

综述

过碳酸盐高级氧化技术在水处理中的研究进展

肖鹏飞, 路晓岩, 王 凯, 丁慧文, 张国盛

(东北林业大学 林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 近年来, 活化过碳酸盐高级氧化技术具有低成本、安全、稳定等特点, 已广泛用于处理水中的各类有机污染物, 有望成为一种新兴的环境友好型水处理技术。该文介绍了活化过碳酸盐降解有机污染物的机理; 系统综述了均相活化、非均相活化、物理活化、其他活化过碳酸盐的活化方法与活化反应机理; 总结了过碳酸盐高级氧化法在水处理中的应用, 重点阐述了过碳酸盐高级氧化法在去除水中的有机污染物、膜污染控制、污泥脱水、污泥厌氧消化等方面的应用研究现状; 最后, 指出目前水处理研究领域活化过碳酸盐高级氧化技术存在的问题, 并对未来的重点研究方向进行了展望。

关键词: 活化过碳酸盐; 高级氧化技术; 机理; 水处理; 氧化降解; 自由基

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0277-15

Research progress on advanced oxidation process of percarbonate in water treatment

XIAO Pengfei, LU Xiaoyan, WANG Kai, DING Huiwen, ZHANG Guosheng

(College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: In recent years, the advanced oxidation process of activated percarbonate has been applied in the treatment of various organic pollutants in water due to its low cost, safety and stability, and is expected to become a new environment-friendly water treatment technology. Herein, the oxidative degradation mechanism of organic pollutants by activated percarbonate was introduced, followed by systematical review on the different activation methods and reaction mechanisms of percarbonate such as homogeneous activation, heterogeneous activation, physical activation, other activation methods. The application of advanced oxidation process of activated percarbonate in water treatment was then summarized with the emphasis on the research status in removal of organic pollutants in wastewater, membrane pollution control, sludge dewatering, sludge anaerobic digestion and so on. In the end, the existing problems and the future development direction were discussed.

Key words: activated percarbonates; advanced oxidation process; mechanism; water treatment; oxidative degradation; radicals

随着社会经济的发展以及工业现代化水平的飞速提升, 各类农业、工业及医疗有机废水等呈现排放量大、浓度高、难降解等特点, 其中的难降解有机污染物成分结构复杂、毒性大, 如果未得到充分处理直接进入环境中, 将对生态环境及人类健康安全构成严重威胁^[1]。目前, 常用于污水处理的技术有微生物降解法、膜分离法、光催化法、吸附法、

高级氧化法等^[2]。其中, 高级氧化法通过产生活性氧物种 (ROS) 将大分子有机污染物降解为小分子有机物甚至完全矿化, 可以实现零环境污染、零污染物排放的目标, 已成为国内外研究的热点^[3-4]。在传统的高级氧化工艺中, Fenton 体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 半衰期短, 对 pH 条件要求严格, 容易生成铁泥, 造成处理负担; 臭氧催化体系容易受水中溶解度限制,

导致利用率较低；过硫酸盐催化体系反应后残留硫酸根离子，其不断累积对环境和人体健康仍具有潜在的风险^[5-8]。

过碳酸钠（SPC）俗称固体 H_2O_2 ，易溶于水，溶液呈碱性，分解后生成 Na_2CO_3 和 H_2O_2 ，表现出与 Fenton 试剂相似的特征。相对于传统的 Fenton 试剂，SPC 独特的理化性质使其具有高稳定性和安全性，易于运输且造价成本低；pH 适用范围更加宽泛，突破了传统 Fenton 体系对 pH 要求的限制；同时 SPC 良好的缓冲性也缓解了由酸性产物引起的 pH 波动^[9]。此外，SPC 本身及其产物与环境有着极高的契合度，例如：产物均存在于天然水体中，本身可作为供氧剂，使水中溶解氧含量增加；不仅对水体生物无毒，而且可进一步控制蓝藻、杀虫剂对水体的破坏；SPC 还能刺激天然微生物的代谢活性，通过间接提供电子受体和供体，促进天然微生物对污染沉积物的降解作用^[10]。此外，从经济成本考虑，SPC 的价格比其他常用氧化剂，如 H_2O_2 、过一硫酸钠、过二硫酸盐，更低廉，可节约处理成本^[11]。

近年来，以 SPC 为氧化剂的新型高级氧化体系逐渐受到国内外学者的关注，现阶段研究表明，过碳酸盐高级氧化体系对多种废水中的各类有机污染物均呈现良好的降解效果，但目前该技术在水处理中的研究仍处于实验室研究阶段。本文重点围绕 SPC 的活化机理、活化方法与特点、污染物处理效率等方面，全面论述了活化过碳酸盐体系在水处理领域的最新动态与研究进展，并对现阶段研究存在的挑战和未来发展方向提出展望，为该技术在水污染治理领域的应用提供理论依据。

1 过碳酸盐降解有机污染物的机理

SPC 在水溶液中可以分解生成 Na_2CO_3 与 H_2O_2 ，利用催化剂或外部能量等活化形式，可使 H_2O_2 中的一 O—O—键断裂，从而形成 $\cdot\text{OH}$ ，如式（1）和（2）所示（图 1）^[10]。作为一种非选择性自由基， $\cdot\text{OH}$ 具有极强的得电子能力，其氧化能力仅次于氟， $\cdot\text{OH}$ 对有机污染物的氧化过程主要通过亲电加成（RAF）和夺氢反应（HAT）完成，虽然 $\cdot\text{OH}$ 也可通过电子转移（SET）途径降解有机物，但由于在降解污染物的过程中 SET 途径为吸热反应，不可自发进行，致使在大多数情况下以 RAF 及 HAT 两种途径降解有机污染物，并最终将其矿化生成 H_2O 、 CO_2 等^[12]。化合物分子中烷基链的长度会影响 $\cdot\text{OH}$ 的降解途径，加成反应在较短的烷基链起主要作用，而较长的烷基链则通过脱氢反应进行降解，同时在水相中 C—H 键的优先级高于 O—H 键，可能是由 C—H 键

的键能较弱所致。研究发现， $\cdot\text{OH}$ 对脂肪族化合物（含羟基、羧基、醛基等）的氧化大多是通过脱氢反应进行，而不饱和化合物（如苯环、双键和三键）则以多键加成为主要反应途径，且反应速率快于脂肪族化合物^[13]。MOTAMEDE 等^[14]在探究活化 SPC 体系对酚类有机物的降解机理时发现，在 HAT 途径中， $\cdot\text{OH}$ 与氢结合比与芳环结合更容易，在加成反应中主要发生在酚类化合物的邻位或对位。

