

# 响应曲面法优化 $\text{Fe}^{2+}$ 活化 过硫酸盐降解喹啉工艺研究

赵玉珏, 刘芝宏, 周爱娟, 汪素芳, 赵博玮, 岳秀萍\*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**将  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐(PS)体系应用于喹啉的去除,并取得较高降解率。研究了过硫酸盐投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、初始 pH 对 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  体系中喹啉降解的影响。以喹啉降解率为指标,结合响应面法(RSM)中的 Box-Behnken 方法进行单因素实验,建立了二次多项式模型,进一步得到喹啉降解的最佳反应条件。结果表明,最佳反应条件为:PS/喹啉摩尔比为 9.8、PS/ $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比为 1.90、初始 pH 为 3.49,此时理论喹啉降解率可达 93.7%。相应的验证实验结果与预测值基本一致,证明该模型可信。进一步分析喹啉废水处理前后的三维荧光光谱(3D-EEM)发现,喹啉降解产生腐殖酸类物质且出现荧光峰红移现象,推测反应过程中产生了含有羰基、羧基、羟基和胺基的中间物质。

**关键词:**喹啉;过硫酸盐;二价铁活化;响应面法

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0143-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.029

## Optimization of quinoline degradation in PS/ $\text{Fe}^{2+}$ system based on response surface methodology

ZHAO Yu-jue, LIU Zhi-hong, ZHOU Ai-juan, WANG Su-fang, ZHAO Bo-wei, YUE Xiu-ping\*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:**  $\text{Fe}^{2+}$  activated persulfate (PS) system is used to remove quinoline and a high degradation rate is achieved. Effects of PS dosage,  $\text{Fe}^{2+}$  dosage and initial pH on the degradation of quinoline in PS/ $\text{Fe}^{2+}$  system are studied. Taking the degradation rate of quinoline as an index, a single factor experiment with 3 factors and 3 levels is designed and carried out combining with Box-Behnken principle in response surface methodology (RSM), and a quadratic polynomial model is established to further obtain the optimal reaction conditions for quinoline degradation. The optimal reaction conditions are found as follows: the molar ratios of PS/quinoline and PS/ $\text{Fe}^{2+}$  are 9.8 and 1.90, respectively, and initial pH is 3.49, under which theoretical degradation efficiency of quinoline shall reach 93.7%. Meanwhile, corresponding verification experiment is conducted under the above reaction conditions, and results show high consistency with the predicted values, indicating the strong credibility of the model. It is found through further analysis on three-dimensional fluorescence spectrum (3D-EEM) of quinoline-containing wastewater before and after treatment that quinoline degrades to generate humic acids substances and the red shift of the fluorescence peak appears during degradation. It is speculated that intermediate substances consisted of carbonyl, carboxyl, hydroxyl, and amine groups may generate during the whole reaction.

**Key words:** quinoline; persulfate; ferrous activation; response surface methodology

喹啉属于含氮杂环化合物,广泛存在于焦化废水、煤化工废水和石油废水中<sup>[1-2]</sup>。喹啉不仅具有“三致”毒性,还易通过食物链传递积累,因此对喹啉的高效去除具有重要意义。目前喹啉常用的去除方法有物理法、生物法和化学法。物理法如吸附法存在吸附材料再生难度大、装置花费高等问题<sup>[3]</sup>;生物法处理耗时较长且对环境条件严格,实际废水成分的复杂性使喹啉较难实现完全降解<sup>[4]</sup>。而高级氧化技术由于具有去除效率高、过程可控和处理

周期短等优点,常用于喹啉的降解<sup>[5-6]</sup>。邹寒等<sup>[3]</sup>采用湿式过氧化氢催化氧化法降解 100 mg/L 的喹啉溶液,30 min 去除率可达 100%。陈傲蕾等<sup>[1]</sup>采用  $\text{O}_3/\text{UV}$  降解 50 mg/L 喹啉溶液,其 4 min 降解率可到 80%以上。上述研究主要通过产生羟基自由基实现喹啉去除,然而,由于其光能利用率低、成本较高且易造成二次污染等,难以实现大规模应用。近年来,利用硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )去除有机污染物因其高效环保备受关注<sup>[7-8]</sup>,然而,关于该方法降解

