参与过硫酸盐的活化。研究^[8]发现含有过渡

金属元素的矿物等非均相材料仍具有较好的活化作用,在条件合适的情况下代替均相催化剂能够大量节约成本并带来一定的经济效应,所以近年来该领域的热点逐渐转向可循环利用且效果稳定的非均相催化剂。

Mn作为过渡金属在自然界中以多种价态的形式存在。而在活化过硫酸盐的反应体系中,各个价态的锰离子都能活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。锰基催化剂具有晶型结构稳定、性质多变、比表面积大、环境友好、成本低且可大规模制备等优势^[9]。电解锰渣(electrolytic manganese slag)是电解锰工艺在阳极池区产生的固体废物,主要由Si、Mn、Ca、Fe、O等元素组成。目前,如何合理地对锰渣进行综合利用成为了较为热门的环境问题和社会问题。Lan等^[10]利用改性电解锰渣高效去除As(V);Li等^[11]利用改性电解锰渣活化过硫酸盐高效降解左氧氟沙星;从电解锰渣的矿物结构和元素组成来看,它具有成为锰铁双金属复合非均相催化材料的潜质。其中的Si、Al、Ca等化合物在经过改性处理后具有稳定的多孔结构,而其中天然含有的Mn、Fe以及其他过渡金属化合物则具有丰富的活性位点。

1 材料与方法

1.1 试验材料

盐酸四环素购自Aladdin,电解锰渣均取自于广西某地区。将取回的电解锰渣样品自然风干后用研钵磨碎,过100目筛网后于阴凉干燥处保存备用。

1.2 改性电解锰渣的制备

本次研究所使用的电解锰渣改性方法参考了Lan等^[12]的研究。

称取20g过筛后的电解锰渣与50mL的2mol/L NaOH溶液,电解锰渣与NaOH溶液的固液比(质量:体积,g:mL)约为1:2即可;加入0.5g乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na);将固液混合体系置于聚四氟乙烯锥形瓶中,于 $(80 \pm 10)^\circ\text{C}$ 超声反应30min;接着静置除去大部分上清液,将剩下的黏糊状物质转移至水热反应釜中,于 $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的条件下反应5h;待反应釜冷却后取出反应釜中的物质,抽滤并用纯水洗涤7~9次,无水乙醇洗涤2~3次;最后将抽滤得到的固体在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下彻底烘干,即可获得改性电解锰渣材料。

扫描电镜(SEM)可以对固态样品进行形貌观

察,分析形貌特征。用 X 射线光电子能谱(XPS)观察上述样品的化学组成和化学价态,所有的结合能都参考了表面偶合碳 284.8 eV 处的 C 1s 峰。X 射线衍射(XRD)上述样品进行晶体结构分析。

1.3 盐酸四环素的去除及测定

本次研究将通过条件试验探究不同因素对盐酸四环素去除率的影响,试验具体操作为:在 150 mL 锥形瓶中加入 100 mL 配制好的盐酸四环素模拟废水(20 mg/L),调节 pH 至合适范围,再加入称好的改性电解锰渣,于设置好的恒温振荡器中混合吸附 30 min,在加入一定量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PMS)溶液使体系中的过硫酸根维持一定浓度。在反应过程中定期取样并用过量甲醇(MA)猝灭,使用分光光度计测定其中盐酸四环素的含量,进一步计算盐酸四环素的去除率。试验结束后过滤回收剩余的改性电解锰渣。

参考了其他学者的研究^[13-15]后,发现盐酸四环素在紫外可见光谱范围存在最大吸收波长($\lambda_{\text{max}} =$

357 nm),故本次研究采用分光光度法测定盐酸四环素溶液的吸光度,利用琅勃比尔定律计算体系中盐酸四环素的浓度,计算盐酸四环素的去除率 η 。

2 结果与讨论

2.1 电解锰渣的表征分析

2.1.1 电解锰渣 SEM 图谱

图 1(a)~图 1(c)展现了未改性前电解锰渣的表面微观结构。可以看出原始电解锰渣主要由柱状的块性物质组成,其表面较为致密,存在一些小块碎片,这些碎块的粒径为微米级别。这种形貌的比表面积往往较小,不利于化学反应的进行。