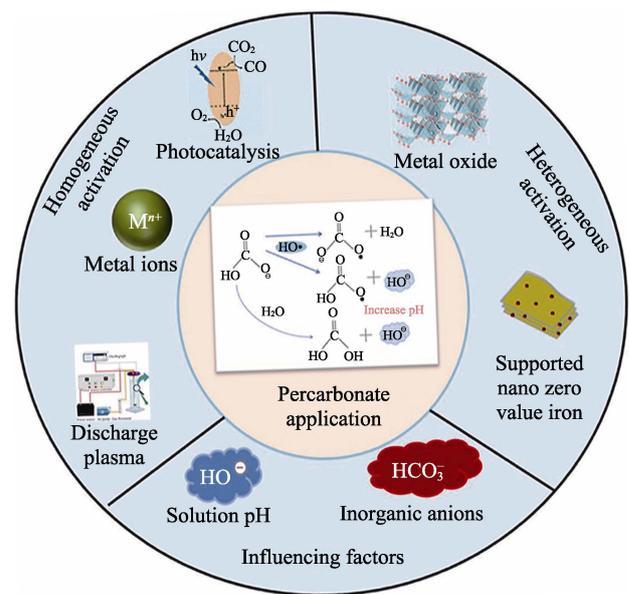
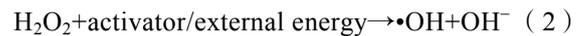
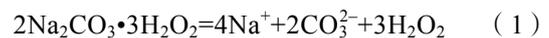
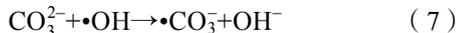
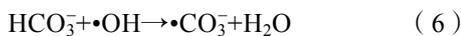
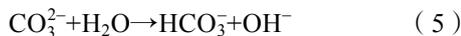


图 1 过碳酸盐的活化机理、活化方法与影响因素^[10]
Fig. 1 Activation mechanism, method and influencing factors of percarbonate^[10]

此外，LIU 等^[10]研究表明，在过碳酸钠体系自由基机制中， $\cdot\text{OH}$ 、碳酸盐自由基（ $\cdot\text{CO}_3^-$ ）、超氧阴离子（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）、单线态氧（ $^1\text{O}_2$ ）等均可降解有机污染物， $\cdot\text{OH}$ 还会与已生成的 H_2O_2 反应生成少量的 $\cdot\text{O}_2^-$ ， $\cdot\text{O}_2^-$ 也具有一定的氧化作用，如式（3）所示。此外，如式（4）~（7）所示，SPC 在水溶液中生成的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下部分转化成次级 $\cdot\text{CO}_3^-$ ， $\cdot\text{CO}_3^-$ 同样可以通过电子转移和夺氢作用降解有机污染物。自由基之间相互转换是个复杂的过程，由于降解体系的差异性，在不同体系中参与降解的自由基及其主导地位也会存在差异，从而使有机污染物的降解途径发生改变。在之前的研究中^[9]，大多数体系都证明，超过一种活性物质参与了各种有机污染物的降解过程，不同自由基之间的协同作用虽会对 $\cdot\text{OH}$ 造成干扰，但仍保持较高的去除效率。总体上看，基于过碳酸盐的高级氧化法由于氧化污染物范围宽、催化能力强、pH 适用范围广以及产生副产物无毒等特性，使其在去除水中有机污染物方面展

现出较好的应用潜力。



2 过碳酸盐的活化方法

过碳酸盐自身对水中污染物直接氧化的反应速率和分解效率较低, 所以需要对其进行催化活化。目前, 根据活化剂的形式大体上可分为均相活化、非均相活化、能量活化以及联合活化等。

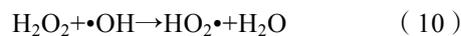
2.1 均相活化

均相活化是指反应双方处于同一相态中进行的活化反应, 该方法无需外部能量的额外添加, 活化剂在液相中的高度分散增加了与催化剂的接触频率, 且反应条件温和, 在常温下即可进行。需要注意的是, 尽管金属离子活化效率相对较高, 且经济实用, 但部分催化剂可能会形成催化剂污泥, 且催化剂不易回收和再生, 容易释放金属离子, 对环境造成二次污染, 尤其部分金属如钴的生物毒性强, 存在一定的环境风险。目前, 应用于均相活化过碳酸盐的方法包括铁离子活化、钒离子活化以及四乙酰乙二胺活化。

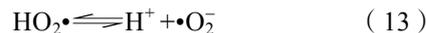
2.1.1 铁离子活化

Fe 在地壳中分布广泛、资源丰富, 相比于其他过渡金属毒性较小、活化效率高且价格低廉, 因此作为一种绿色环保型催化剂也被广泛应用于 SPC 的活化^[15]。研究表明, Fe²⁺能高效活化 SPC, 可产生包括 $\bullet\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\bullet$ 、 $\bullet\text{O}_2$ 等多自由基体系, 从而对目标有机物进行协同降解作用^[16]。Fe²⁺/SPC 体系在酸性条件下, Fe²⁺主要促进 H₂O₂ 分解生成 $\bullet\text{OH}$ 降解污染物, 但过量的 Fe²⁺或 SPC 都会与 $\bullet\text{OH}$ 发生反应, 造成 $\bullet\text{OH}$ 消耗, 或生成氧化能力较弱的 HO₂•, 从而导致降解效果降低, 反应式如式(8)~(10)所示^[17-18]。一般认为, Fe²⁺/SPC 体系中的反应可分为 2 个阶段: 第一阶段 Fe²⁺/SPC 体系提供 H₂O₂ 速率十分迅速, 对目标污染物的降解速率达到最高; 在第二阶段由于 Fe²⁺或 H₂O₂ 消耗殆尽, 分解速率逐渐变缓并趋于结束^[19]。这种现象的原因可能是: 在反应初期 Fe²⁺与 SPC 分解产生 H₂O₂ 含量充足, 并迅速反应, 产生充足的 $\bullet\text{OH}$ 使有机污染物被快速降解, 随后降解速率下降的原因包括: (1) Fe²⁺转化为 Fe³⁺, Fe³⁺与 H₂O₂ 反应生成活性较低的 HO₂•; (2) Fe³⁺向 Fe²⁺的还原能力差, 成为关键的限速步骤; (3) pH 过高与 Fe³⁺反应生成 Fe(OH)₃ 沉淀, 减少了反应体系中

活化剂的含量^[20]。



Fe³⁺的反应机理与 Fe²⁺不同, 在 Fe³⁺/SPC 体系中, SPC 释放的 H₂O₂ 和 Fe³⁺之间自发反应生成 Fe-OOH²⁺络合物, 进一步分解生成 HO₂•和 $\bullet\text{O}_2$, 而后 $\bullet\text{O}_2$ 与 Fe³⁺发生氧化还原反应生成 Fe²⁺, 体系中生成的 Fe²⁺又可继续催化 SPC, 如式(11)~(14)^[20]。有研究发现, 在 Fe³⁺活化 SPC 降解苯的体系中, $\bullet\text{OH}$ 与苯发生亲电加成反应, 生成有机物自由基(R•), R•一方面可与 O₂ 反应生成 HO₂•, 另一方面可直接将 Fe³⁺还原成 Fe²⁺, 从而增加 $\bullet\text{OH}$ 的含量, 促进了降解^[21]。GAO 等^[22]发现, 特定 pH 环境中添加晶体硼能与 Fe³⁺配合, Fe³⁺通过 B—B 键的电子转移被还原为 Fe²⁺, 增强了活化 SPC 的能力和 $\bullet\text{OH}$ 的生成量。