收稿日期:2020-03-08;修回日期:2020-11-07

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51608345);山西省科技攻关项目(201701D221230)

作者简介:赵玉珏(1995-),女,硕士研究生,研究方向为难降解污染物定向转化,zhaoyujue@163.com;岳秀萍(1963-),女,博士,教授,研究方向为水污染控制,yuexiuping1990@126.com。

含氮杂环类物质鲜有报道。

笔者采用  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐 (PS) 的高级氧化法降解喹啉,并以喹啉降解率为评价指标,采用单因素实验与响应曲面优化法探究 PS 投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、初始 pH 对喹啉降解的影响,建立了二次多项式预测模型并得到最佳工艺参数,同时采用三维荧光光谱技术 (EEM) 比较喹啉废水处理前后有机组分的变化。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验方法

#### 1.1.1 单因素影响实验

实验设置了不同 PS 投加量 (PS/喹啉摩尔比分别为 2:1、4:1、6:1、8:1、10:1)、不同  $\text{Fe}^{2+}$  投加量 (PS/ $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1)、不同初始 pH (3、5、7、9、11),考察了各因素对  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PS 去除喹啉处理效果的影响。

取 200 mL 喹啉溶液 (250 mg/L) 置于 250 mL 锥形瓶中,用 1 mol/L 稀硫酸和 NaOH 溶液调节 pH,于恒温震荡水浴器中保持温度为 45℃,转速为 150 r/min,依次向锥形瓶中加入定量的  $\text{FeSO}_4$ 、PS,启动并计时。反应 50 min,水样经 0.45  $\mu\text{m}$  过滤后加入 1 mL 甲醇淬灭,用高效液相色谱仪测定并计算喹啉降解率。每组实验设置 3 个平行。

#### 1.1.2 响应面优化实验

基于单因素实验,选取 PS 投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、初始 pH 这 3 个自变量,使用 Design Expert 8.0 软件并根据 Box-Behnken 原理设计三因素三水平的实验方案,进而拟合得到该模型的二次多项式为:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

式中:Y 为响应值 (喹啉降解率); $X_i$  和  $X_j$  分别为自变量; $\beta_0$ 、 $\beta_i$ 、 $\beta_{ii}$ 、 $\beta_{ij}$  分别为常数项、一次项系数、二次项系数和交互项系数。其因素编码和水平范围如表 1 所示。

表 1 RSM 试验因素水平表

水平	因素		
	$X_1$ (PS/喹啉摩尔比)	$X_2$ (PS/ $\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比)	$X_3$ (初始 pH)
-1	2	1.0	3
0	6	2.5	5
1	10	4.0	7

### 1.2 分析方法

喹啉的浓度使用高效液相色谱仪 (Agilent

Technologies 1260 Infinity II) 进行分析,色谱柱为 Poroshell 120 EC-C18 (46 mm×150 mm, 4  $\mu\text{m}$ ),流动相为甲醇和水的混合溶液 (体积比为 6:4),流速为 1 mL/min,进样体积为 5  $\mu\text{L}$ ,柱温为 25℃,检测波长为 227 nm。喹啉去除率计算式为:

$$\eta = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

三维荧光激发-发射光谱 (3D-EEMs) 的测定采用荧光分光光度计 (SHIMADZU RF6000, 日本),激发光  $E_x$  为 200~450 nm,发射光  $E_m$  为 280~550 nm,狭缝宽度为 5 nm,扫描速度为 2 000 nm/min,光谱数据采用 Origin 8.0 软件进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS 投加量对喹啉降解的影响