图 1(d)~图 1(f)展现了经过改性后电解锰渣的表面微观结构。可以看出改性电解锰渣表面整体呈蜂窝状的纳米片层结构,这种形貌极大地增加了材料的比表面积,使得材料具有活跃的表面化学性质。因此,在理论上改性电解锰渣对过硫酸盐氧化体系具有良好的催化性能。

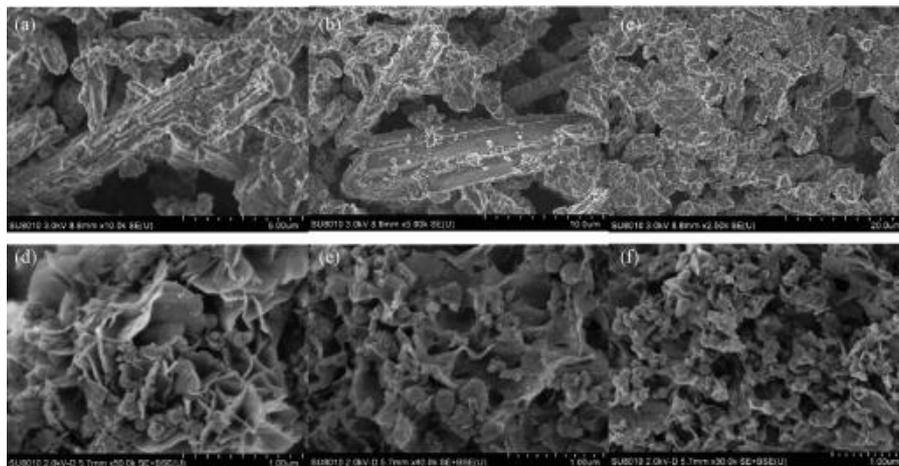
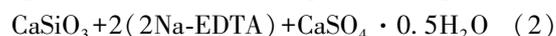
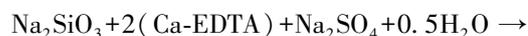


图 1 原始电解锰渣和改性电解锰渣的 SEM 图像

Fig. 1 SEM Images of Raw and Modified Electrolytic Manganese Slag

2.1.2 电解锰渣 XRD 图谱

图 2 为原始电解锰渣及改性电解锰渣的 XRD 分析图谱,其中,改性电解锰渣中有铁的氧化物 Fe_2O_3 存在,原始电解锰渣的衍射峰中主要存在 SiO_2 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,经过改性处理后,改性电解锰渣的衍射峰中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的峰明显消失。通过改性手段的溶解以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为代表的惰性组分,并留下作为骨架的硅化合物和表面性能较好的 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,推测其主要发生以下反应,如式(1)~式(2)。



2.1.3 电解锰渣 XPS 图谱

改性电解锰渣中的 Mn、Fe 元素为主要的活性成分,但二者都具有多种价态的化合物,这些化合物对反应的促进效果相差甚远。利用 XPS 对其中一些成分进行分析。

由图 3 可知,经过改性后,电解锰渣表面的锰元素化合物主要由 MnSO_4 和 MnO_2 转化为 MnO 、 Mn_3O_4 和 MnO_2 ,且改性过后 MnO 、 Mn_3O_4 的比例明显增高,研究^[9]表明 MnO 、 Mn_2O_3 对过硫酸盐的催

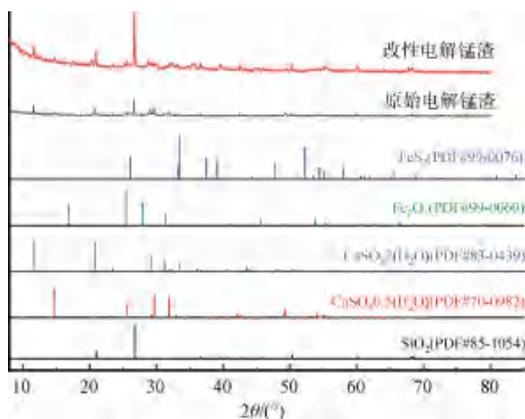


图2 原始电解锰渣和改性电解锰渣的 XRD 分析图谱

Fig.2 XRD Images of Raw and Modified Electrolytic Manganese Slag

化活性、稳定性均优于 MnO_2 ; 电解锰渣表面的铁元素化合物主要由 FeS 、 Fe_2O_3 和 FeS_2 转化成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 , 研究^[16]表明, 处于+2 或+3 价态的铁氧化物具有较高的催化活性, 十分利于反应体系中过硫酸盐的活化, 同时也与试验结果相符。

