

# IrO<sub>2</sub> 电极电活化过二硫酸盐 高效降解盐酸四环素

李浩\*, 胡杰, 林铭希, 章乐

(宁波职业技术学院, 宁波市高性能石油树脂制备工程与技术重点实验室, 浙江 宁波 315800)

**摘要:**基于 IrO<sub>2</sub> 电极构建电活化过二硫酸盐(PDS)体系,实现对盐酸四环素(TCH)的高效降解。研究了电活化工艺参数和典型水体背景组分对 TCH 降解的影响,并明确了产生的主要活性物质。结果表明,电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup>、PDS 浓度为 5 mmol/L、搅拌速率为 400 r/min、TCH 初始质量浓度为 50 mg/L 时,电解 3 h 可实现 TCH 降解率 75.84%。Cl<sup>-</sup> 显著促进 TCH 降解,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等均有一定的抑制作用。自由基淬灭实验和动力学数据表明,硫酸根自由基(SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>)、羟基自由基(·OH)和单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)是体系产生的主要活性物质,尤其是 <sup>1</sup>O<sub>2</sub>,对 TCH 降解的贡献率为 64.03%。

**关键词:**电活化;过二硫酸盐;盐酸四环素;活性物质;IrO<sub>2</sub> 电极

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0194-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.032

## IrO<sub>2</sub> electrode electrochemically activated peroxydisulfate for efficient degradation of tetracycline hydrochloride

LI Hao\*, HU Jie, LIN Ming-xi, ZHANG Le

(Ningbo Key Laboratory of High Performance Petroleum Resin Preparation Engineering and Technology,  
Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China)

**Abstract:**Based on IrO<sub>2</sub> electrode, an electrochemically-activated peroxydisulfate (PDS) system is constructed to achieve efficient degradation of tetracycline hydrochloride (TCH). The investigation is conducted for the impacts of the process parameters of electrochemical activation and typical water background components on TCH degradation, along with the identification of dominant active species. Results demonstrate that TCH degradation efficiency reaches 75.84% within 3 h of electrolysis under the optimized conditions that current density is 30 mA·cm<sup>-2</sup>, PDS concentration is 5 mmol·L<sup>-1</sup>, agitation speed is 400 r·min<sup>-1</sup>, and initial TCH concentration is 50 mg·L<sup>-1</sup>. Water matrices analysis reveals that Cl<sup>-</sup> substantially promotes the degradation of TCH, while SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> exhibit a certain inhibitory effect. Radical quenching experiments and kinetic study identify that sulfate radical (SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>), hydroxyl radical (·OH), and singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) are the main active species generated in the system, in particular, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> contributes dominantly (64.03%) to the degradation of TCH.

**Key words:** electrochemical activation; peroxydisulfate; tetracycline hydrochloride; active species; IrO<sub>2</sub> electrode

抗生素已被纳入重点管控的 14 种新污染物之一,其中四环素作为使用最广泛的一类广谱抗生素,由于无法被人和动物完全代谢,进入水体或土壤等会破坏环境生物多样性和安全性,其在生态环境中的长期积累将会对生态系统和人类健康造成严重威胁<sup>[1]</sup>。四环素在环境中具有持久性强、生物毒性大、难以生化降解等特点,开发新型高效的四环素降解技术是缓解其对环境潜在危害的迫切需求<sup>[2]</sup>。

过硫酸盐高级氧化技术利用产生的强氧化性硫酸根自由基(SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>)和其他活性物质,可以实现对难降解有机污染物的高效降解,具有适用 pH 范围宽、氧化能力强、技术灵活等特点。该技术的关键是高效活化过硫酸盐,促进体系中活性物质的产

生<sup>[3-4]</sup>。目前,常用的过硫酸盐活化方法包括热、超声、紫外线、过渡金属、碳材料和电化学等<sup>[5-7]</sup>。其中电化学活化方法利用电能活化过硫酸盐,产生强氧化性活性物质,协同利用过硫酸盐氧化和电化学氧化的作用,有效提升污染物降解效能,该方法反应条件温和、操作简单、可控性强,是一种绿色、高效的过硫酸盐活化技术<sup>[8]</sup>。

