

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2024.02.005

钢铁冶金废渣活化过硫酸盐降解丁基黄药

李美杭¹, 苗思雨², 张巍巍², 胡恩柱¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳大学 区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110044)

摘要: 以钢铁冶金废渣(钢渣、含钛高炉渣、提钒尾渣)活化过硫酸盐降解水中的丁基黄药. 分析了废渣种类与用量、过硫酸盐浓度、初始pH等因素对丁基黄药降解效能的影响, 采用双因素方差分析揭示了不同因素之间的交互特征. 结果表明丁基黄药的降解率随废渣用量和过硫酸盐浓度增加而增大. 在废渣用量1 g/L, 过硫酸盐浓度为0.5 mmol/L, 反应时间96 h时, 钢渣、含钛高炉渣、提钒尾渣活化过硫酸钠对丁基黄药的降解率分别可达96.47%, 97.70%和95.12%. 三种废渣活化效能分别在碱性、近中性和酸性条件下达到最优. 其中钢渣活化以非自由基(1O_2)和 $SO_4^{\cdot-}$, HO^{\cdot} 共同作用; 含钛高炉渣以 1O_2 为主, 伴随着 HO^{\cdot} 的产生; 提钒尾渣则仅以 1O_2 为主.

关键词: 过硫酸盐; 丁基黄药; 钢渣; 含钛高炉渣; 提钒尾渣

中图分类号: X 53 文献标志码: 文章编号: 1005-3026(2024)02-0187-06

Degradation of Butyl Xanthate Using Persulfate Activated with Iron and Steel Metallurgical Slag

LI Mei-hang¹, MIAO Si-yu², ZHANG Wei-wei², HU En-zhu¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation, Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China. Corresponding author: HU En-zhu, E-mail: huez@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Butyl xanthate in water was degraded by persulfate activated with iron and steel metallurgical slags, including steel slag, Ti-bearing blast-furnace slag and vanadium tailings. The effects of slag types and dosage, persulfate concentration and initial pH value on the degradation efficiency of butyl xanthate were analyzed. Two-way ANOVA was used to reveal the interaction characteristics between the factors. The results showed that the degradation rate of butyl xanthate increases with the increase of the slag dosage and persulfate concentration. Under the condition of 1 g/L slag, 0.5 mmol/L persulfate, reaction time of 96 h, the degradation rate of butyl xanthate reaches 96.47%, 97.70% and 95.12% with the application of steel slag, Ti-bearing blast-furnace slag and vanadium tailings, respectively. The optimal pH conditions for the above three slags are alkaline, near neutral and acid, respectively. The reactive constituents include non-free radical (1O_2), $SO_4^{\cdot-}$ and HO^{\cdot} with the activation of steel slag. The activation of Ti-bearing blast-furnace slag is dominated by both 1O_2 and HO^{\cdot} . Nevertheless, the dominant reactive constituent for the activation of vanadium tailings is 1O_2 .

Key words: persulfate; butylxanthate; steel slag; Ti-bearing blast furnace slag; vanadium tailings

随着经济的迅猛发展, 社会对矿产资源的需
求量愈发显著. 由矿产资源开发产生的选矿废水
无论是蓄积在尾矿坝还是排入天然水体, 都会对

周边生态环境产生一定危害^[1]. 特别是废水中残
留的选矿药剂, 如捕收剂、起泡剂、絮凝剂等, 它
们对环境的危害已逐渐引起人们的重视^[2]. 其中

收稿日期: 2022-10-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806400, 2018YFC1801200); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2007127); 中央高
校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225037).

作者简介: 李美杭(1997-), 女, 辽宁鞍山人, 东北大学硕士研究生; 胡恩柱(1985-), 男, 安徽淮南人, 东北大学特聘研究员, 博士生
导师.