PS 投加量对喹啉降解效率的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出,当 PS/喹啉摩尔比由 2:1 增至 10:1,反应 50 min 后,喹啉降解率由 12.1% 增至 63.4%。表明 PS 投加量是影响喹啉降解效率的关键因素,在此范围内,增大 PS 投加量可以促进喹啉降解。这是因为  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PS 生成大量  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{OH}^{\cdot}$  [见式 (3)、式 (4)]<sup>[9]</sup>,增大 PS 投加量后生成更多的自由基,增加与喹啉的接触概率,加快反应进行,从而加速了喹啉的降解。综合考虑 PS 投加量与喹啉降解率,Box-Behnken 设计 PS/喹啉摩尔比为 2~10。

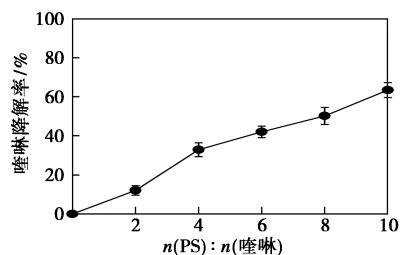
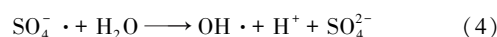
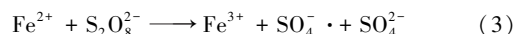


图 1 PS 投加量对喹啉降解的影响

### 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 投加量对喹啉降解的影响

$\text{Fe}^{2+}$  投加量对喹啉降解效率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, $\text{Fe}^{2+}$  投加量也是影响喹啉降解率的关键因素。随 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比由 1:1 增大至 3:1,喹啉降解率逐渐增大,在 3:1 时达到最大 (98.1%);继续增大 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比至 4:1 时喹啉降解率降低,说明过量  $\text{Fe}^{2+}$  会抑制喹啉的降解。这是因为在一定范围内增大  $\text{Fe}^{2+}$  浓度,PS 被活化产生更多的硫酸根

自由基与喹啉反应,从而喹啉降解率随 Fe<sup>2+</sup>浓度升高而增大;当 Fe<sup>2+</sup>浓度增至临界值时,会与活性自由基反应[见式(5)、式(6)]而降低体系的氧化能力<sup>[10-11]</sup>,进而抑制喹啉降解。从 Fe<sup>2+</sup>投加量与喹啉降解率的关系以及优化参数的考虑,后续设计 PS/Fe<sup>2+</sup>摩尔比为 1~4。

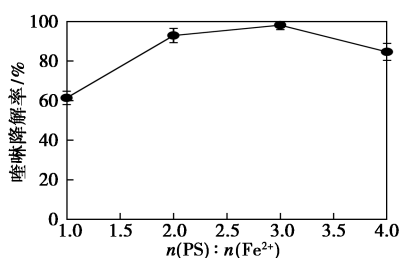
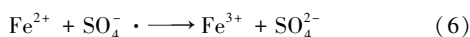
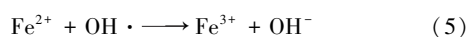


图2 Fe<sup>2+</sup>投加量对喹啉降解的影响

### 2.3 初始 pH 对喹啉降解的影响

初始 pH 对喹啉降解效率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,体系初始 pH 由 3 增大至 7 时,喹啉的 50 min 降解率逐渐降低;继续增大 pH 至 9 和 11 时,喹啉降解率骤降。这是因为 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·(E<sup>0</sup> ≈ 2.6 V) 与体系中的 OH<sup>-</sup> 反应生成氧化还原电位更低的 OH·(1.8~2.7 V)[见式(7)]<sup>[12-14]</sup>,系统的氧化能力降低,进而导致喹啉降解率降低。而且,pH 大于 4 时,Fe<sup>2+</sup>被氧化成为 Fe<sup>3+</sup>后,进一步水解生成铁的多种氢氧化物<sup>[15-16]</sup>,进而导致游离 Fe<sup>2+</sup>浓度减小,SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·的浓度随之降低,最终导致喹啉降解率降低。从初始 pH 与喹啉降解率以及优化参数考虑,后续设计选择初始 pH 范围为 3~7。