2.2 改性电解锰渣催化性能

2.2.1 改性电解锰渣投加量对去除率的影响

通过控制改性电解锰渣投加量来探究其对体系盐酸四环素去除率的影响, 去除效果如图 4 可知。没有投加改性电解锰渣的体系去除效果很差, 同时在一定的范围内, 随着投加剂量的升高, 体系对盐酸四环素的去除率也在提升。在改性电解锰渣用量为 0.02~0.20 g/L 时体系的去除效果都很好。但当投

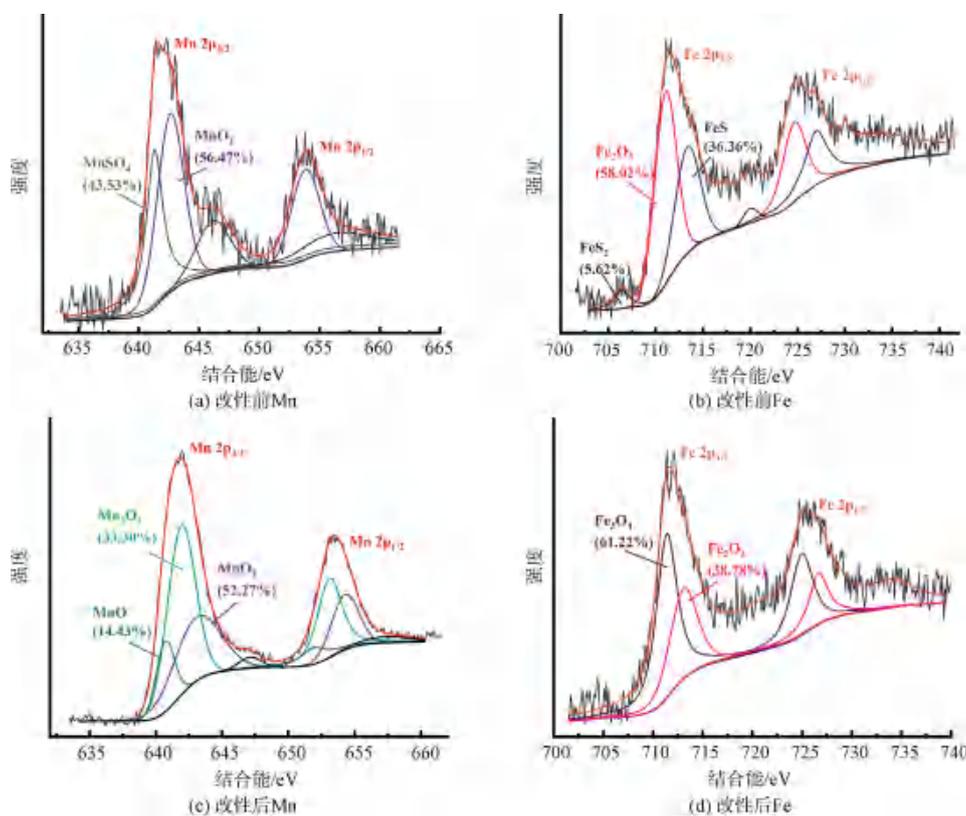


图3 改性前后材料表面的 Mn(a,c)、Fe(b,d) 高分辨 XPS 图谱

Fig.3 High-Resolution XPS Spectra of Mn(a,b) and Fe(c,d) on Surface of the Material before and after the Modification

加量超过 0.20 g/L 时, 去除率明显下降, 其原因可能是随着投加量的增加, 溶出的 $Fe(II)$ 离子和 $Mn(II/III)$ 离子会直接还原过硫酸根离子, 导致降解过程被抑制^[17]。