2.1.2 铁离子-添加剂活化

尽管金属离子活化过碳酸盐可以在常温常压下进行, 且反应迅速、操作简便、活化效果好, 但由于铁离子作为催化剂在反应过程中也存在着重复利用性差、金属离子易流失等不足, 加上一些有机污染物的特殊性, 使常规的 Fe²⁺(Fe³⁺)/SPC 处理体系的实际应用性不强。目前, 应用于改善体系处理性能的添加剂主要可分为螯合剂、还原剂以及有机助溶剂^[23-24]。由于 Fe²⁺在氧化反应时会失电子转化为 Fe³⁺, 从而导致整个体系活性降低, 为避免产生 Fe(OH)₃ 沉淀, 可在较宽的 pH 范围内使用螯合剂, 提高 Fe²⁺的利用效率。加入螯合剂后会形成 Fe²⁺的络合物, 一方面可阻止铁泥的产生; 另一方面促进了 Fe³⁺向 Fe²⁺的转换, 保证了体系中可溶性 Fe 的含量, 同时也避免了过量的 Fe²⁺对 $\bullet\text{OH}$ 的消耗^[25]。FU 等^[26]发现, 天然谷氨酸(Glu)可作为螯合剂与 Fe²⁺/SPC 体系中的 Fe²⁺形成络合物, 并通过电子穿梭机制加强了电子转移的能力, 加快 Fe³⁺向 Fe²⁺的转变, 维持了整个降解系统的循环可持续性。柠檬酸(CA)和一水合柠檬酸(CIT) 2 种螯合剂可在一定程度上保持 Fe²⁺的可溶性, 防止其沉淀; 同时 CA 可以将游离的 Fe²⁺螯合形成 CA-Fe³⁺, 从而达到减少 Fe²⁺消耗、防止铁析出的目的。此外, 草酸(OA)、乙二胺-N,N'-二丁二酸(EDDS)、天然有机物半胱氨酸(CYS)等螯合剂均能通过螯合作用来改善铁物种的氧化还原循环, 进而加速 SPC 活化体系中 $\bullet\text{OH}$ 和 $\bullet\text{O}_2$ 的生成, 提高体系的去除率^[27-30]。值

得注意的是, 螯合剂的用量是影响体系处理效率的关键因素之一, 过量的螯合剂与 $\cdot\text{OH}$ 反应会造成 $\cdot\text{OH}$ 的无效损失, 致使活化效率变低。

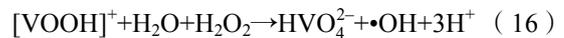
还原剂的作用主要是为了加快 Fe^{3+} 的还原, 加快 Fe^{2+} 的生成, 提高活化效率。还原剂与螯合剂的区别在于: 还原剂是依靠 Fe^{3+} 与 H_2O_2 形成金属有机配体后进行还原, 但其螯合能力较螯合剂弱且优先级较低; 螯合剂还原能力比还原剂差, 而 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转换又是限速的关键。因此, 可将螯合剂与还原剂结合推动 $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}$ 体系更高效进行。MIAO等^[31]研究表明, 还原剂盐酸羟胺(HAH)、亚硫酸钠、抗坏血酸和抗坏血酸钠都具有显著提升 $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}$ 体系降解效果的作用。FU等^[32]采用还原剂HAH和CA共存时促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}$ 体系的降解能力, 一方面 Fe^{3+} 在CA的螯合作用下迅速形成络合物, 而HAH的添加则加速了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转换速率; 另一方面HAH先后经过单电子氧化、去质子化两步反应生成 $\text{HNO}\cdot$, $\text{HNO}\cdot$ 与 O_2 反应转移一个电子, 最终促进了 $\cdot\text{O}_2$ 的生成。

有机助溶剂与螯合剂和还原剂的降解途径不同, 其是通过改善某些有机污染物的物理状态, 打破其与水体的不兼容性, 创造均相的反应环境, 提升活性物质与目标污染物的接触率, 达到高效降解的目的^[33]。例如: 三氯乙烯(TCE)作为一种非水相液体, 常规方法很难达到理想的处理效果, 而十二烷基硫酸钠除了自身对TCE的增溶作用为反应提供了良好的均相环境之外, 还促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}$ 体系中更多的活性物质如 $\cdot\text{O}_2$ 等还原性自由基的生成^[34]。TANG等^[35]研究发现, 乙醇作为有机溶剂可以促进 Fe^{2+} 活化SPC对四氯化碳的降解作用, 最佳 $n(\text{乙醇}) : n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{SPC}) = 10 : 5 : 2$ 。

2.1.3 钒离子活化

钒是近些年来发现的一种新型催化剂, 已被应用于高级氧化工艺中。钒氧基离子(VO^{2+})对SPC的激活可以按式(15)、(16)进行描述, V^{4+} 将电子转移到 H_2O_2 以产生 $\cdot\text{OH}$ 和 V^{5+} 。 V^{5+} 在水溶液中的形态取决于pH, 而 HVO_4^{2-} 是当 $\text{pH} > 10.0$ 时的主要 V^{5+} 物种。 Fe^{3+} 可以被 H_2O_2 还原为 Fe^{2+} , 对于 V^{4+}/SPC 体系, $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 具有更高的氧化还原性, 因此 V^{5+} 可以通过式(17)被溶液中的 H_2O_2 或其他还原剂还原为 V^{4+} 。然后, V^{4+} 进一步激活SPC(H_2O_2), 通过链式反应构成类芬顿过程^[36]。LI等^[37]将钒应用于活化SPC中, 发现在同等条件下, $\text{V}^{4+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的降解效果要优于 V^{4+}/SPC , 这是因为, $\text{V}^{4+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的主要活性物种是 $\cdot\text{OH}$, 其氧化能力强于在 V^{4+}/SPC 起主导地位的 $\cdot\text{CO}_3$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 。值得一提的是, $\text{V}^{4+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 在降解过程中处于酸性的环境下,

而 V^{4+}/SPC 在中性或碱性条件下均可发生降解作用, 在中性或偏碱性有机废水、地下水等水环境的实际应用中可能更具有优势。



2.1.4 四乙酰乙二胺活化

四乙酰乙二胺(TAED)易分解且毒性低, 在自然条件或废水处理中即可被分解为硝酸盐、氨类、 CO_2 和 H_2O , 由于其环境友好及强氧化能力被广泛关注。与前述氧化体系不同, TAED/SPC体系释放的 H_2O_2 在碱性条件下可自我分解生成过羟基阴离子(OOH^-), 同时与TAED反应生成三乙酰乙二胺和过氧乙酸(PAA), 而三乙酰乙二胺可继续与 OOH^- 反应生成二乙酰乙二胺和PAA, PAA表现出较高的氧化性和强亲核能力, 其氧化还原电位大于 H_2O_2 , 可作为主要活性物质参与有机污染物的降解, 其降解机理包括氧化降解以及受亲核攻击而发生的水解反应^[38-39]。

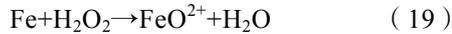
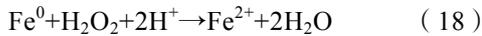
2.2 非均相活化