电活化过硫酸盐主要包括阴极电活化和阳极电活化两种。阴极电活化过硫酸盐通过电子传递使过硫酸盐在阴极被还原产生 SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>,并进一步转化为其他形式的活性物质<sup>[9]</sup>。阳极电活化过硫酸盐通过将阳极表面吸附态的过硫酸盐转化为一种特殊的具有高反应活性的过渡态结构,并通过非自由基氧

收稿日期:2024-07-18;修回日期:2025-03-10

基金项目:浙江省教育厅一般科研项目(Y202250253)

作者简介:李浩(1988-),男,博士,副教授,研究方向为高级氧化技术,通讯联系人,2016121@nbpt.edu.cn。

化的形式降解有机污染物<sup>[10]</sup>。然而对于不同的电活化体系,产生的主要活性物质不尽相同。

鉴于此,本研究以常见的 IrO<sub>2</sub> 形稳电极为阳极,构建单室电活化过二硫酸盐(PDS)体系实现对典型四环素类抗生素盐酸四环素(TCH)的高效降解。重点考察电流密度、PDS浓度、搅拌速率和TCH初始质量浓度等电活化工艺参数以及 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等典型水体背景组分对TCH降解效能的影响,并通过自由基淬灭实验明确电活化PDS体系产生的主要活性物质,建立活性物质的产生途径。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

实验试剂包括TCH、过硫酸钠、氯化钠、硫酸钠、磷酸钠、碳酸钠、无水乙醇、叔丁醇和L-组氨酸等,均为分析纯;所有水溶液均采用超纯水(电阻率>18 MΩ·cm)配制。实验仪器包括定制电解槽、MS-305D直流电源、IKA磁力搅拌器、岛津UV-2550紫外-可见分光光度计等。

### 1.2 电解反应流程

电解实验在体积为250 mL的单室电化学反应池中采用直流电源在恒电流条件下进行,批处理量为200 mL。以IrO<sub>2</sub>电极(20 mm×20 mm×2 mm)为阳极,相同尺寸的不锈钢板为阴极,构建电活化PDS体系,电极间距恒定为4 cm。电解过程通过磁力搅拌确保溶液混合均匀。

### 1.3 TCH浓度分析

TCH的浓度采用紫外分光光度法测定,以波长为357 nm紫外吸收峰的峰强度定量计算TCH浓度。用式(1)计算TCH降解率:

$$\text{TCH降解率} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$ 和 $C$ 分别为初始时刻和任意时刻的TCH质量浓度,mg/L。

TCH降解的拟一级动力学模型如式(2)所示:

$$\ln(C_0/C) = k_{\text{obs}} t \quad (2)$$

式中: $k_{\text{obs}}$ 为拟一级动力学降解速率常数,h<sup>-1</sup>;  $t$ 为降解时间,h。

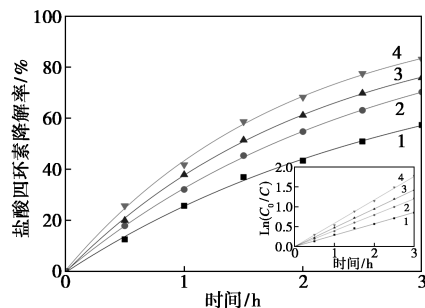
## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺参数优化

#### 2.1.1 电流密度

外加电流是电活化过硫酸盐的主要驱动力,电流密度对电活化PDS降解TCH效能的影响如图1

所示。当电流密度分别为10、20、30 mA/cm<sup>2</sup>和40 mA/cm<sup>2</sup>时,经过3 h电解,TCH的降解率分别为57.32%、70.25%、75.84%和83.12%。且由图1的插图可知,TCH的降解符合拟一级动力学模型,相应的 $k_{\text{obs}}$ 分别为0.286 6、0.400 2、0.475 4 h<sup>-1</sup>和0.587 7 h<sup>-1</sup>。由此可见,TCH的降解效率与电流密度正相关,且在该范围内, $k_{\text{obs}}$ 与电流密度呈较好的线性关系: $k_{\text{obs}} = 0.009 8I + 0.192 9$  ( $R^2 = 0.994 1$ )。增加电流密度可以促进阴极的电子转移,提升PDS活化效率,进而产生更多的活性物质,有效促进TCH降解。值得注意的是,任何情况下 $k_{\text{obs}}$ 增加的倍数均小于电流密度增加的倍数,说明随着电流密度增加也会促进产氧等副反应发生,进而降低电流效率<sup>[11]</sup>。因此,30 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度较为适宜,且可以通过改变电流密度实现对TCH降解速率的精准调控。