黄药(烷基黄原酸)是使用最广泛的捕收剂。有研究显示有色行业选矿厂排出的选矿废水中黄药可达 5~40 mg/L^[3]。黄药进入自然水体用于灌溉时会破坏土壤结构;并且随着排入量增加,黄药对土壤微生物活性的抑制率也随之增大^[4]。我国地表水环境质量标准中的丁基黄原酸质量浓度限值为 0.005 mg/L^[5]。

目前针对选矿废水中残留有机药剂的处理技术主要有活性炭吸附法、自然曝晒法和化学氧化法等。活化过硫酸盐(persulfate,简称PS)氧化工艺是目前公认的效率较高的处理方法,其活化过程产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等自由基可以降解大部分有机污染物^[6]。该工艺常用的化学活化剂包括表面活性剂^[7]、碳基活化剂^[8]、铁/钴/铜基活化剂^[9-11]等,其中铁基活化剂在实际工程的应用较多。Jo等^[12]以氧化铁-氧化锰复合材料为活化剂,考察了不同pH值下活化PS降解四氯化碳的速率,发现在pH=9,反应时间24 h时降解率可达75%。Wang等^[13]的研究结果表明纳米零价铁对PS具有较高的催化活性,48 h后对2,2',4,4'-四溴联苯醚的降解率达到了64%。但是,这些铁基活化剂普遍存在成本昂贵、制备程序复杂、容易引发二次污染等问题^[14]。钢铁冶金废渣作为冶金工业的副产物,其多金属复合氧化物的化学组成使得其往往具有一定的催化活性^[15]。目前关于钢铁冶金废渣活化PS的高级氧化工艺鲜有研究,对不同种类废渣的活化效能差异及其工艺条件知之甚少。

本研究分析讨论钢铁冶金废渣(钢渣、含钛高炉渣、提钒尾渣)活化PS降解丁基黄药的效能,优化废渣用量、PS浓度和初始pH等工艺条件,通过自由基捕获实验和 $^1\text{O}_2$ 清除实验以分析该过程的自由基和非自由基途径催化机理,对于实现钢铁冶金废渣“以废治物”的资源化利用具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:丁基黄原酸钠(丁基黄药)购自铁岭选矿药剂有限公司。过硫酸钠、硝酸、甲醇、叔丁醇等,购自国药集团化学试剂有限公司;其中甲醇为色谱纯,其余均为分析纯。钢渣取自鞍山钢铁公司,含钛高炉渣和提钒尾渣取自承德建龙钢铁有限公司。3种钢铁冶金废渣在使用前破碎、研磨、过筛,先后用0.1 mol/L HNO_3 和去离子水洗涤,以去除灰分和其他杂质,烘干后备用。

仪器:紫外-可见分光光度计(752N,上海佑科仪器仪表有限公司),往复振荡器(HY-2,金坛市富华仪器有限公司),离心机(L420,湖南湘仪离心机有限公司),X射线衍射仪(XRD, Smart-Lab,日本理学株式会社),X射线荧光光谱仪(XRF, ZSX Primus II,日本理学株式会社)。

1.2 降解实验

钢铁冶金废渣活化PS降解丁基黄药实验在50 mL离心管中进行。将一定量的冶金废渣(1, 2, 5 g/L)加入到20 mL丁基黄药溶液中(10 mg/L, pH=4, 6, 8和10),加入一定浓度(0.5, 1, 5 mmol/L)的PS溶液,摇匀后将试样置于30 °C, 150 r/min的恒温振荡器中反应一段时间(6, 12, 24, 48, 96 h),反应结束后加入1 mL甲醇淬灭,离心后过0.45 μm 滤膜。采用紫外分光光度法测定滤液中丁基黄药浓度^[16]。每组同时做3个平行实验。

1.2 表征及分析方法

采用紫外-可见分光光度法测定丁基黄药浓度,检测波长为301 nm。

采用XRD对钢渣、含钛高炉渣和提钒尾渣进行物相分析;采用XRF分析钢渣、含钛高炉渣和提钒尾渣的化学成分。分别使用甲醇、叔丁醇和糠醇作为自由基淬灭剂测定反应体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$ 的产生量。

采用SPSS(IBM SPSS Statistics 26.0)进行双因素方差分析,揭示钢铁冶金废渣用量、反应时间、PS浓度、初始pH对丁基黄药降解率的影响,以及各因素与废渣种类之间的交互作用, $P<0.05$ 表示影响显著。