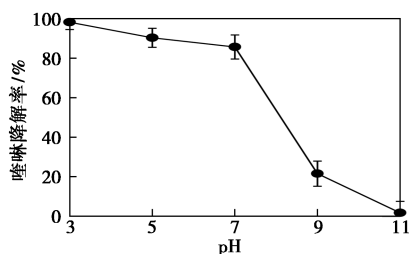
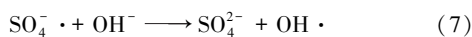


图3 初始 pH 对喹啉降解的影响

### 2.4 模型建立与响应面分析

实验设计及结果如表 2 所示。对实验结果进行模型方差分析和显著性检验,结果如表 3 所示。喹啉降解率随各影响因素变化的响应面和等高线如图 4 所示。

表 2 RSM 试验设计及结果

序号	编码			实际值			喹啉降解率/%	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	实验值	预测值
1	-1	-1	0	2	1.0	5	8.9	7.33
2	1	-1	0	10	1.0	5	83.6	84.17
3	-1	1	0	2	4.0	5	8.1	7.53
4	1	1	0	10	4.0	5	55.3	56.88
5	-1	0	-1	2	2.5	3	24.3	26.20
6	1	0	-1	10	2.5	3	93.2	92.95
7	-1	0	1	2	2.5	7	24.1	24.35
8	1	0	1	10	2.5	7	85.7	83.80
9	0	-1	-1	6	1.0	3	54.9	54.58
10	0	1	-1	6	4.0	3	40.3	38.98
11	0	-1	1	6	1.0	7	45.7	47.03
12	0	1	1	6	4.0	7	35.2	35.53
13	0	0	0	6	2.5	5	63.7	63.43
14	0	0	0	6	2.5	5	64.0	63.43
15	0	0	0	6	2.5	5	62.6	63.43

表 3 方差分析及误差统计

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值 (Prob>F)	显著性
模型	9954.19	9	1106.02	311.09	<0.0001	高度显著
X <sub>1</sub>	7963.22	1	7963.22	2239.80	<0.0001	高度显著
X <sub>2</sub>	367.20	1	367.20	103.28	0.0002	显著
X <sub>3</sub>	60.50	1	60.50	17.02	0.0091	显著
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	189.06	1	189.06	53.18	0.0008	显著
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	13.32	1	13.32	3.75	0.1107	不显著
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	4.20	1	4.20	1.18	0.3266	不显著
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	125.46	1	125.46	32.29	0.0019	显著
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1281.40	1	1281.40	360.42	<0.0001	高度显著
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	2.24	1	2.24	0.63	0.4632	不显著
残差	17.78	5	17.78			
失拟项	16.69	3	5.56	10.24	0.0903	不显著
纯误差	1.09	2	0.54			
总和	9971.97	14				

注: R<sup>2</sup> = 0.998 2, R<sub>Adj</sub><sup>2</sup> = 0.995 0, C. V.% = 3.77%, 信噪比 = 55.617。

对表 2 的实验结果拟合后得到 PS 投加量(X<sub>1</sub>)、Fe<sup>2+</sup>投加量(X<sub>2</sub>)、初始 pH(X<sub>3</sub>)3 个因子与喹啉降解率(Y)之间的二次多项式方程为:

$$Y = 63.43 + 31.55X_1 - 6.78X_2 - 2.75X_3 - 1.82X_1X_3 + 1.03X_2X_3 - 5.83X_1^2 - 18.63X_2^2 - 0.78X_3^2 \quad (8)$$