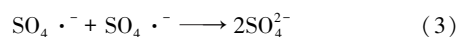


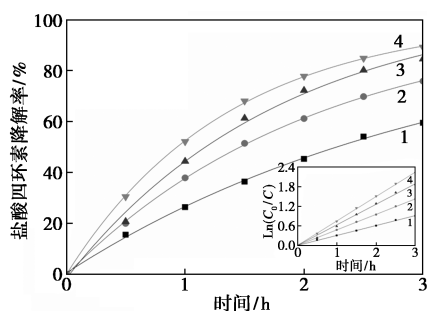
1—10 mA/cm<sup>2</sup>; 2—20 mA/cm<sup>2</sup>; 3—30 mA/cm<sup>2</sup>; 4—40 mA/cm<sup>2</sup>

图1 电流密度对TCH降解的影响

#### 2.1.2 PDS浓度

图2为PDS浓度对电活化PDS降解TCH效能的影响。当PDS浓度分别为3、5、7 mmol/L和10 mmol/L时,TCH的3 h降解率分别是59.48%、75.84%、84.54%和89.20%,且相应的 $k_{\text{obs}}$ 分别为0.304 6、0.475 4、0.630 1 h<sup>-1</sup>和0.748 7 h<sup>-1</sup>(图2插图)。PDS是体系产生SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>的主要来源,随着PDS浓度的增加将有助于产生更多的活性物质,从而促进TCH的降解。然而以3 mmol/L的PDS为基准,当PDS加入量分别为1.67、2.33倍和3.33倍时,降解速率分别仅提高1.56、2.07倍和2.46倍,降解速率增加的倍数与PDS浓度增加的倍数之间的差值不断扩大。这是因为过量的过硫酸盐会淬灭SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>[式(3)],减少活性物质的产生量,且产生的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可能造成二次污染<sup>[12]</sup>。因此,5 mmol/L的PDS浓度较为合适。



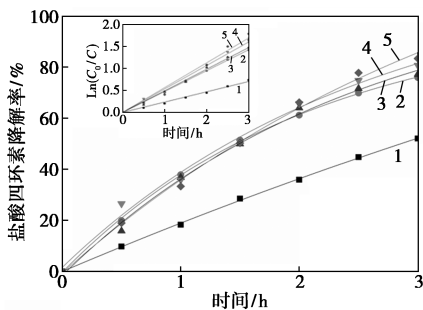


1—3 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—7 mmol/L; 4—10 mmol/L

图 2 PDS 浓度对 TCH 降解的影响

### 2.1.3 搅拌速率

图 3 为搅拌速率对电活化 PDS 降解 TCH 效能的影响。当搅拌速率分别为 200、400、600、800 r/min 和 1 000 r/min 时, TCH 的 3 h 降解率分别为 52.02%、75.84%、77.11%、80.65% 和 83.32%, 且相对应的  $k_{obs}$  分别是 0.234 3、0.475 4、0.491 9、0.534 4 h<sup>-1</sup> 和 0.564 8 h<sup>-1</sup> (图 3 插图)。当搅拌速率从 200 r/min 增加至 400 r/min 时, TCH 的降解率随着转速的提高显著增加, 此时 TCH 的降解速率增加了 102.90%。但进一步提高搅拌速率, 对 TCH 的降解影响不显著, 当搅拌速率增至 1 000 r/min 时, 相比于 400 r/min 的搅拌速率, TCH 的降解速率仅增加了 18.81%。搅拌速率主要影响污染物和活性物质的传质过程, 当搅拌速率过低时, 传质速率较慢, 电极表面积累的物质较少, 导致污染物降解效率较低, 而当搅拌速率增加至一定程度时, 其对传质的影响将不明显, 甚至过大的搅拌速率可能会导致电极表面的活性物质和污染物的量下降<sup>[13]</sup>。为此, 选择 400 r/min 的搅拌速率为最适条件。