均相活化虽具有很高的去除效率, 但其存在形式不利于回收, 且某些过渡金属离子进入环境中将会造成金属污染。目前, 非均相催化剂的开发及应用已经成为高级氧化技术领域的研究热点, 非均相催化剂以固态存在于水体中, 虽然损失了部分接触率, 但既能兼顾催化剂回收循环特性, 又能保证较高的催化活性, 所以更适用于SPC体系^[40]。但非均相催化剂, 尤其是一些杂化材料由于制备原料及制备过程复杂, 对制备条件要求苛刻, 导致生产成本较高, 比均相反应所需时间更长, 同时仍可能存在有害金属浸出的风险。现阶段在非均相催化剂/SPC体系中, 主要以铁系催化剂和碳质催化剂为主。

2.2.1 零价铁(ZVI)活化

纳米零价铁(nZVI)合成简便、绿色环保、经济高效, 由于其独特的纳米特性被广泛应用于催化领域。nZVI活化SPC体系催化途径与其他铁系催化体系不同, nZVI并不能直接参与催化, 而是通过粒子表面到 H_2O_2 的双电子转移被氧化生成 Fe^{2+} , 而后由 Fe^{2+} 主导活化SPC体系的进行, 如式(18)所示。HAN等^[11]认为, 表面氧化铁的形成、电子转移和 Fe^{2+} 的释放, 是nZVI活化SPC的主要步骤。nZVI的优势在于与 H_2O_2 反应可持续释放 Fe^{2+} , 使 Fe^{2+} 在水体中保持一定的浓度, 同时与 Fe^{3+} 反应加速了 Fe^{3+} 的还原, 为反应提供更多的 Fe^{2+} , 使反应高效进行。XU等^[41]研究发现, 在较低的pH时, nZVI/SPC体系有较快的降解速率, 在 $\text{pH} > 5$ 时, 可能会形成比 $\cdot\text{OH}$ 更具选择性的弱氧化剂 FeO^{2+} , 如

式(19)所示。该体系反应机理主要涉及 Fe^0 的双电子氧化和 Fenton 反应。此外,微米零价铁(mZVI)与 CA 之间可持续反应释放 Fe^{2+} 并协同活化 SPC,从而促进 $\cdot\text{OH}$ 的形成和对 TCE 的降解^[42]。



在实际应用中, nZVI 存在易团聚、抗氧化性能较差等缺点。一些支撑材料如沸石、石墨烯、碳纳米管等可将 nZVI 负载,以减少 nZVI 的聚集、增加比表面积,成为 nZVI 的有效稳定剂和分散剂^[43]。据 DANISH 等^[44]报道,对沸石进行 nZVI 负载(Z-nZVI)能有效增强沸石表面 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间的氧化还原作用,从而增加了 $\cdot\text{OH}$ 的形成。为限制纳米催化剂的团聚和聚集, FAROOQ 等^[45]将 nZVI 负载在还原氧化石墨烯(rGO)表面,制备了 nZVI@rGO, nZVI 在 rGO 表面上的分散显著提高了其对 SPC 的活化性能。添加不同还原剂和螯合剂(OA、CA 和 Glu)均会提高沸石负载 nZVI 催化 SPC 的效能,这是由于螯合剂提高了反应体系中 Fe^{2+} 的量,从而促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成。然而,单一铁元素作为活化剂时,由于缺乏电子供体,使高价态铁还原困难,无法形成循环反应,难以维持氧化降解反应的高效进行。

2.2.2 纳米双金属复合材料活化

与单金属催化剂相比,由纳米双金属材料制备的催化剂具有更高的催化活性或功能性。一方面,两种金属充足的活性点位及金属间相互循环作用可促进反应速率;另一方面其中某种金属的特性(如磁性、分散性、抗氧化性等)可使催化剂具有便于回收或减少离子浸出等功能特点^[40]。为了改善 nZVI 在处理体系中存在易团聚、抗氧化性能较差等缺点,可以将 nZVI 和不同金属(如 Cu、Ag、Pd)复合,制备纳米双金属材料,由于微粒表面负载的一层惰性金属层,可以减缓 nZVI 的氧化,从而增加催化材料对污染物的作用时间和去除率^[46]。由于较小比表面积的铁粒子之间的聚集,Z-nZVI 作为 SPC 的催化剂去除污染物效率有限, DANISH 等^[47]在沸石上负载纳米铁铜,得到了复合材料 Z-nZVFe-Cu, Cu 的存在促进了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的氧化和还原,增加了对 SPC 的活化效率和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度。DANISH 等^[48]进一步利用超细沸石负载铁镍双金属复合材料(Z-nZVI-Ni)作为 SPC 非均相催化剂,一方面铁镍在沸石上的高分散性提供了更多的活性位点,利于反应物的快速反应;另一方面双金属的组合效应促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ 原子对的氧化还原,进而提高了体系的催化效率,镍的存在还有效防止了 Z-nZVI 的氧化。

2.2.3 金属氧化物活化

零价金属的合成和保存条件相对较高,易被氧化,而金属氧化物的保存要求不具有特殊性,且催化性能良好,被认为是更具实用性的催化材料之一,尤其是 Fe、Mn、Cu 等过渡金属氧化物已被用于活化 SPC 处理环境污染物^[49]。LI 等^[50]制备了一种 MnO_2 -SPC 泡腾片用于膜清理(去除腐殖质),由于 MnO_2 活化 SPC 产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CO}_3^-$ 作用于膜表面腐殖质的疏水基团,致使腐殖质趋向于亲水性,更容易在膜表面脱离。SAJJADI 等^[51]将 Fe_3O_4 纳米粒子掺入沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)晶格中,制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 用于活化 SPC,可有效增加 $\cdot\text{OH}$ 的生成,在酸性条件下的反应速率常数远高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SPC}$ 体系。XU 等^[52]使用具有丰富的表面基团和表面电负性的 Ti_3C_2 基二维层状材料(MXene)负载 Fe_3O_4 ,制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@MXene$ 一方面提高了 Fe_3O_4 的分散性和稳定性,增强了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环;另一方面 Fe_3O_4 加载到层空间中,有助于拓宽 MXene 的层间隙,进一步增加可用活性位点的数量,进而促进了 SPC 活化。此外,在已经报道的 Fe_3O_4 -CuO、 $\text{Mn}_2\text{O}_3@-\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料中,双金属之间的氧化还原反应增强了对 SPC 的催化活性,加速了 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[53-54]。