由表 3 中可以看出,该模型的  $P$  值 ( $Prob>F$ ) 小于 0.000 1,为高度显著,失拟项的  $P$  值为 0.090 3,为不显著 ( $P>0.05$ ),说明该模型拟合良好<sup>[17]</sup>。校正决定系数  $R^2_{Adj}$  值为 0.995 0,表明该模型可信。变异系数  $C.V.\%$  为 3.77%,小于 10%,说明模型稳定性较高。信噪比为 55.617,远大于 4,说明模型建立合理可信。相关系数  $R^2$  反映模型的回归程度, $R^2$  值越接近 1,模型相关性越好<sup>[18]</sup>。该模型  $R^2$  值为 0.998 2,说明该模型拟合良好,可以对不同 PS 投加量、 $Fe^{2+}$  投加量、初始 pH 下的喹啉降解率进行比较准确的预测。由表 3 还可知, $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  对  $Y$  的影响差异显著,交互项  $X_1X_2$  影响显著,而  $X_1X_3$  和  $X_2X_3$  之间的交互作用影响均不显著。

在式(8)的回归方程中,负二次项系数说明抛物线开口向下,通过分析极大值点取得最优值<sup>[19]</sup>。该二次多项式方程中二次项系数为负,表明该方程可取得最大值,即可根据该方程求得最大喹啉降解率。此外,根据一次项、二次项系数值的大小可知,影响喹啉降解率的显著性顺序为 PS 投加量  $> Fe^{2+}$  投加量  $>$  初始 pH。

初始 pH 为 5(0 水平)时,PS 投加量和  $Fe^{2+}$  投加量的交互作用对喹啉降解率影响的响应曲面图及等高线图如图 4 所示。由图 4 可知,喹啉降解率随 PS/喹啉摩尔比的增大而增大,而在一定范围内,

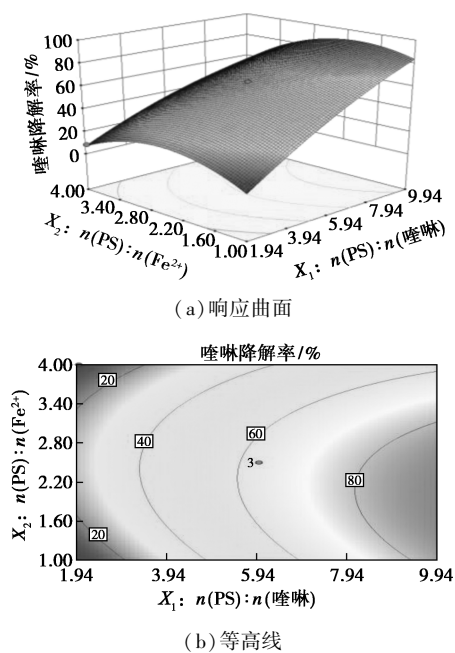


图 4 PS 投加量、 $Fe^{2+}$  投加量对喹啉降解率影响的响应曲面及等高线

喹啉降解率随着 PS/ $Fe^{2+}$  摩尔比的增大而呈现增大趋势,继续增大 PS/ $Fe^{2+}$  摩尔比,喹啉降解率减小,表明一定范围内增加  $Fe^{2+}$  浓度促进喹啉降解,而过量的  $Fe^{2+}$  则会抑制喹啉降解。此外 PS 投加量的曲面相对较陡,说明 PS 投加量对喹啉降解的影响更显著,这与二次多项式模型一致。这是因为增大过硫酸盐投加量,活性自由基产量越大,进而活性自由基与喹啉接触概率越大,从而增加喹啉降解率。而在一定范围内增大  $Fe^{2+}$  浓度,提高了过硫酸盐的分解效率,进一步增大了体系内活性自由基的浓度,而引起喹啉去除率增大;进一步增大  $Fe^{2+}$  浓度至超过临界值时, $Fe^{2+}$  与体系中的活性自由基反应,降低体系内自由基浓度,从而降低喹啉降解率。

PS 投加量和初始 pH、 $Fe^{2+}$  投加量和初始 pH 分别对喹啉降解率交互影响的响应曲面图和等高线图分别如图 5、图 6 所示。由图 5、图 6 中可知,交互作用不显著,PS 投加量、 $Fe^{2+}$  投加量、初始 pH 对喹啉降解的影响程度逐渐降低。这均与二次多项式模型分析结果一致。