2 结果与讨论

2.1 钢铁冶金废渣表征

图1为3种钢铁冶金废渣的XRD谱图,可以看出钢渣含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Fe_3O_4 , Ca_2SiO_4 等物质;含钛高炉渣含有 SiO_2 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 等;提钒尾渣含有 Fe_2O_3 和 $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ 等。图谱均显示尖峰,表明结晶度较高。

通过XRF分析测得三种钢铁冶金废渣的化学成分如表1所示,可以看出钢渣中CaO含量最高,含钛高炉渣中 SiO_2 含量最高,提钒尾渣中 Fe_2O_3 含量最高。这些成分均与XRD图谱一致。

2.2 钢铁冶金废渣种类及用量对丁基黄药降解的影响

在冶金废渣加入量为1.0 g/L,过硫酸钠浓度为0.5 mmol/L,初始pH=8的条件下,不同体系下

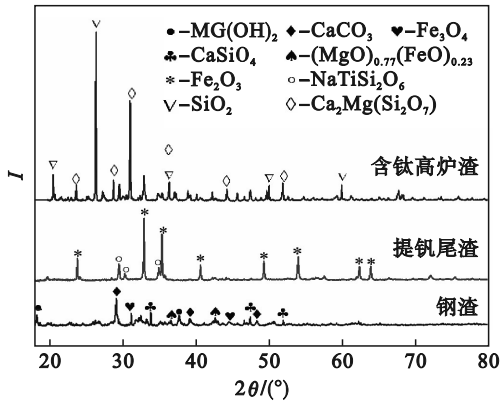


图 1 钢铁冶金废渣 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of iron and steel metallurgical slags

表 1 钢铁冶金废渣的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of iron and steel metallurgical slags (mass fraction) %

成分	钢渣	含钛高炉渣	提钒尾渣
CaO	41.45	21.85	1.40
Fe ₂ O ₃	18.29	2.95	54.45
SiO ₂	15.17	46.17	15.47
MgO	11.29	5.39	1.19
Al ₂ O ₃	9.95	12.65	2.06
TiO ₂	0.57	8.22	9.23

丁基黄药的降解率如图 2 所示. 由图 2a 可知, 只有钢渣存在时, 96 h 时丁基黄药降解率近乎为零, 说明钢渣对丁基黄药几乎没有任何吸附或降解作用; 而在钢渣活化 PS 体系中, 丁基黄药的降解率呈对数形式增长, 48 h 时丁基黄药降解率达到 74.34%, 96 h 时降解率高达 96.47%. 说明钢渣可以高效活化 PS, 促进丁基黄药降解.

由图 2b 可知, 含钛高炉渣对丁基黄药的吸附去除率在 96 h 时为 10.95%, 这可能是由于含钛高炉渣比表面积较大, 对丁基黄药的吸附能力较强. 在含钛高炉渣活化 PS 体系中, 丁基黄药 96 h 降解率为 97.70%. 仅有提钒尾渣存在时, 丁基黄药 96 h 降解率为 23.63% (图 2c), 表明提钒尾渣对丁基黄药的吸附能力最强. 在其作为活化剂的高级氧化体系中, 丁基黄药 96 h 降解率为 95.12%.

反应时间 24 h, PS 浓度为 0.5 mmol/L, 废渣投加量为 1 g/L 时, 提钒尾渣活化 PS 对丁基黄药的降解率最高, 达到 57.57%; 含钛高炉渣次之, 对丁基黄药的降解率为 53.08%; 钢渣最慢, 降解率为 49.38%. 双因素方差分析结果表明丁基黄药降解率随着不同种类废渣而产生显著差异 ($P < 0.05$), 而反应时间对丁基黄药的降解也具有显