2.2.2 $Na_2S_2O_8$ 投加量对去除率的影响

通过控制 $Na_2S_2O_8$ 投加量来探究其对体系盐酸

四环素去除率的影响, 去除效果如图 5 所示。没有投加 $Na_2S_2O_8$ 的情况下, 仅靠吸附作用就能在 2 h 之内将体系中盐酸四环素去除超过 60%, 说明改性后的电解锰渣具有十分优异的吸附性能。 $Na_2S_2O_8$ 投加量在 0.5~3.0 g/L 时, 在 2 h 之内均可去除超过 88% 的盐酸四环素, 且随 $Na_2S_2O_8$ 投加量增大去

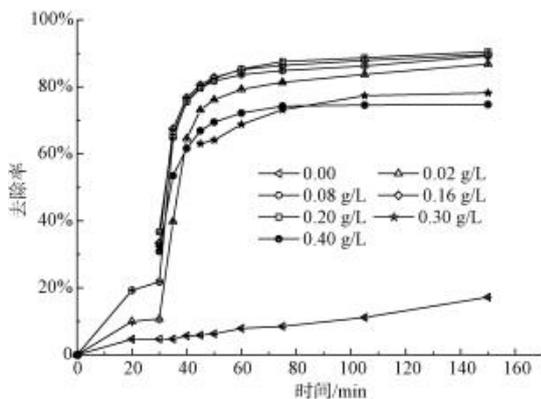
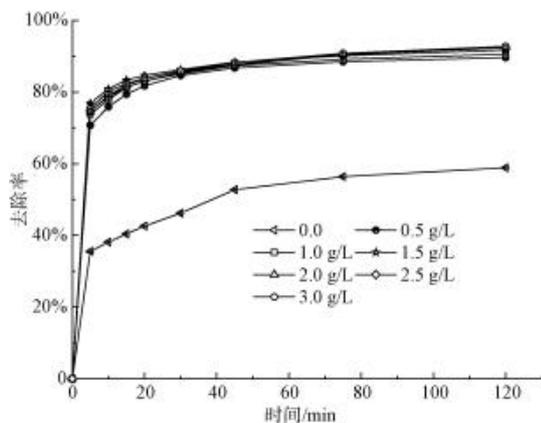


图4 改性电解锰渣投加量对去除率的影响

Fig. 4 Effect of Modified Electrolytic Manganese Slag Dosage on Removal Rate

图5 Na₂S₂O₈ 投加量对去除率的影响Fig. 5 Effect of Na₂S₂O₈ Dosage on Removal Rate

除率也随之增大,同时还发现在 Na₂S₂O₈ 投加量为 1.5 g/L 时去除率提升较为明显,后续追加 Na₂S₂O₈ 投加量对去除率的影响极小。

2.2.3 体系初始 pH 对去除率的影响

通过控制体系初始 pH 来探究其对体系盐酸四环素去除率的影响,去除效果如图 6 所示。在 pH 值为 2~11 时体系对盐酸四环素均有较好的去除效果,其中当体系初始 pH 值在 3.5 附近时效果最好,原因在于改性电解锰渣在这个范围中能溶解出适宜浓度的锰离子和铁离子。值得注意的是,在酸性条件下,去除率与材料的吸附性能呈一定程度的正相关;在碱性条件下,材料的吸附性能和最终催化降解性能之间没有必然联系。研究^[18]表明,在碱性条件下,超氧自由基会参与污染物降解,与酸性条件下的反应机理不同。

2.2.4 体系温度对去除率的影响

通过控制体系温度来探究其对体系盐酸四环素

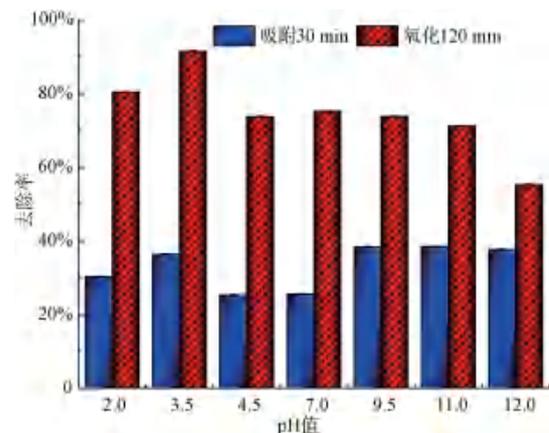


图6 体系初始 pH 值对去除率的影响

Fig. 6 Effect of Initial pH Value of the System on Removal Rate

去除率的影响,去除效果如图 7 所示。整体反应是随温度上升反应速度迅速增加的,同时也能看出在 50 °C 条件下,当体系最终达到平衡时,对盐酸四环素的去除率可达 96% 以上。