2.2.4 金属硫化物活化

作为地壳中最广泛的硫化物之一,金属硫化物也被广泛应用于污染物催化领域。LI 等^[55]提出了一种新的 CuS/SPC/TAED 工艺降解磺胺嘧啶(SMT),该工艺能够有效生成 PAA,其可以在碱性反应介质中被 CuS 有效活化(图 2)。乙酰氧自由基($\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$)和乙酰过氧自由基($\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$)被证实是氧化降解的主要物种。研究还发现,还原性 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 S 物种能使 Cu 物种有效氧化还原。SHENG 等^[56]通过硫化纳米零价铁(S-nZVI)结合 Fe^{2+} 活化 SPC 以降解蒽萘, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 被鉴定为体系产生的主要活性物种。当黄铜矿(CuFeS_2)被用于活化 SPC 时,由于 $\cdot\text{OH}$ 的生成激活了自由基的链式反应,诱导了包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CO}_3^-$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 在内的多种自由基的产生,丰富的表面结合 Fe(II)被认为是 SPC 活化的主要催化活性位点,而 S^{2-} 与金属结合引起质子捕获会造成空位的出现,从而增强催化效率^[57]。还原硫物种、Cu(I)和 Fe(III)之间的相互作用以及有效 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成有利于 Fe(II)在 CuFeS_2 表面的再生。PAN 等^[58]提出了应用 WS_2 作为助催化剂以增强 Fe^{3+} 对 SPC 的催化作用,结果发现, WS_2 能显著促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环和 H_2O_2 的分解,机理分析表明, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环是由 W^{4+} 到 W^{6+} 的转化引发的。

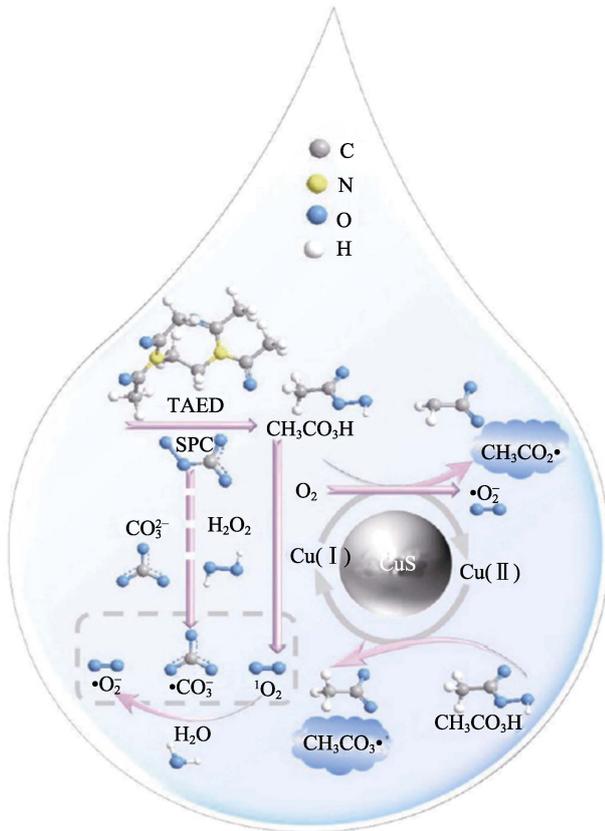


图 2 CuS/SPC/TAED 工艺反应机理示意图^[55]

Fig. 2 Schematic illustration of reaction mechanism in the CuS/SPC/TAED process^[55]

2.2.5 金属有机化合物活化

二茂铁 (Fc) 是一种有机金属化合物, 由一个中心的 Fe^{2+} 与 2 个环戊二烯结合组成。Fc 是一个电子给体-受体共轭结构, 具有优异的氧化还原可逆性质。从实际应用的角度来讲, Fc 廉价易得, 在水环境中无毒且高度稳定, 可以作为一种有前途的化合物用于 AOPs 中活化氧化的多相催化剂。LIN 等^[59] 的研究表明, SPC 和 Fc 不能单独降解苋菜红, 但二者组合后能快速有效地降解苋菜红, 说明 Fc 可激活 SPC。Fc 对 SPC 的激活作用可归因于 Fc 中所含的 Fe^{2+} 与 SPC 释放的 H_2O_2 反应生成 $\cdot OH$, 使苋菜红脱色。

2.2.6 生物炭活化

生物炭化学性质稳定, 可从生物质以及来自水处理厂的污泥中制备, 生产成本较低。污泥等生物原料因其固有的絮状物结构和高有机碳含量而备受关注, 生产的生物炭具有丰富的孔结构、大的比表面积和丰富的含氧官能团, 是一种良好的催化剂^[60]。HUNG 等^[61] 以水厂污泥为原料, 在 700 °C 下热解制备了富含 Fe-Mn 的生物炭, 其表面会产生更多的可催化 SPC 的表面官能团, 经过一系列链式反应可产生大量 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2$, 表面羟基和羰基是电子供体和 SPC 活化位点。从脱水的含铁污水污泥饼中开发出的富铁污泥生物炭 (Fe-BC) 可快速活化 SPC, 处理养

殖废水, 其活化过程包括由 $\cdot OH$ 支配的自由基驱动途径和由直接电子转移支配的非自由基途径, 通过 Fe^{3+}/Fe^{2+} 循环生成 Fe^{2+} 及通过含氧官能团的有效电子转移是促进氧化降解的主要机制^[62]。HUNG 等^[63] 在红藻生物炭 (RSB) 活化 SPC 体系降解污染物的研究中发现, 红藻中富含的 Ca^{2+} 大大促进了污染物、SPC 和 RSB 之间的电子转移, 加快了反应的进行。ZHANG 等^[64] 制备了硫化 Fe-Mn 双金属生物炭材料 (S-Fe-Mn@BC), 其兼具吸附和活化 SPC 的功能, 可以从土壤冲洗废水中同时吸附重金属镉和氧化降解菲, 是一种很有前途的修复重金属-多环芳烃共污染土壤的方法。与金属基催化剂相比, 生物炭具有反应条件温和、性质稳定、无需外加能量及引入金属离子、环境风险小等特性, 但随着使用次数的增多, 有机物及其降解产物可能会将活性位点覆盖, 降低催化降解性能。因此, 在实际应用中生物炭的稳定性和重复利用率不高, 且易受水中其他杂质离子及天然有机物等干扰因素的影响, 这些都是实际工程应用过程中需要解决的问题。部分非均相催化剂活化 SPC 对各类有机物污染物的降解性能如表 1 所示。

2.3 物理活化

尽管化学催化剂与物理能量催化体系均能活化 SPC 生成各种 ROS, 使有机污染物去除, 但从自由基状态与有机污染物去除效果来看, 能量催化体系更具有优势。同时, 由于外加能量的活化方法无需添加催化剂, 避免了金属离子外溢造成的二次污染, 相对清洁环保, 且反应迅速, 条件可控, 反应具有可持续性, 但持续使用时耗能较大, 且对设备要求也相对较高。

2.3.1 紫外光 (UV) 活化

国内外很多学者围绕 UV 活化 SPC 体系展开研究, UV/SPC 体系相比于单一 SPC 处理或 UV 的直接光解, 具有更佳的去除率, 其中 UV 强度的差异是影响 SPC 产生 ROS 的重要因素, 尤其是高强度的 UV 有利于 SPC 的活化及污染物的去除^[65-66]。HUANG 等^[67] 的模拟研究结果表明, $\cdot OH$ 和 $\cdot CO_3$ 在 UV/SPC 降解体系中发挥关键作用, 且 $\cdot CO_3$ 的稳态浓度要远高于 $\cdot OH$, 一定程度补偿了 $\cdot CO_3$ 的低活性和 $\cdot OH$ 的消耗损失。DENG 等^[68] 研究表明, UV (254 nm) 或 UV-LED (275 nm) 与 SPC 之间具有显著的协同效应, 这主要归因于 UV 能有效激活 SPC 生成 $\cdot OH$ 和 $\cdot CO_3$, 在等效 UV 通量下, UV/SPC 工艺对污染物的去除效率高于 UV-LED/SPC 工艺, 两工艺均符合伪一级降解动力学模型。BABAEI 等^[69] 对比了 UV/ H_2O_2 、UV/SPC 和 UV/PS 3 种不同氧化体系去除石化废水中的化学需氧量 (COD) 的性能, 在 pH=3.0 时, UV/SPC 体系具有最好的去除效果。