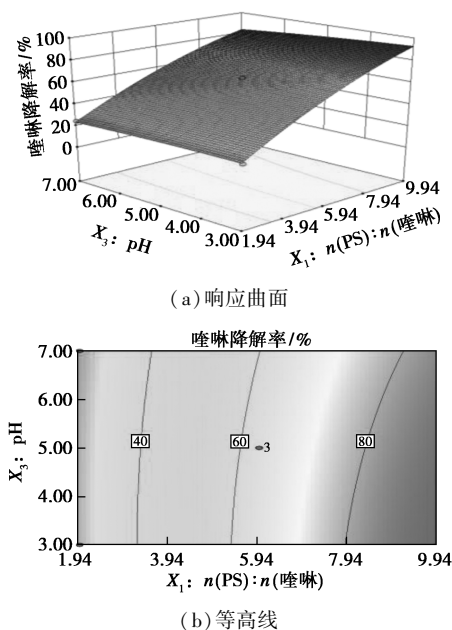
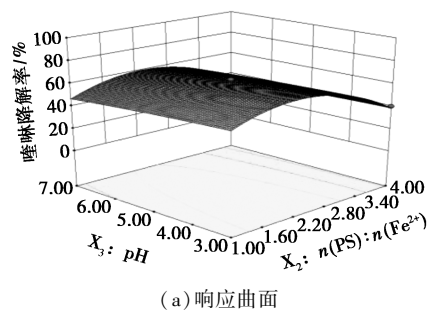


图 5 PS 投加量、初始 pH 对喹啉降解率影响的响应曲面及等高线



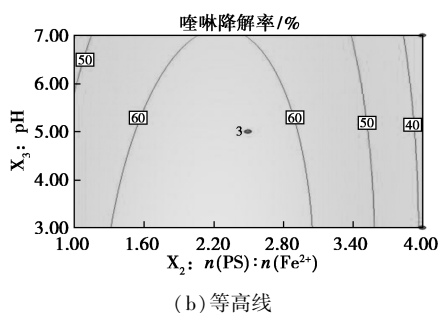


图6  $\text{Fe}^{2+}$  投加量、初始 pH 对喹啉降解率影响的响应曲面及等高线

## 2.5 模型验证

在设定的实验范围内,利用该二次多项式模型可预测出使喹啉降解率最大时的最优参数:PS/喹啉摩尔比为 9.8、PS/ $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比为 1.90、初始 pH 为 3.49 时,相应理论喹啉降解率为 93.7%。用该最优参数进行 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  降解喹啉的平行实验,喹啉降解率分别为 94.5%、93.9%、95.2%,结果与预测响应值基本一致,证明该模型真实可信。

## 2.6 喹啉降解的三维荧光光谱分析

为进一步解释 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  对喹啉降解过程中组成及变化规律,运用三维荧光光谱(EEM)技术对最佳工艺条件下的反应过程进行解析。EEM 光谱是一种通过不同激发波长和发射波长时的荧光强度信息获取水样中有机物的荧光信号的方法。喹啉分子中含有的  $\pi$ - $\pi$  共轭双键能发出较强的荧光,因此用 EEM 光谱能有效定量分析喹啉降解时物质的变化规律。研究表明<sup>[20-21]</sup>,EEM 峰与腐殖质、酪氨酸、色氨酸以及酚类有机化合物相关。

最佳工艺条件下实验原水和出水的三维荧光光谱图如图 7 所示。由图 7 中可以看出,实验原水荧光主要出现在  $E_x/E_m = 375 \text{ nm}/500 \text{ nm}$ ,实验出水荧光主要出现在  $E_x/E_m = 390 \text{ nm}/520 \text{ nm}$ ,均为腐殖酸类物质的荧光响应区域且荧光强度增大,这是因为喹啉降解过程中腐殖酸类物质积累,表明喹啉未被完全矿化。此外还可观察到实验原水与出水荧光中心位置红移。研究表明,红移与荧光基团中的羰基、