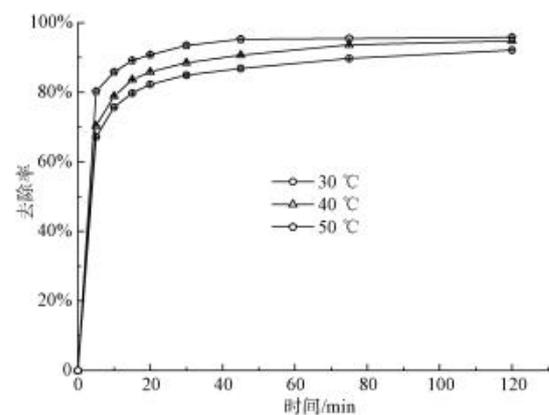


图7 体系温度对去除率的影响

Fig. 7 Effect of System Temperature on Removal Rate

2.2.5 体系共存离子对去除率的影响

通过控制体系中不同的共存离子来探究其对体系盐酸四环素去除率的影响,去除效果如图 8 所示。Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cu²⁺ 对体系的降解性能没有明显影响,只有较高浓度的 PO₄³⁻、Al³⁺ 会降低体系的降解性能。

2.2.6 反应体系的活性物种检测

通过控制体系中不同的自由基捕获剂来探究其对体系盐酸四环素去除率的影响。SO₄⁻· 是活化过硫酸盐体系中产生的最主要的自由基,而 MA 能够同时淬灭 SO₄⁻· 和 HO·,能够使二者先发生其他反应来终止体系中盐酸四环素的降解。HO· 是芬顿过程

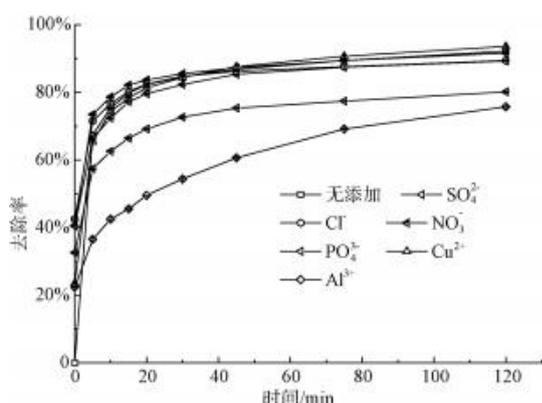


图 8 体系共存离子对去除率的影响

Fig. 8 Effect of System Co-existing Ions on Removal Rate

产生最强活性自由基,但在过硫酸盐体系中,也会因为环境中的氧气导致 HO·的产生,叔丁醇(TBA)作为 HO·的淬灭剂能够使其先发生其他反应终止体系中盐酸四环素的降解。故本试验通过在反应体系中引入一定浓度的 MA 或 TBA 来验证 SO₄⁻·和 HO·在降解盐酸四环过程中的占比。

去除效果如图 9 所示,添加一定量的 MA、TBA 都会对去除效果产生一定影响。可以认为,在改性电解锰渣活化 Na₂S₂O₈ 的体系(酸性条件)中 SO₄⁻·参与了污染物的降解。同时有文献^[18]指出,在碱性条件下,过渡金属活化过硫酸盐体系中会产生超氧自由基作用于有机物。