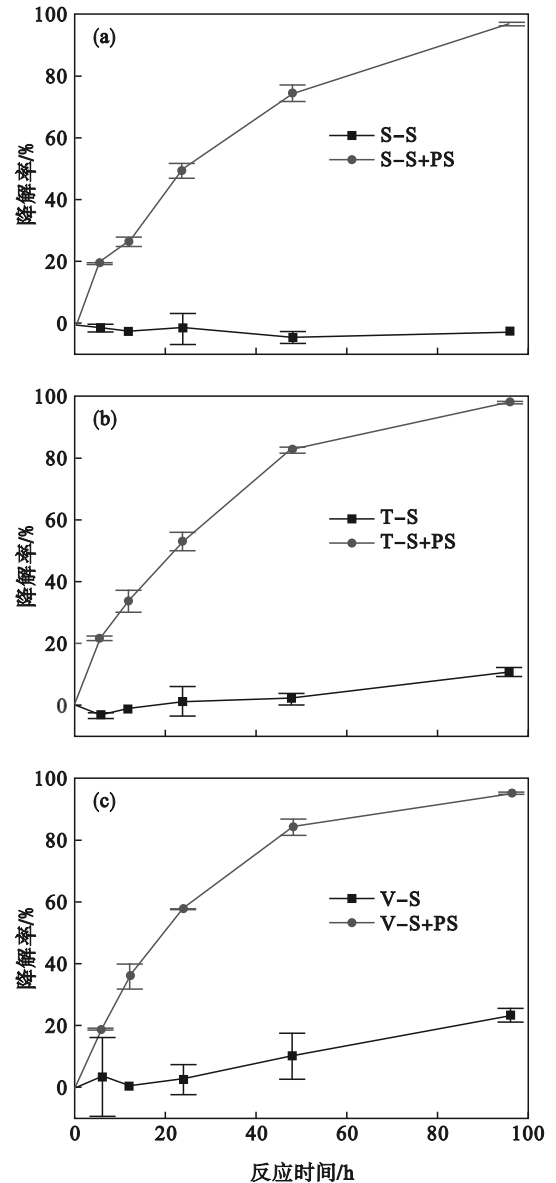


图 2 不同种类的钢铁冶金废渣对丁基黄药的吸附和催化降解效果

Fig. 2 Catalytic degradation and adsorption of butyl xanthate by different iron and steel metallurgical slags

(a)—S-S: 钢渣; (b)—T-S: 含钛高炉渣;
(c)—V-S: 提钒尾渣.

著影响 ($P < 0.05$), 同时两个因素之间的交互作用显著 ($P < 0.05$).

以降解时间 24 h 为基础, 分析冶金废渣用量对丁基黄药降解率的影响 (图 3). 当冶金废渣投加量由 1 g/L 增加至 2 g/L 时, 丁基黄药降解率虽有提升的趋势但是效果并不显著. 当废渣投加量升至 5 g/L 时, 钢渣、含钛高炉渣和提钒尾渣活化 PS 对丁基黄药的降解率分别增大了 19%, 13% 和 18%. 不同冶金废渣以及不同投加量分别对活化 PS 降解丁基黄药具有显著性差异 ($P < 0.05$), 但二者之间相互独立并无显著交互作用 ($P =$

0.257)。由此可见,丁基黄药的降解率随着冶金废渣用量增加而略有升高,这可能是因为随着冶金废渣用量增大,为活化 PS 提供更多的活性位点。

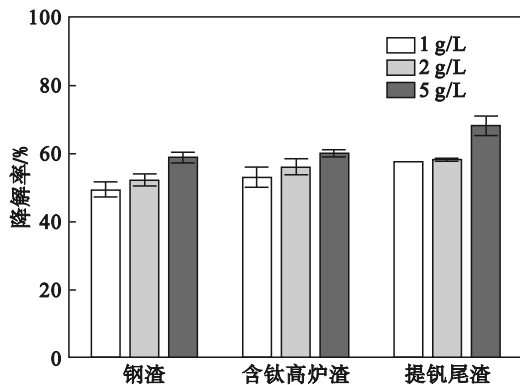


图3 钢铁冶金废渣用量对丁基黄药降解的影响

Fig. 3 Effect of iron and steel metallurgical slag dosage on butyl xanthate degradation efficiency