表 1 不同非均相催化剂活化 SPC 对有机污染物的降解性能

Table 1 Degradation performance of SPC activated by different heterogeneous catalysts for organic pollutants

非均相催化剂	催化剂质量浓度/ (g/L)	SPC 浓度/ (mmol/L)	目标污染物	污染物浓度/ (mmol/L)	反应时间/ min	去除率/ %	参考文献
nZVI	0.5	3.0	4-氯-3-甲基苯酚	0.70	15	100	[41]
mZVI	0.1	1.5	三氯乙烯	0.15	30	92	[42]
Z-nZVFe	0.1	15	三氯乙烯	0.15	120	100	[44]
nZVI@rGO	0.8	30	三氯乙烷	0.15	150	90	[45]
Z-nZVFe-Cu	0.4	1.0	三氯乙烯	0.15	180	99.8	[47]
Z-nZVI-Ni	0.25	10	三氯乙烯	0.15	120	100	[48]
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	1.0	4	亚甲基蓝	0.063	120	98.5	[51]
Fe ₃ O ₄ @MXene	0.2	1.23	双酚 A	0.04	60	90.8	[52]
Fe ₃ O ₄ -CuO	0.2	2.0	酸橙 7	0.05	30	100	[53]
Mn ₂ O ₃ @ α -Fe ₃ O ₄	0.3	1	活性黑 5	0.01	90	88	[54]
CuS	0.05	1.0	磺胺二甲嘧啶	0.018	30	93.6	[55]
S-nZVI	0.003	0.03	荧蒽	0.001	60	90.9	[56]
CuFeS ₂	0.5	0.8	磺胺二甲嘧啶	0.018	45	86.4	[57]
WS ₂ /Fe ³⁺	1.5	2	甲硝唑	0.03	10	100	[58]
Fc	0.25	4.78	苋菜红	0.08	80	100	[59]
Fe-BC	0.3	0.3	磺胺甲噁唑	0.006	5	97.5	[62]
RSB	3.0	0.2	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.02	120	63	[63]
S-Fe-Mn@BC	1.5	4.78	菲	—	120	80	[64]

MOHAMMADI 等^[70]利用真空紫外工艺活化 SPC, 该体系在低剂量 SPC 和自然 pH 下即可完成环丙沙星的高度降解和矿化。尽管 UV 活化 SPC 具有操作简便、反应条件温和、副产物少、自由基量子产率高, 能量消耗较低且能避免金属基催化剂可能产生的二次污染, 但 UV 对设备和辐射源功率要求较高、对可见光的利用率低, 且废水的浊度、色度和悬浮固体等特性可能会降低 UV 透射率, 从而减少活性物种的生成。因此, 实际应用中易受使用环境基质及污染水体范围的限制, 导致应用场合受限, 对地下水污染等环境无法开展治理。

2.3.2 微波 (MW) 活化

微波具有的热效应和非热效应是参与或促进化学反应的重要性质。微波的热效应依托于其良好的穿透性, 可均匀地传递到分子水平, 引起内部加热, 加快反应的发生。微波的非热效应使极性分子剧烈运动, 从而激发分子振动和旋转能级上升, 降低活化能, 导致过氧键发生断裂, 促进自由基的生成。CRAVOTTO 等^[71]采用 MW/SPC 体系降解 2,4-二氯苯酚, 结果表明, MW/SPC 的协同活化降解效果均大于 MW 或 SPC 单一降解效果。彭远峰等^[72]对比了相同条件下 MW/SPC 体系与水浴加热/SPC 体系降解邻苯二甲酸二丁酯的效果, 结果显示, MW/SPC 体系的去除率比水浴加热/SPC 体系提升近一倍。尽管微波活化 SPC 具有反应速率较快、简单易行且绿色环保等优点, 但其处理过程能耗较高, 只能进行小规模的处理, 不适合大规模的应用。

2.3.3 超声波 (US) 活化

溶液中的超声波辐射具有声空化效应, 其提供的高局部能量可以断裂水及多种氧化剂分子中的共价键而产生活性物种。NAKASHIMA 等^[73]将 US 和 SPC 相结合, 作为一种玉米秸秆的新型预处理技术可以提高木质素的去除率和纤维素的消化率, 处理效果要优于单一使用 US 或者 SPC 处理, 即 US 辐射促进了 SPC 产生 $\cdot\text{OH}$, 导致预处理中木质素的加速去除。WANG 等^[74]认为, SPC 能被 US 激活并形成多种活性物质 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$), 有效地促进了污水污泥厌氧发酵生产短链羧酸的过程, 并降低后续污泥处置的环境风险。与其他氧化相比, 超声处理工艺更清洁、安全, 对有机物矿化较为彻底, 并具有在环境条件下运行的优点, 是一种环境友好型的活化方法, 但超声单独活化时过程不稳定且需要能耗大, 对废水的处理规模较小, 限制其应用推广。

2.3.4 等离子体活化

等离子体根据离子状态可分为热平衡等离子体和非热平衡等离子体。由于非热平衡等离子体电子能量充足且反应温度较低, 更适合运用在 AOPs 中。等离子体去除水中有机污染物是多体系协同的结果, 在等离子体放电过程中不仅能够产生 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 、 H_2O_2 等氧化性物质, 同时还伴随很多物理效应 (超声波、紫外线、高能电子等), 是一种快速、高效、绿色的新型催化方法。WANG 等^[75]研究发现, 放电等离子体与 SPC 对邻苯二甲酸二甲酯的去除具有良好的协同作用, 这是由该体系可以促进 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$

的形成,同时增强了 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$ 的氧化作用所致,SPC的用量和放电电压是影响该体系反应效率的关键因素。TANG等^[76]研究发现,在介电屏障放电(DBD)等离子体反应器中加入适量浓度的SPC后,放电等离子体的能量产率和污染物降解均有显著提高,证明适量的SPC和DBD之间存在协同效应, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 是体系产生的主要活性物种。虽然等离子体活化SPC具有去除率高、环境污染小等优点,但等离子体装置昂贵,操作过程较复杂且能耗较高,目前仍处于实验室研究的前期阶段。