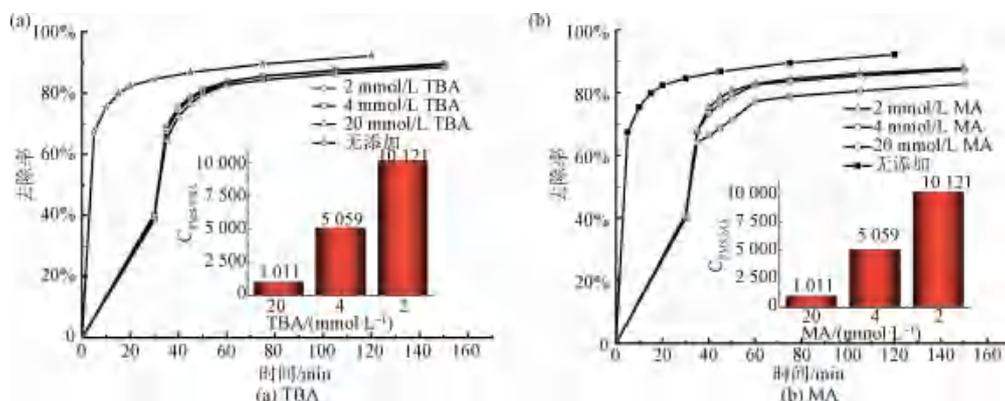


图 9 活性物种检测试验

Fig. 9 Active Species Detection Test

2.3 改性电解锰渣降解盐酸四环素机理

由图 10 和表 1 可知,在经过降解反应后 Mn、Fe 的化合物与反应前相比,二者较高价态的化合物 Mn₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃ 含量占比均有上升,其他较低价态的化合物则有不同程度的消耗,说明在反应体

系中不同价态的锰、铁均参与了 SO₄⁻·的产生,如式(3)~式(5)。

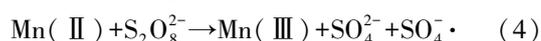


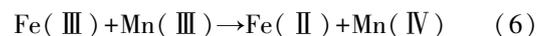
表 1 反应前后 Fe、Mn 不同化合物的峰的占比

Tab. 1 Proportion of Different Compounds of Fe and Mn before and after the Reaction

项目	Mn 峰的面积	Mn 峰的面积	Mn 峰的面积	Fe 峰的面积	Fe 峰的面积
	(MnO)	(Mn ₂ O ₃)	(MnO ₂)	(Fe ₂ O ₃)	(Fe ₃ O ₄)
反应前	14.43%	33.30%	53.27%	38.78%	61.22%
反应后	0.00	35.46%	64.53%	41.54%	52.46%

研究^[19]表明,锰铁双金属催化剂在过硫酸盐体系中 Mn 和 Fe 之间有相互促进作用,表现在 Mn 能够作为电子供体参与 Fe(II)/Fe(III)的循环,从而提高复合催化剂的整体催化性能,Fe(III)/Fe(II)和 Mn(IV)/Mn(III)的氧化还原电位分别为 0.77 V 和 0.15 V,从理论上分析是可行的。在本次试验中,原本含量较高的 MnO₂ 在反应后比例进一步上