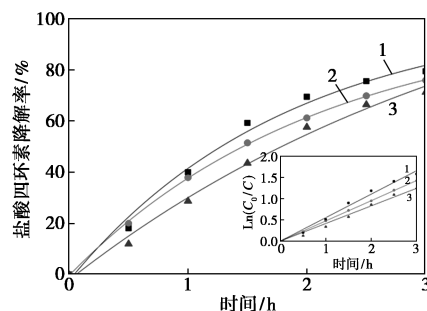
1—200 r/min; 2—400 r/min; 3—600 r/min; 4—800 r/min; 5—1 000 r/min

图 3 搅拌速率对 TCH 降解的影响

### 2.1.4 TCH 初始质量浓度

图 4 为 TCH 初始质量浓度对电活化 PDS 降解 TCH 效能的影响。当 TCH 的初始质量浓度分别是

40、50 mg/L 和 60 mg/L 时, TCH 的 3 h 降解率分别为 79.35%、75.84% 和 71.18%, 且相应的  $k_{obs}$  分别为 0.552 6、0.475 4 h<sup>-1</sup> 和 0.414 4 h<sup>-1</sup> (图 4 插图)。随着 TCH 初始质量浓度的升高, TCH 降解率略有下降, 且相应的降解速率同样呈下降趋势, 但是 TCH 去除的绝对值呈增加趋势, 从 31.74 mg/L 增加至 42.71 mg/L。降解过程中电流密度和 PDS 浓度是固定的, 使体系产生的活性物质的量也是一定的, 因此, 随着污染物浓度的升高, 降解速率将有所下降, 但从污染物去除的绝对量来看, 此时活性物质的利用率有所增加。此外, 在实验范围内,  $k_{obs}$  与 TCH 初始浓度同样呈线性关系:  $k_{obs} = -0.006 9C_{TCH} + 0.826 3$  ( $R^2 = 0.995 4$ )。



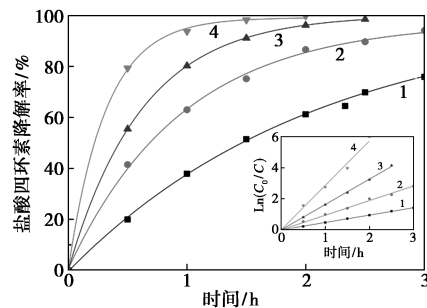
1—40 mg/L; 2—50 mg/L; 3—60 mg/L

图 4 TCH 初始质量浓度对 TCH 降解的影响

## 2.2 水体背景组分影响

### 2.2.1 Cl<sup>-</sup>

图 5 为 Cl<sup>-</sup> 对电活化 PDS 降解 TCH 效能的影响。当 Cl<sup>-</sup> 浓度分别为 0、1、3 mmol/L 和 5 mmol/L 时, TCH 的 3 h 降解率分别为 75.84%、94.00%、100% 和 100%, 且相应的  $k_{obs}$  分别为 0.475 4、0.943 2、1.634 3 h<sup>-1</sup> 和 2.865 7 h<sup>-1</sup> (图 5 插图)。显然, Cl<sup>-</sup> 能显著促进电活化 PDS 降解 TCH, 相比于未添加 Cl<sup>-</sup> 的情况, 添加 1、3 mmol/L 和 5 mmol/L 的 Cl<sup>-</sup> 时, TCH 的降解速率分别提高了 98.40%、243.77% 和



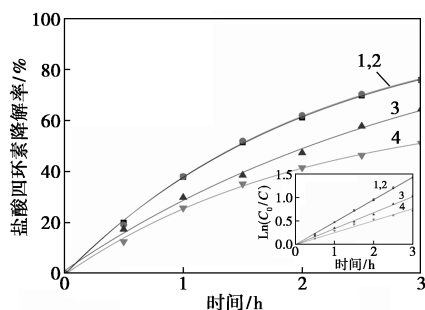
1—0 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—3 mmol/L; 4—5 mmol/L