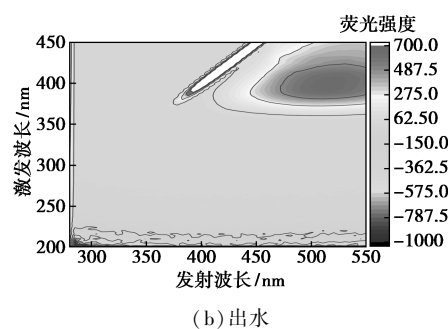


图7 喹啉废水进水与出水 EEM 谱图

羰基、羟基和胺基的增加有关<sup>[22-24]</sup>。因此推测喹啉降解产生了含有上述基团的中间产物,同时邹寒等<sup>[3]</sup>的研究证明,高级氧化法处理喹啉产生了 2(1H)-喹啉酮、5-羟基喹啉、8-羟基喹啉等中间产物,由此可证明该推测。

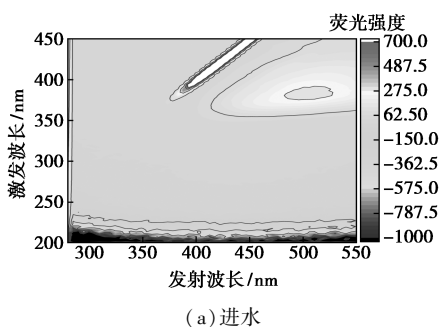
## 3 结论

以单因素实验为基础,采用 Design Expert 中的 Box-Behnken 实验原理设计三因素三水平响应面实验并建立二次多项式模型。通过显著性检验可知,该模型拟合良好、显著可靠,可以对不同 PS 投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、初始 pH 条件下 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  体系中喹啉降解率进行预测。通过方差分析及模型参数分析可知:影响喹啉降解率的显著性顺序为 PS 投加量 >  $\text{Fe}^{2+}$  投加量 > 初始 pH。并预测喹啉降解最佳条件:PS/喹啉摩尔比为 9.80、PS/ $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比为 1.90、初始 pH 为 3.49,此时,相应理论喹啉降解率可达 93.7%。验证实验证明该预测值与实验值基本相符。

EEM 结果发现喹啉降解过程产生了腐殖酸类物质,荧光峰强度增大且红移,由此推测在 PS/ $\text{Fe}^{2+}$  体系中喹啉降解产生了含有羰基、羧基、羟基和胺基等中间产物,喹啉未被完全矿化。

## 参考文献

- [1] 陈微蕾,常风民,汪翠萍,等.  $\text{O}_3/\text{UV}$  降解含氮杂环化合物喹啉[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3884-3890.
- [2] Rameshraj D, Srivastava V C, Kushwaha J P, et al. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181-182(none): 343-351.
- [3] 邹寒,王树涛,尤宏,等. 湿式过氧化氢催化氧化降解喹啉及其机理[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4400-4405.
- [4] Tuo B H, Yan J B, Fan B A, et al. Biodegradation characteristics and bioaugmentation potential of a novel quinoline-degrading strain of Bacillus sp. isolated from petroleum-contaminated soil[J]. Biore-source Technology, 2012, 107: 55-60.