2.3 过硫酸盐浓度对丁基黄药降解的影响

在废渣用量 1 g/L, pH=8, 丁基黄药浓度为 10 mg/L 的条件下, PS 浓度对丁基黄药降解率的影响见图 4. 当 PS 浓度在 0.5~5 mmol/L 范围内, 丁基黄药降解率随其浓度升高而显著增大. 当 PS 浓度由 0.5 mmol/L 增大至 1 mmol/L 时, 丁基黄药降解率平均增加了 56%. 这是因为随着 PS 浓度增大, 冶金废渣的活性位点能充分与 PS 反应, 使体系内产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [17]. 然而, 当过硫酸钠浓度增大至 5 mmol/L 时, 丁基黄药降解率增加幅度减弱. 这是因为当 PS 浓度进一步增大时, 过量的 PS 会淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间也会相互反应, 如式(1)~(2)所示[18]. PS 浓度对丁基黄药的降解具有显著性影响 ($P < 0.05$), 并且它与废渣种类之间存在显著交互作用 ($P < 0.05$).



2.4 初始 pH 对丁基黄药降解的影响

在废渣用量 1 g/L, PS 浓度为 0.5 mmol/L, 丁基黄药浓度为 10 mg/L 的条件下, 溶液初始 pH 对丁基黄药降解率的影响如图 5 所示. 初始 pH 对丁基黄药降解率有着显著影响 ($P < 0.05$), 并且与冶金废渣种类之间存在显著交互作用 ($P < 0.05$).

随着 pH 增加, 钢渣活化 PS 降解丁基黄药的效能也逐渐升高, 这是因为钢渣中含有大量的 CaO (41.45%), 加入溶液中以后可以显著提高溶液 pH, 使得高级氧化体系呈现碱活化特征[19].

含钛高炉渣活化 PS 体系下丁基黄药的降解率随初始 pH 呈先升高后降低的趋势, 在 pH=6 时

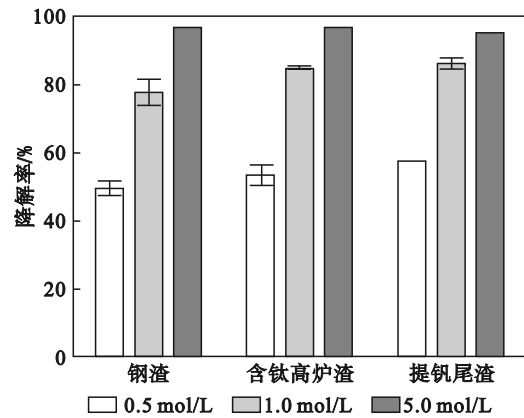


图4 过硫酸盐浓度对丁基黄药降解的影响

Fig. 4 Effect of persulfate concentration on butyl xanthate degradation efficiency

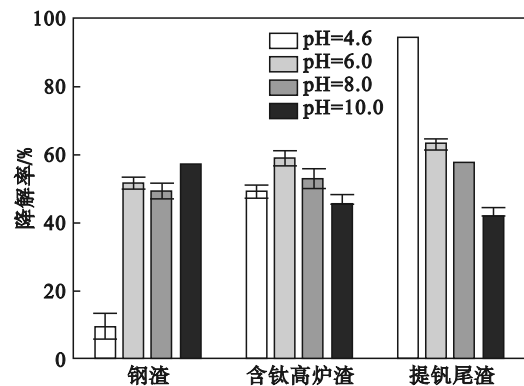
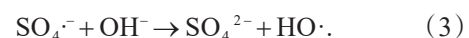


图5 初始 pH 对丁基黄药降解的影响

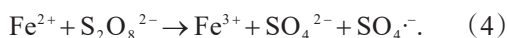
Fig. 5 Effect of initial pH on butyl xanthate degradation efficiency

达到最大 (58.98%). 这可能因为不同 pH 条件下, 反应条件中的自由基种类和活性的差异[20]. 当溶液初始 pH 值较低, PS 分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的速率较快, 因此丁基黄药的降解率较高; 当溶液 pH 升高至碱性后, 会诱导 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\text{HO}\cdot$ 转换, 如式(3)所示[21], 随着活化反应体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生量的减少, 丁基黄药降解率降低.