升,也可以认为发生了这种促进反应。具体过程如式(6)。



3 结论

(1)改性电解锰渣在体系中投加量为 0.02 ~ 0.20 g/L 时对盐酸四环素都具有较好的去除效果,

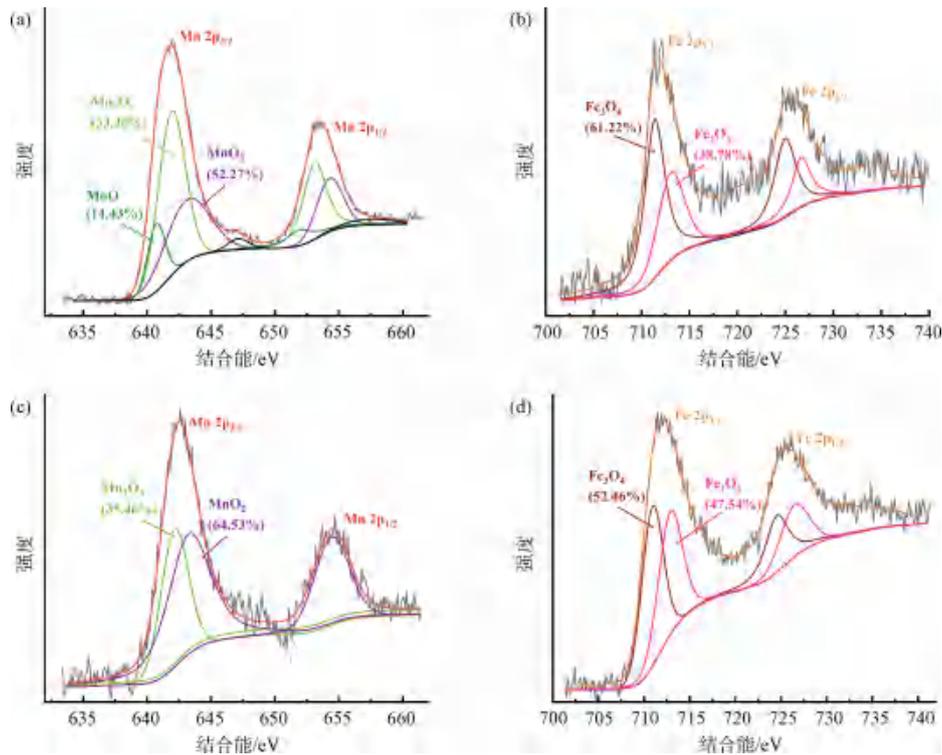


图 10 反应前后材料表面 Mn(a,c)、Fe(b,d) 高分辨 XPS 图谱

Fig. 10 High-Resolution XPS Spectra of Mn and Fe on Surface of the Material before and after the Reaction

而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的投加量在 0.5~3.0 g/L 时都具有较好的去除效果,同时呈一定程度的正相关。

(2) 反应体系对初始 pH 要求较宽泛, pH 值为 2~11 时均有较高的去除率,其中当体系温度为 50 °C、初始 pH 值处于 3.5 左右时去除效果最佳,可达 96% 以上。

(3) 在室温条件下,该体系能在 120 min 之内去除 90% 的盐酸四环素,同时出水色度低,固液分离简单,具有实际应用的价值。

参考文献

- [1] 张启萌. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AA}$ 协同活化过硫酸盐处理苯酚废水的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
ZHANG Q M. Degradation of phenol by $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AA}$ activated persulfate oxidation[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [2] 张杏艳, 陈中华, 邓海明, 等. 水环境中四环素类抗生素降解及去除研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 44-52.
ZHANG X Y, CHEN Z H, DENG H M, et al. A review on degradation and elimination of tetracycline antibiotics in water environment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(6): 44-52.
- [3] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主

要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308.

LI W M, BAO Y Y, ZHOU Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: Research progress[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(8): 2300-2308.

[4] 李晓洋. 多孔磁性壳聚糖微球类芬顿催化剂的制备及对四环素类抗生素的降解研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.

LI X Y. Preparation of porous magnetic chitosan microspheres as an efficient Fenton-like catalyst and its degradation to tetracycline antibiotics[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.

[5] 王艳, 张佳文, 范行军, 等. CuFe_2O_4 活化过一硫酸盐降解四环素[J]. 功能材料, 2020, 51(3): 3214-3220.

WANG Y, ZHANG J W, FAN X J, et al. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by peroxydisulfate activated with CuFe_2O_4 [J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(3): 3214-3220.

[6] 王云鹏, 马越. 养殖业抗生素的使用及其潜在危害[J]. 中国抗生素杂志, 2008(9): 519-523.

WANG Y P, MA Y. Potential public hazard of using antibiotics in livestock industry[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2008(9): 519-523.

[7] 赵也. 两种四环素类抗生素对三种纤毛虫的毒性效应研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2017.

(下转第 138 页)