图 5 Cl<sup>-</sup> 浓度对 TCH 降解的影响

502.80%。Cl<sup>-</sup>在电解过程中会被氧化成为 Cl<sub>2</sub> 或 ClO<sup>-</sup>, 进而增强体系的氧化能力<sup>[14-15]</sup>。值得注意的是, 在实验范围内, 降解速率与 Cl<sup>-</sup> 浓度也呈线性关系:  $k_{\text{obs}} = 0.4649C_{\text{Cl}^-} + 0.4335$  ( $R^2 = 0.9836$ )。因此, 可以通过控制 Cl<sup>-</sup> 添加量精确调控污染物的降解速率。

### 2.2.2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

图6为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对电活化PDS降解TCH效能的影响。当添加5 mmol/L的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>时, TCH的降解率几乎不受影响, 但当其浓度进一步增加至10 mmol/L和20 mmol/L时, TCH的3 h降解率分别下降至64.46%和51.01%, 且相应的 $k_{\text{obs}}$ 分别降为0.339 3 h<sup>-1</sup>和0.254 1 h<sup>-1</sup>(图6插图), 比未添加SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>时分别下降了28.63%和46.55%。目前尚无研究表明SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可以抑制羟基自由基(·OH)和SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>的产生, 且SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>难以被活化产生SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>, 但在电化学作用下SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>易被还原为SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。因此, 过量的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>会使电子转移过程受到抑制, 减少了活性物质的产生, 从而使TCH的降解效率降低<sup>[16]</sup>。因此, 对于电活化PDS工艺, 需严格控制体系中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量。



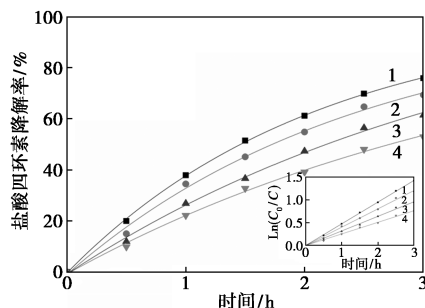
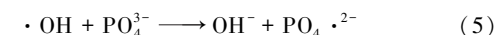
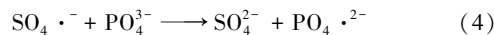
1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

图6 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度对TCH降解的影响

### 2.2.3 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

图7为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>对电活化PDS降解TCH效能的影响。当PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>浓度分别为0、5、10 mmol/L和20 mmol/L时, TCH的3 h降解率分别为75.84%、69.29%、61.37%和52.89%。显然, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>抑制了电活化PDS降解TCH的效率。由图7插图可知, 相应的 $k_{\text{obs}}$ 分别下降至0.475 4、0.401 5、0.319 6 h<sup>-1</sup>和0.254 1 h<sup>-1</sup>。相比于未添加PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的情况, 当PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>浓度分别为5、10 mmol/L和20 mmol/L时, TCH的降解速率分别下降了15.54%、32.77%和46.55%。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的抑制作用可以归结为, 带负电荷的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>的竞争性吸附作用致使电极表面的S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>浓度略有下降, 进而减少了体系中产生的活性物质的

量。此外, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>会与体系产生的SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>和·OH等反应生成氧化能力较弱的磷酸根自由基[式(4)、式(5)], 降低了体系活性物质的浓度, 从而抑制了TCH的降解<sup>[17]</sup>。

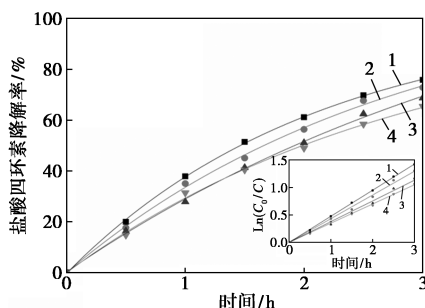
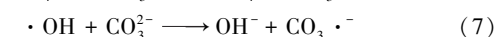
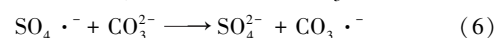