在提钒尾渣活化 PS 体系中, 丁基黄药降解率随 pH 升高呈下降趋势. 由 XRD 和 XRF 分析可知, 提钒尾渣中含有大量的 Fe_2O_3 (54.45%). 酸性条件 (pH=4.6) 有利于铁物种的溶解, 会产生更多的可溶态 Fe^{2+} , 有利于 PS 的活化[14], 如式(4)所示[21]. 因此在 pH=4.6 时丁基黄药降解率最高, 达到 94.14%. 而在碱性条件下, 被氧化的 Fe^{3+} 离子可形成 $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}_2(\text{OH})_2^+/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等氢氧化物, 沉积在提钒尾渣表面, 覆盖其表面活性位点[22], 从而抑制 PS 的活化, 导致丁基黄药降解率较低. 考虑到含有丁基黄药的选矿废水多是中性或碱

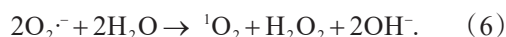
性溶液^[23],后续实验pH设为8.



2.5 影响机理

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 是活化PS体系中的两种最主要的自由基.除此之外,非自由基活性物种单线态氧($^1\text{O}_2$)也被认为是氧化有机物的有效途径^[24]. $^1\text{O}_2$ 具有较高选择性,受环境影响较小,可以氧化那些抵抗其他活性物种的有机污染物.采用自由基淬灭法,向反应体系中分别加入甲醇、叔丁醇和糠醇,以确定钢铁冶金废渣活化PS降解丁基黄药过程中起主要作用的是哪种自由基或非自由基 $^1\text{O}_2$.反应条件为:废渣用量1 g/L,PS浓度0.5 mmol/L,丁基黄药浓度10 mg/L,初始pH=8,反应时间为24 h,自由基淬灭剂添加量为 $n(\text{醇}):n(\text{PS})=40$.甲醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数为 $3.2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,与 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率常数为 $9.7 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[25].叔丁醇与 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率常数为 $3.6 \times 10^9 \sim 7.6 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数快一百万倍以上($4 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[26].糠醇与 $^1\text{O}_2$ 的反应速率常数为 $1.2 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[27].过量的甲醇和叔丁醇不会影响PS自身的非自由基反应^[28],与 $^1\text{O}_2$ 反应性较低^[29].因此甲醇可以鉴定 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的产生,叔丁醇可以选择性鉴定 $\text{HO}\cdot$ 的产生,糠醇可用于鉴定 $^1\text{O}_2$ 的产生.

由图6可知,当 $\text{HO}\cdot$ 被过量的叔丁醇清除时,钢渣活化PS体系下丁基黄药的降解率由49.38%下降至47.29%;当加入过量的甲醇时,丁基黄药降解率下降了5.52%;然而当加入过量糠醇时,降解率下降了17.75%.因此在钢渣活化PS体系中, $^1\text{O}_2$ 起主导作用(见式(5)~(6)^[30]),同时伴随少量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的氧化作用.



在含钛高炉渣活化PS体系中,加入甲醇后的降解率并不比加入叔丁醇时的降解率低,这意味着体系中可能没有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 存在,只有 $\text{HO}\cdot$,这一现象印证了前面所述碱性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\text{HO}\cdot$ 转化的现象.而加入糠醇后,降解率下降了7.29%,可见 $^1\text{O}_2$ 是主要的作用机制.

在提钒尾渣活化PS体系中,叔丁醇和甲醇的加入使降解率略有升高,可见反应中自由基不是主要的氧化机制;加入糠醇后降解率略有降低,说明有 $^1\text{O}_2$ 产生,是非自由基机制对丁基黄药的降解起主导作用.