- SUN Y, ZHANG F, HU H Y, et al. Statistical analysis of influent quality characteristics of municipal wastewater treatment plants in Shanghai, China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5168-5173.
- [4] 李思远. 合流制管网污水溢流污染特征及其控制技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
LI S Y. Research on the pollution property of combined sewer overflows and its control technology [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [5] 胡洪营, 赵文玉, 吴乾元. 工业废水污染治理途径与技术研究发展需求[J]. 环境科学研究, 2010, 23(7): 861-868.
HU H Y, ZHAO W Y, WU Q Y. Basic strategies and technology requirements for industrial wastewater pollution control [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(7): 861-868.
- [6] 韦启信, 郑兴灿. 影响污水生物脱氮能力的关键水质参数及空间分布特征研究[J]. 给水排水, 2013, 49(9): 127-131.
WEI Q X, ZHENG X C. Study on the key wastewater quality parameters influencing wastewater biological denitrification ability and their spatial distribution characteristics[J]. Water & Wastewater Engineering, 2013, 49(9): 127-131.
- [7] 郭泓利, 李鑫玮, 任钦毅, 等. 全国典型城市污水处理厂进水水质特征分析[J]. 给水排水, 2018, 54(6): 12-15.
GUO H L, LI X W, REN Q Y, et al. Analysis on characteristics of influent water quality of typical urban sewage treatment plants in China[J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 54(6): 12-15.
- (上接第 108 页)
- ZHAO Y. Study on toxicity effect of two tetracycline antibiotics for three ciliates [D]. Harbin: Harbin Normal University, 2017.
- [8] 周思敏, 王广智, 陈红芳, 等. 过硫酸盐非均相催化材料研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 20-25.
ZHOU S M, WANG G Z, CHEN H F, et al. Research progress on heterogeneous persulfate-based catalytic materials[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(10): 20-25.
- [9] 王一凡, 李小蝶, 侯美茹, 等. 锰基氧化物活化过硫酸盐降解水中有机污染物的研究进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(8): 1899-1908.
WANG Y F, LI X D, HOU M R, et al. Activation of persulfate with Mn-based oxides for degradation of organic pollutants in water: A review[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(8): 1899-1908.
- [10] LAN J R, SUN Y, GUN L, et al. Highly efficient removal of As(V) with modified electrolytic manganese residues (M-EMRs) as a novel adsorbent [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811: 151973. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151973.
- [11] LI M K, HUANG F L, HU L, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by a novel catalyst prepared directly from electrolytic manganese slag for degradation of recalcitrant organic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126085. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126085.
- [12] LAN J R, SUN Y, HUANG P, et al. Using electrolytic manganese residue to prepare novel nanocomposite catalysts for efficient degradation of azo dyes in Fenton-like processes [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126487. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126487.
- [13] 丁丽丹, 周家斌, 刘文博, 等. CuO/Bi₂O₃ 光催化耦合过一硫酸盐氧化降解盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 898-910.
DING L D, ZHOU J B, LIU W B, et al. Oxidative degradation of tetracycline hydrochloride by CuO/Bi₂O₃ photocatalysis coupling with peroxymonosulfate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 898-910.
- [14] 张霄, 张静, 闫春晖, 等. CuO@C 催化过二硫酸盐降解盐酸四环素研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 17-20, 26.
ZHANG X, ZHANG J, YAN C H, et al. Study on degradation of tetracycline hydrochloride by CuO@C catalyzed persulfate [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(4): 17-20, 26.
- [15] 张元龙, 魏琛, 盛贵尚. BiFeO₃ 可见光协同活化过硫酸盐降解四环素的研究[J]. 广州化学, 2020, 45(6): 30-35.
ZHANG Y L, WEI C, SHENG G S. Degradation of tetracycline by BiFeO₃ visible light activated persulfate [J]. Guangzhou Chemistry, 2020, 45(6): 30-35.
- [16] 张洛红, 熊鑫, 柴易达, 等. 铁及含铁化合物活化过硫酸盐的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 829-833.
ZHANG L H, XIONG X, CHAI Y D, et al. Research progress on persulfate activation by iron and iron-containing compounds [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 829-833.
- [17] 仙光, 李乾岗, 张光明, 等. Fe₂O₃-CeO₂/生物炭活化过硫酸盐处理有机污染物[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 24-28.
XIAN G, LI Q G, ZHANG G M, et al. Treatment organic pollutants by persulfate activated with Fe₂O₃-CeO₂/biochar [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 24-28.
- [18] XU X M, LIU D, CHEN W M, et al. Waste control by waste: Efficient removal of bisphenol A with steel slag, a novel activator of peroxydisulfate [J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(4): 1435-1440.
- [19] 王霖. 铁锰双金属催化剂活化过硫酸盐降解生物柴油污染的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
WANG Q. Degradation of biodiesel pollution by activation of persulfate with Fe-Mn bimetallic catalyst [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020.