1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

图7 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>浓度对TCH降解的影响

### 2.2.4 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

图8为CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对电活化PDS降解TCH效能的影响。当CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度分别为0、5、10 mmol/L和20 mmol/L时, TCH的3 h降解率分别为75.84%、72.85%、68.77%和65.41%。显然, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>同样抑制了电活化PDS降解TCH的效能。由图8插图可知, 相应的 $k_{\text{obs}}$ 分别下降至0.475 4、0.431 8、0.377 4 h<sup>-1</sup>和0.349 8 h<sup>-1</sup>。相比于未添加CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的情况, 添加5、10 mmol/L和20 mmol/L的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>时, TCH的降解速率分别下降了9.17%、20.61%和26.42%。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>也可以淬灭SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>和·OH, 可与其反应生成低氧化活性的碳酸根自由基[式(6)、式(7)], 从而降低体系的氧化能力。因此, 也应注意控制CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度<sup>[18]</sup>。



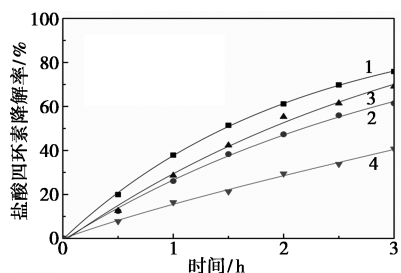
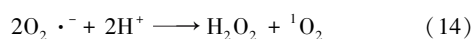
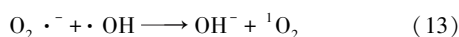
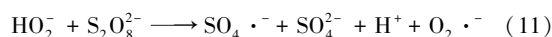
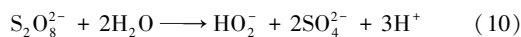
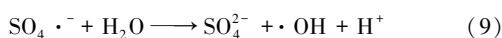
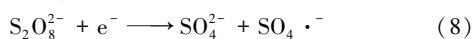
1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

图8 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度对TCH降解的影响

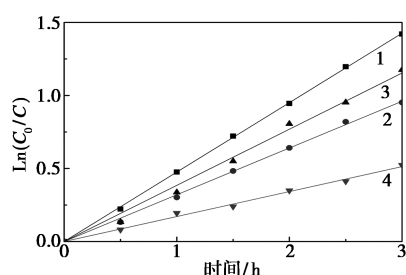
## 2.3 电活化机理

采用自由基淬灭实验研究电活化体系产生的活性物质。以甲醇为·OH和SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>的捕获剂、叔丁醇

为·OH 的捕获剂、L-组氨酸为单线态氧( $^1\text{O}_2$ )的捕获剂,添加不同浓度捕获剂对 TCH 降解效能的影响如图 9 所示。当加入 5 mol/L 甲醇时,TCH 的降解率下降至 61.42%(相应的  $k_{\text{obs}}$  为  $0.320\text{ h}^{-1}$ ),降解速率相比于未添加甲醇时下降了 32.67%,说明·OH 或  $\text{SO}_4\cdot^-$  参与了 TCH 的降解。当加入 2.5 mol/L 叔丁醇时,TCH 的降解率为 69.12%(相应的  $k_{\text{obs}}$  为  $0.384\text{ h}^{-1}$ ),降解速率相比于未添加叔丁醇时下降了 19.10%,介于未添加捕获剂和添加甲醇捕获剂之间,说明体系中同时存在·OH 和  $\text{SO}_4\cdot^-$ 。当添加 5 mmol/L 的 L-组氨酸时,TCH 的降解率显著下降,仅有 40.72%,且相应的  $k_{\text{obs}}$  仅为  $0.171\text{ h}^{-1}$ ,降解速率相比于未添加 L-组氨酸时下降了 64.03%,降解速率远小于添加甲醇捕获剂的情况,说明  $^1\text{O}_2$  是体系产生的主要活性物质。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  在阴极通过电还原作用可以产生  $\text{SO}_4\cdot^-$ ,进而与溶液中的水反应生成·OH,而  $^1\text{O}_2$  则主要是通过中间产物超氧自由基( $\text{O}_2\cdot^-$ )转化而来。体系主要活性物质的产生途径可用式(8)~(14)表示<sup>[19-21]</sup>。