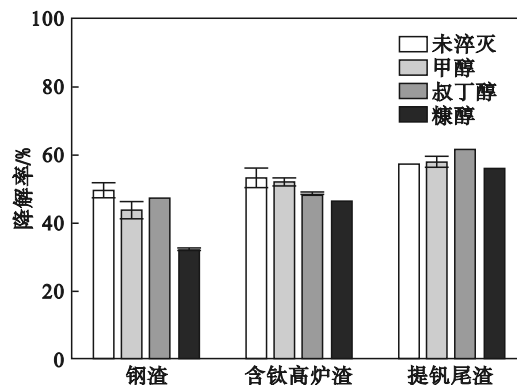


图6 自由基清除剂对丁基黄药的影响

Fig. 6 Effect of scavengers on butyl xanthate degradation efficiency

3 结 论

钢铁冶金废渣作为炼钢炼铁过程的副产物可以活化PS氧化降解丁基黄药.随着废渣用量和PS浓度增加,丁基黄药的降解率也逐步增大.在碱性条件下钢渣活化PS对丁基黄药的降解率最高;含钛高炉渣活化PS在pH=6时效能较好;而提钒尾渣活化PS在pH=4.6时降解丁基黄药效能最大.

自由基淬灭实验证实,钢渣活化PS体系中非自由基 $^1\text{O}_2$ 占主导地位,并伴有一定量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的生成;含钛高炉渣活化PS体系中以非自由基 $^1\text{O}_2$ 为主,伴有 $\text{HO}\cdot$ 产生;提钒尾渣活化PS体系中非自由基 $^1\text{O}_2$ 为降解主导地位.本研究为利用钢铁冶金废渣活化PS氧化高级氧化工艺的实际应用奠定基础.

参考文献:

- [1] 曾艳,唐琳,张明青.选矿废水中残留黄药处理技术及机理研究进展[J].工业水处理,2010,30(7):8-10,49. (Zeng Yan, Tang Lin, Zhang Ming-qing. Progress research on the treatment technology of residual xanthate in mineral concentration wastewater and its mechanism [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(7): 8-10, 49.)
- [2] Nleya Y, Simate G S, Ndlovu S. Sustainability assessment of the recovery and utilisation of acid from acid mine drainage [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113: 17-27.
- [3] 夏丽娟,胡学伟,张雅琳,等.选矿废水中黄药的生化处理[J].环境工程学报,2016,10(1):21-26. (Xia Li-juan, Hu Xue-wei, Zhang Ya-lin, et al. Biological treatment of xanthate in floatation wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(1): 21-26.)
- [4] Bararunyeretse P, Ji H B, Yao J. Toxicity of nickel to soil microbial community with and without the presence of its mineral collectors - a calorimetric approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 (17) : 15134-15147.
- [5] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].北京:中国环境科学出版社,2002.