(a) 进水

- [5] 边丽匣.含氮杂环化合物的电化学氧化与降解过程中废水的毒性变化[D].杭州:浙江工商大学,2014.
- [6] 孙怡,于利亮,黄浩斌,等.高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J].化工学报,2017,68(5):1743-1756.
- [7] Shang W, Dong Z, Li M, *et al.* Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361:1333-1344.
- [8] 王丽娟,王莹,李晓宁,等.石墨相氮化碳活化过二硫酸盐降解亚甲基蓝的研究[J].工业水处理,2019,39(3):75-79.
- [9] Zhu J P, Lin Y L, Zhang T Y, *et al.* Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367:86-93.
- [10] Tang W Z, Huang C P. Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent[J]. Chemosphere, 1996, 33(8):1621-1635.
- [11] Wang X, Wang L, Li J, *et al.* Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122:41-46.
- [12] Liang C, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere, 2007, 66(1):106-113.
- [13] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ -in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2):513-886.
- [14] Xu M, Du H, Gu X, *et al.* Generation and intensity of active oxygen species in thermally activated persulfate systems for the degradation of trichloroethylene[J]. RSC Advances, 2014, 4(76):40511-40517.
- [15] Stefánsson A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 C[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17):6117-6123.
- [16] 刘小佳,张晓威,武壮壮,等.  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐对亚甲基蓝废水的降解研究[J]. 现代化工, 2018, 38(11):98-102, 104.
- [17] 曹一明,刘永姜,许向川,等.基于响应曲面的低碳制造铣削工艺参数优化[J].科学技术与工程,2019,(15):19(15):118-124.
- [18] 邢奕,王志强,洪晨,等.基于RSM模型对污泥联合调理的参数优化[J].中国环境科学,2014,34(11):2866-2873.
- [19] 廖素凤,陈剑雄,黄志伟,等.响应曲面分析法优化葡萄籽原花青素提取工艺的研究[J].热带作物学报,2011,32(3):554-559.
- [20] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24):5701-5710.
- [21] 张昊楠,唐海,李强,等.  $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$  体系去除印染生化尾水溶解性有机污染物[J].中国环境科学,2019,39(7):2854-2863.
- [22] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4):325-346.
- [23] 何磊,王志伟,吴志超,等.MBR工艺中溶解性有机物的分子量和EEM解析[J].环境工程学报,2011,(3):563-569.
- [24] Świątlik J, Sikorska E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone[J]. Water Research, 2004, 38(17):3791-3799. ■
- [3] Zhou C, Wang Y, Chen J, *et al.* Electrochemical degradation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ce-PbO<sub>2</sub> anode: Kinetics, mechanism, toxicity and energy consumption[J]. Science of The Total Environment, 2019, 688:75-82.
- [4] Yao Y, Ren B, Yang Y, *et al.* Preparation and electrochemical treatment application of Ce-PbO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite electrode in the degradation of acridine orange by electrochemical advanced oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361:141-151.
- [5] Dai Q, Shen H, Xia Y, *et al.* The application of a novel Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE-La-Ce-β-PbO<sub>2</sub> anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical oxidation system[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 104:9-16.
- [6] An H, Cui H, Zhang W, *et al.* Fabrication and electrochemical treatment application of a microstructured TiO<sub>2</sub>-NTs/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> anode in the degradation of CI Reactive Blue 194 (RB 194)[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209:86-93.
- [7] 赵宇,常成,陈磊,等.阳极氧化法可控制备二氧化钛纳米管阵列研究[J].化学工程师,2018,(6):18-21.
- [8] Sun T, Wang J, Liu Y, *et al.* A comprehensive study on nano-diamond doped β-PbO<sub>2</sub> electrode: Preparation, properties and electrocatalytic performance[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166: E473-E480.
- [9] Zhu K, Vinzant T B, Neale N R, *et al.* Removing structural disorder from oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2007, 7:3739-3746.
- [10] Ansari A, Nematollahi D. A comprehensive study on the electrocatalytic degradation, electrochemical behavior and degradation mechanism of malachite green using electrodeposited nanostructured β-PbO<sub>2</sub> electrodes[J]. Water Research, 2018, 144:462-473.
- [11] Chen S, Hu W, Hong J, *et al.* Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO<sub>2</sub>/graphite felt electrode[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 105:319-323.
- [12] Guo L, Jing Y, Chaplin B P. Development and characterization of ultrafiltration TiO<sub>2</sub> Magnéli phase reactive electrochemical membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50:1428-1436.
- [13] Cho K, Qu Y, Kwon D, *et al.* Effects of anodic potential and chloride ion on overall reactivity in electrochemical reactors designed for solar-powered wastewater treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48:2377-2384.
- [14] Cao J, Zhao H, Cao F, *et al.* Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO<sub>2</sub> anodes[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54:2595-2602. ■

(上接第 142 页)