(a) TCH 降解效率的变化



(b) 拟一级动力学拟合曲线

1—对照;2—5 mmol/L 甲醇;3—2.5 mmol/L 叔丁醇;  
4—5 mmol/L L-组氨酸

图 9 自由基捕获剂对 TCH 降解的影响

根据拟一级动力学降解速率常数分析以上活性物质降解 TCH 的相对贡献率,结果如表 1 所示。在电活化 PDS 过程中,·OH 对 TCH 降解的贡献率为 19.10%, $\text{SO}_4\cdot^-$  对 TCH 降解的贡献率为 13.57%, $^1\text{O}_2$  对 TCH 降解的贡献率为 64.03%,直接电子转移(DET)等其他氧化形式对 TCH 降解的贡献率为 3.30%。

表 1 电活化 PDS 降解 TCH 体系活性物质相对贡献度

降解程序	活性物质	TCH 降解 速率常数/ $\text{h}^{-1}$	贡献率/ %
$\text{IrO}_2 + \text{PDS}$	$\cdot\text{OH} + \text{SO}_4\cdot^- + ^1\text{O}_2 + \text{DET}$	0.4754	100
$\text{IrO}_2 + \text{PDS} + \text{甲醇}$	$^1\text{O}_2 + \text{DET}$	0.3201	
$\text{IrO}_2 + \text{PDS} + \text{叔丁醇}$	$\text{SO}_4\cdot^- + ^1\text{O}_2 + \text{DET}$	0.3846	
$\text{IrO}_2 + \text{PDS} + \text{组氨酸}$	$\cdot\text{OH} + \text{SO}_4\cdot^- + \text{DET}$	0.1710	
	$\cdot\text{OH}$	0.0908	19.10
	$\text{SO}_4\cdot^-$	0.0645	13.57
	$^1\text{O}_2$	0.3044	64.03
	DET	0.0157	3.30

### 3 结论

(1) 电流密度和 PDS 浓度是影响电活化 PDS 降解 TCH 最主要的因素,且 TCH 降解速率随电流密度和 PDS 浓度增加而增大。搅拌速率主要影响体系传质过程,当搅拌速率超过 400 r/min 时其对 TCH 的降解速率几乎没有影响。此外,TCH 降解速率随 TCH 初始质量浓度增加而下降。

(2)  $\text{Cl}^-$  可以显著提升电活化 PDS 降解 TCH 的速率, $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对 TCH 的降解有一定的抑制作用,而低浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  对 TCH 没有影响,但随着浓度提升也会抑制 TCH 降解。

(3) 电活化 PDS 降解 TCH 体系产生的主要活性物质有  $\text{SO}_4\cdot^-$ 、·OH 和  $^1\text{O}_2$ ,尤其以  $^1\text{O}_2$  为最主要的活性物质。

(4) 电活化过硫酸盐工艺操作简单、可控性强,可以实现对抗生素 TCH 的高效去除,未来的研究应致力于开发高催化活性、高稳定性的电极材料。

### 参考文献

- [1] Chang D, Mao Y, Qiu W, et al. The source and distribution of tetracycline antibiotics in China: A review [J]. *Toxics*, 2023, 11 (3): 214-231.
- [2] Amangelsin Y, Semenova Y, Dadar M, et al. The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies [J]. *Antibiotics*, 2023, 12 (3): 440-444.