- (National Environmental Protection Administration, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB 3838—2002 Environmental quality standards for surface water[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.)
- [6] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [7] Goi A, Viisimaa M, Karpenko O. DDT-contaminated soil treatment with persulfate and hydrogen peroxide utilizing different activation aids and the chemicals combination with biosurfactant [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2012, 15(1): 41–52.
- [8] Tian H F, Wang Z X, Zhu T L, et al. Degradation prediction and products of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by highly active bimetal/AC - activated persulfate [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(8): 1183–1192.
- [9] Cai S, Hu X X, Lu D, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of triclosan in soil and groundwater: the roles of natural mineral and organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143092.
- [10] Lyu C, He D, Chang Y M, et al. Cobalt oxyhydroxide as an efficient heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for oil-contaminated soil remediation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 680: 61–69.
- [11] 曾琪静, 丁丽, 文方, 等. 优化过硫酸盐体系处理石油类污染土壤[J]. *环境工程*, 2019, 37(2): 170–174.
(Zeng Qi-jing, Ding Li, Wen Fang, et al. Treatment of petroleum-contaminated soil by optimized persulfate system [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(2): 170–174.)
- [12] Jo Y H, Do S H, Kong S H. Persulfate activation by iron oxide-immobilized MnO₂ composite: identification of iron oxide and the optimum pH for degradations [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 550–555.
- [13] Wang Y, Chen S Y, Yang X, et al. Degradation of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) by a nano zerovalent iron-activated persulfate process: the effect of metal ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 613–622.
- [14] Xiao S, Cheng M, Zhong H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265.
- [15] Hu E Z, He Z, Nan X L, et al. Removal of phenanthrene and pyrene from contaminated sandy soil using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by basic oxygen furnace slag [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(9): 9281–9292.
- [16] 环境保护部. HJ756—2015 水质丁基黄原酸的测定 紫外分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
(Ministry of Environmental Protection. HJ 756—2015 Water quality-determination of butyl xanthate—UV spectrophotometric method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2015.)
- [17] 刘言, 鲍建国, 毛启迪, 等. Fe₂O₃/MoS₂ 复合材料活化过硫酸盐降解磺胺嘧啶 [J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(8): 38–45.
(Liu Yan, Bao Jian-guo, Mao Qi-di, et al. Activation of persulfate by Fe₂O₃/MoS₂ composite for degradation of sulfadiazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(8): 38–45.)
- [18] 熊玲, 张敏, 陈绍华. 氮掺杂碳纳米管活化过硫酸盐降解丁基黄药 [J]. *化工环保*, 2021, 41(3): 296–302.
(Xiong Ling, Zhang Min, Chen Shao-hua. Degradation of butyl xanthate using persulfate activated with nitrogen-doped carbon nanotube [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(3): 296–302.)
- [19] 吴楠, 王三反, 李乐卓, 等. 碱热活化过硫酸盐降解柴油精制废水中的有机硫化物 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(4): 435–438, 444.
(Wu Nan, Wang San-fan, Li Le-zhuo, et al. Degradation of organosulfur compound in wastewater of diesel refining by alkali heat activated persulfate [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(4): 435–438, 444.)
- [20] 郑立庆, 林宜动, 李春立, 等. 利用热激活过硫酸钾技术降解噻虫胺 [J]. *工业水处理*, 2016, 36(3): 66–70.
(Zheng Li-qing, Lin Yi-dong, Li Chun-li, et al. Degradation of clothianidin by heat-activated potassium persulfate process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(3): 66–70.)
- [21] 郭飞飞, 张黎明, 何显轩, 等. 热激活过硫酸盐降解丁基黄药的研究 [J]. *工业水处理*, 2018, 38(5): 71–74.
(Guo Fei-fei, Zhang Li-ming, He Yu-xuan, et al. Research on the heat-activation of persulfate for the degradation of butyl xanthate [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(5): 71–74.)
- [22] Xia D H, Li Y, Huang G C, et al. Activation of persulfates by natural magnetic pyrrhotite for water disinfection: efficiency, mechanisms, and stability [J]. *Water Research*, 2017, 112: 236–247.
- [23] Li M K, Zhong H, He Z G, et al. Degradation of various thiol collectors in simulated and real mineral processing wastewater of sulfide ore in heterogeneous modified manganese slag/PMS system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127478.
- [24] 王肖磊, 吴根华, 方国东, 等. 过渡金属活化过硫酸盐在环境修复领域的研究进展 [J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(2): 145–154.
(Wang Xiao-lei, Wu Gen-hua, Fang Guo-dong, et al. Transition metal activated persulfate for environmental remediation: a review [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(2): 145–154.)
- [25] Ding Y B, Wang X R, Fu L B, et al. Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142794.
- [26] Jawad A, Zhan K, Wang H B, et al. Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2476–2488.
- [27] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5911–5919.
- [28] Chen J B, Fang C, Xia W J, et al. Selective transformation of β-Lactam antibiotics by peroxymonosulfate: reaction kinetics and nonradical mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1461–1470.
- [29] Zhu S S, Li X J, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 53(1): 307–315.
- [30] 费家通, 林匡飞, 崔长征, 等. NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 活化过硫酸盐去除苯并(a)芘的非自由基途径研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(11): 132–137.
(Fei Jia-tong, Lin Kuang-fei, Cui Chang-zheng, et al. Removal of benzo (a) pyrene by NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ activated persulfate through nonradical pathway [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(11): 132–137.)