2.4 其他活化

2.4.1 臭氧活化

O_3 作为一种氧化剂已被应用在AOPs中,通过直接攻击或通过形成 $\cdot\text{OH}$ 的方式去除有机污染物。此外,其本身还可与其他氧化剂形成双氧化剂体系,能够显著提高污染物的去除效率^[77]。GUO等^[78]研究发现, O_3/SPC 系统中 H_2O_2 的浓度高于单独的 O_3 系统中的 H_2O_2 浓度,表明 O_3 激活的SPC可以促进 H_2O_2 的释放。而 O_3 和 H_2O_2 之间可以形成协同效应,并促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,导致 O_3/SPC 体系中的 $\cdot\text{OH}$ 强度远高于单独的 O_3 体系^[79]。TAN等^[80]研究发现,碱性条件更有利于 O_3 对SPC的活化效率,一方面是由于pH影响着体系中活性物质的主导地位,在酸性条件下以 O_3 的直接氧化为主,随着pH的升高,活性物质由 O_3 分子逐渐向以 $\cdot\text{OH}$ 为主导地位的自由基过渡;另一方面SPC分解过程中形成碱性环境,会诱导 H_2O_2 分解生成 $\text{HO}_2\cdot$,从而通过链式反应促使大量 $\cdot\text{OH}$ 的生成。尽管 O_3/SPC 体系的催化活性较高,但 O_3 的存在形态制约着与水环境的融合条件,阻碍了反应的高效进行。

2.4.2 光催化剂活化

相比于UV活化,利用自然光照射下的光催化活化SPC处理工艺更能达到高效、节能的效果。MA等^[81]提出了无金属超薄光催化剂($\text{U-C}_3\text{N}_5$)耦合SPC降解磺胺甲噁唑(SMZ)的机制(图3)。首先,从可见光激发的 $\text{U-C}_3\text{N}_5$ 生成电子(e^-)/空穴(h^+)对,根据计算 e^- 和 h^+ 的电势, e^- 有2种方式参与接下来的反应:一种方式是 e^- 与 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2$,因为产生 e^- 的导带的电位(相对于标准氢电极NHE)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2$ 更低;另一种方式是 e^- 与SPC释放的 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。而由于 $\text{U-C}_3\text{N}_5$ 上产生 h^+ 的价带的电位低于 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 和 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, h^+ 不能氧化 OH^- 或 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 。LI等^[82]利用无金属质子化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 将光响应与活化SPC联合降解亚甲基蓝,其原理为可见光下,质子化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 被激活产生电子和空穴,从而转移至溶解氧和SPC中,前者转换为 $\cdot\text{O}_2$,后者则激发出 $\cdot\text{OH}$,共同完成降解作用。光催化活化SPC

处理污染物的性能主要取决于光催化剂,而光催化剂的再生能力和低透光率是该方法在实际应用中的主要障碍。

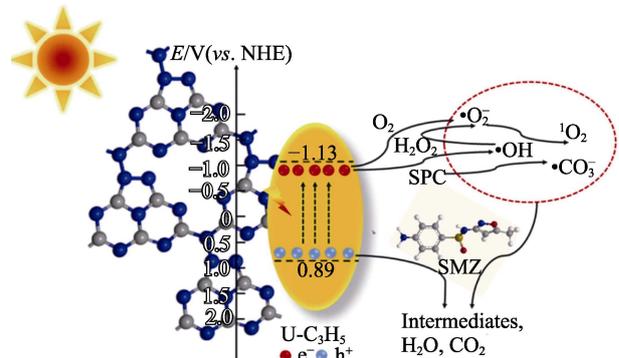


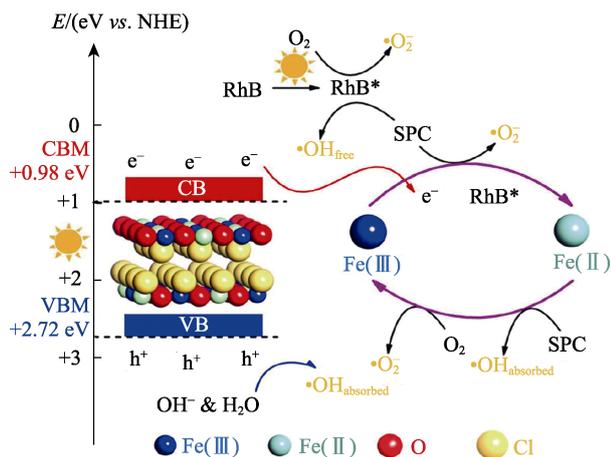
图3 $\text{U-C}_3\text{N}_5/\text{SPC}/\text{Vis}$ 工艺可能的反应机理^[81]

Fig. 3 Possible reaction mechanism of $\text{U-C}_3\text{N}_5/\text{SPC}/\text{visible light system}$ ^[81]

2.5 联合活化

为弥补单一活化技术的各种不足,各种SPC的联合活化方法不断被开发出来。多种活化方式的联合使用可形成互补作用或多重促进作用,使有机污染物的处理效果在时间、降解率、浓度等多个维度均有显著提升,同时可以改善催化体系产生二次污染等问题^[83]。朱颖一等^[84]利用超声辅助 Fe^{2+} 活化SPC降解水中有机氯农药时发现,联合活化处理的效果显著优于超声或 Fe^{2+} 单一活化SPC体系。脉冲光(PL)具有较高的光子通量,具有非常快的效果。由于发射光中存在UV辐射,FADAEI等^[85]利用PL和 Fe^{2+} 联合活化SPC降解双酚A(BPA),猝灭实验表明,BPA降解涉及自由基和非自由基途径,其中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CO}_3$ 的贡献分别为80.23%和8.30%,是降解反应的主要自由基。CHEN等^[86]利用热解法制备了 FeOCl ,在可见光下催化SPC降解罗丹明B(RhB), FeOCl 由于其窄带隙[价带最大值(VBM)为2.72 eV,导带最小值(CBM)为0.98 eV],在可见光照射下容易被激发产生光生电子空穴对,可以直接氧化吸附的 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 。可见光的参与加速了铁物种的氧化还原循环,有效地激活SPC生成自由基,促进中间体(RhB^*)的生成,从而加速了RhB的降解(图4)。

MW的热效应和非热效应可以明显地提高UV反应强度,因此MW与UV之间的协同作用可有效地激活包括SPC在内的过氧化物。ZUO等^[87]在原有的MW/SPC体系中联合了UV,以构建MW-UV/SPC体系去除水中的卡马西平,发现MW-UV在SPC体系中生成自由基的速率要高于在其他几种氧化剂体系,可通过非选择性氧化降解污染物。

图 4 FeOCl/Vis/SPC 体系降解 RhB 的反应机制^[86]Fig. 4 Reaction mechanism for RhB degradation in FeOCl/Vis/SPC system^[86]

但由于处理过程中需要引进微波, 与 UV 催化体系一样, 该体系也被限制在较少的水量和特定的场所。GARZA-CAMPOS 等^[88]利用溶胶-凝胶浸涂法制备了 TiO₂ 薄膜, 建立了一种太阳能光电-Fenton (SPEF) 耦合 SPC (SPEF-SPC) 体系, 用于降解阿特拉津, 研究表明, SPEF-SPC 体系较 SPEF、EF (电芬顿)、OA (阳极氧化) 处理去除效果更佳, 主要反应机理包括 OA 在阳极处发生水氧化以及 Fe²⁺ 与水中的 H₂O₂ 发生的芬顿反应、太阳光与 SPEF-SPC 耦合发生的光解反应以及在 TiO₂ 表面形成的额外氧化剂, 同时 Fe(III)-羧酸盐络合物在太阳光的作用下发生光解, 也能促进降解反应。