- [3] Guo R, Xi B, Guo C, *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes; The new hope brought by nanocatalyst immobilization [J]. *Environmental Functional Materials*, 2022, 1: 67–91.
- [4] Brillas E, Oliver R. Development of persulfate-based advanced oxidation processes to remove synthetic azo dyes from aqueous matrices [J]. *Chemosphere*, 2024, 355: 141766.
- [5] 齐亚兵. 活化过硫酸盐高级氧化法降解抗生素的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6627–6643.
- [6] Wang B, Wang Y. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154906.
- [7] 孙金龙, 张宇, 刘福跃, 等. 基于碳基催化剂活化过二硫酸盐降解有机污染物的研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1653–1666.
- [8] Zhi D, Lin Y, Jiang L, *et al.* Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates; A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110125.
- [9] Zhao Q, Jiang H, Wang Z. Electrochemical-enhanced MoS<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peroxymonosulfate (E/MoS<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS) for degradation of sulfamerazine [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136198.
- [10] Song H, Yan L, Ma J, *et al.* Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode; Efficiency, mechanism and influencing factors [J]. *Water Research*, 2017, 116: 182–193.
- [11] Cai J, Zhou M, Du X, *et al.* Enhanced mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by electrochemical activation of persulfate on Blue-TiO<sub>2</sub> nanotubes anode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117560.
- [12] Chen Z, Yang L, Luo X, *et al.* Electrochemical degradation of doxycycline in a three-dimensional vermiculite/peroxymonosulfate electrode system; Mechanism, kinetics, and degradation pathway [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121402.
- [13] Wen D, Guo X, Li Q, *et al.* Enhanced electrokinetically-delivered persulfate and alternating electric field induced thermal effect activated persulfate in situ for remediation of phenanthrene contaminated clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127199.
- [14] Rao L, Yang Y, Chen L, *et al.* Highly efficient removal of organic pollutants via a green catalytic oxidation system based on sodium metaborate and peroxymonosulfate [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124687.
- [15] Ahmad A, Gu X, Li L, *et al.* Efficient degradation of trichloroethylene in water using persulfate activated by reduced graphene oxide-iron nanocomposite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 17876–17885.
- [16] Govindan K, Kim D G, Ko S O. Role of co-existing anions in non-radical and radical processes of carbocatalyzed persulfate activation for acetaminophen degradation [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, 8: 2940–2955.
- [17] Zhao D, Armutlulu A, Chen Q, *et al.* Enhanced ciprofloxacin degradation by electrochemical activation of persulfate using iron decorated carbon membrane cathode; Promoting direct single electron transfer to produce <sup>1</sup>O<sub>2</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135264.
- [18] Wang Q, Zhang A, Li P, *et al.* Degradation of aqueous atrazine using persulfate activated by electrochemical plasma coupling with microbubbles; Removal mechanisms and potential applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 124087.
- [19] Yan Y, Wei Z, Duan X, *et al.* Merits and limitations of radical vs. nonradical pathways in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2023, 57(33): 12153–12179.
- [20] Di J, Zhu M, Jamakanga R, *et al.* Electrochemical activation combined with advanced oxidation on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoarray electrode for decomposition of rhodamine B [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101386.
- [21] Liu Y, Zhao Y, Wang J. Activation of peroxydisulfate by a novel Cu<sup>0</sup>-Cu<sub>2</sub>O@CNTs composite for 2, 4-dichlorophenol degradation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 141883. ■
- (上接第 193 页)
- [5] 朱丽婷, 张运浩, 陈舒展, 等. K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 协同 TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2369–2376.
- [6] Sun S, Pang S Y, Jiang J, *et al.* The combination of ferrate(VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 11–19.
- [7] Gao Y Q, Zhang J, Li C, *et al.* Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125325.
- [8] 宋华, 王园园. 高铁酸钾在中性、酸性介质中的稳定性 [J]. *化学通报*, 2008, 71(9): 696–700.
- [9] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, *et al.* Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution; Kinetics, mineralization and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59–66.
- [10] 苑宝玲, 陈一萍, 郑雪琴, 等. 高铁-光催化氧化协同去除藻毒素的研究 [J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 106–108.
- [11] Shaban Y A, Fallata H M. Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO<sub>2</sub> (CTiO<sub>2</sub>) nanoparticles [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45: 2529–2547.
- [12] Li C, Li X Z, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 537–543.
- [13] Gao D X, Yang H T, Shu Z. The preparation of Ag@AgCl photocatalytic material based on the photocatalysis material CA<sup>(+)</sup> and degradation of tetracycline [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2023, 18: 2162509.
- [14] Yang B, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2194–2204. ■