3 过碳酸盐高级氧化法在水处理中的应用

3.1 去除水中的有机污染物

3.1.1 抗生素类污染物

开发抗生素污染废水的高效处理方法成为当下国内外环境污染控制领域的研究热点, 过碳酸盐高级氧化技术已应用于水中四环素类^[16,76,89]、磺胺类^[24,62,78,81]、喹诺酮类^[70]等抗生素的降解。除了 Fe²⁺ 等常规催化剂, 介质阻挡放电等离子体、含铜沸石结合可见光照条件, 均可实现对 SPC 的活化和对四环素的高效降解 (94%~100%)。富铁污泥生物炭 (Fe-BC)^[62]、含铁金属有机框架^[24]、超薄 C₃N₅ 光催化剂^[81] 以及 O₃^[78] 被证实可高效活化 SPC 去除水中的磺胺甲噁唑, 尤其是 Fe-BC/SPC 体系可在 5 min 内去除 100% 的磺胺甲噁唑, 羟基化、-NH₂ 基团氧化、O-N 键和 N-S 键断裂是主要反应途径。黄铜矿/SPC 和 CuS/四乙酰乙二胺/SPC 体系被报道可分别去除水中 86.4% 和 93.6% 的磺胺二甲嘧啶^[55,57]。真空 UV/SPC 处理在有效降低废水中环丙沙星的同时, 还能灭活水中的大肠杆菌, 显著降低废水的毒性^[70]。在 WS₂

作为助催化剂的 Fe³⁺/SPC 体系 10 min 内可去除所有的甲硝唑, 即使在第 5 次循环后该体系仍然实现了 75% 的去除率, 且对 pH 有着较宽的适用范围^[58]。

3.1.2 农药类污染物

活化过碳酸盐高级氧化法能高效降解除草剂与杀虫剂类污染物。如 UV 活化 SPC 处理可通过脱烷基化、脱氯羟基化、烷基羟基化、烷氧基化和烯化反应转化除草剂阿特拉津为低毒产物^[90]。在玻璃球上制备的锐钛矿 TiO₂ 膜作为 SPC 的催化剂, 在太阳光下照射 5 h 可获得 80% 的阿特拉津矿化率^[88]。US 和 MW 处理均可显著加速 SPC 溶液中除草剂 2,4-二氯苯氧乙酸的降解速率, 从而大大节省了氧化剂并缩短了反应时间^[71]。戴竹青等^[49]和朱颖一等^[84]分别采用纳米 Fe₃O₄ 和超声波辅助 Fe²⁺ 作为 SPC 的催化剂, 考察对水中有机氯杀虫剂滴滴涕的去除效果, 发现滴滴涕及其脱氯产物去除率均能达到 90% 左右, 总毒性削减率高达 98.2%, 尤其在碱性条件下去除率更佳。YU 等^[79]将 SPC 引入 O₃ 氧化工艺降解水中的有机磷杀虫剂敌敌畏, 结果表明, 敌敌畏降解速率常数比单独 O₃ 氧化提高 2 倍以上, 最高去除率达到了 99.1%。

3.1.3 染料类污染物

染料废水成分复杂、难以生物降解, 而过碳酸盐氧化法对各种染料废水中的亚甲基蓝^[51,82]、甲基蓝^[77]、酸性橙^[53,91]、苋菜红^[54,59]、活性红^[39]、罗丹明 B^[86] 等污染物的高效去除能力已经有多个研究报告。尤其是含铁催化剂, 多被用于活化 SPC 体系处理染料废水。研究表明, $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{SPC}) : n(\text{酸橙 7}) = 15 : 10 : 1$ 时, 去除率最高可达的 95%, 且去除率不受多种阴阳离子的干扰^[77]。Fe₃O₄ 的磁效应赋予催化剂可回收的特性, 制备的纳米片状 Mn₂O₃@α-Fe₃O₄^[54]、Fe₃O₄-CuO^[53] 及掺杂 Fe₃O₄ 的沸石咪唑盐骨架^[51] 等复合催化剂在活化 SPC 降解不同染料的过程中, 不仅反应速率常数比 Fe₃O₄/SPC 体系大幅增加, 且重复使用多次后仍保持较高的催化活性, 处理染料废水时拥有广泛的 pH 适应能力。此外, 二茂铁^[59] 和 FeOCl^[86] 等含铁化合物同样显示出较强的活化 SPC 脱色苋菜红和罗丹明 B 的效果, 且具有优异的催化持久性和稳定性, 在 5 次重复利用后仍能达到 92.4% 的去除率。HUANG 等^[77] 利用等离子体中的 O₃ 活化 SPC 对处理染料废水, 发现碱性条件比酸性条件更利于反应的进行, 在质量浓度为 50 mg/L 的 SPC 最佳用量下, 30 min 内甲基蓝的去除率达到 85.7%, 处理后废水的毒性下降。

3.1.4 内分泌干扰物

内分泌干扰物由于对人和动物激素功能及内分泌系统的严重危害, 已成为备受关注的一类新型环

境污染物。活化过碳酸盐氧化法对内分泌干扰物的降解主要集中在 BPA^[36,52,85,92-94]和邻苯二甲酸酯^[63,72,75]这两类污染物。例如：利用 UV 活化 SPC 降解 BPA 的研究结果表明^[92-94]，该处理体系不仅能有效降解 BPA，还能将其矿化为小分子无机物，实现对 BPA 的解毒作用，但添加不同阴离子时去除率会受到不同程度的影响。但这些研究在对比 UV/SPC 和 H₂O₂/SPC 两种不同体系的去除率时却得出完全不同的结果，这可能和研究所采取的工艺参数和水质条件等有关。另外，在脉冲光联合 Fe²⁺活化 SPC 体系中，BPA 在最优条件下的降解速率是单一工艺中的 5 倍，最高去除率可达到 99.67%^[85]。海藻生物炭^[63]、微波辐射^[72]和放电等离子体^[75]可作为 SPC 的高效活化方法，分别用于降解水中的邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二丁酯，最佳条件下的去除率分别达到 92.1%、63.0%和 85.5%，主要降解中间体包括邻苯二甲酸单甲酯、邻苯二甲酸酐、乙酸、甲酸和草酸等产物。

3.1.5 有机氯溶剂

有机氯溶剂是地下水中常见的有毒有害污染物，活化过碳酸盐氧化法是降解地下水有机氯溶剂的有效方法之一。DANISH 等^[44,47-48]采用沸石负载纳米零价金属（铁、铁铜、铁镍）作为 SPC 的非均相活化剂，以模拟地下水中 TCE 为目标污染物开展了一系列研究，不同催化体系下 TCE 的去除率均可达到 90%以上，尤其是使用负载型双金属催化剂时效果更佳，还能有效缓解金属离子的浸出，该技术对降解地下水中的 TCE 具有一定的应用潜力；另一类高效去除 TCE 的方法是有机酸螯合 Fe²⁺/Fe³⁺活化 SPC 处理体系，有机螯合剂的存在能有效缓解表面活性剂对 TCE 降解的抑制作用，减少地下水中无机离子的影响，提高处理体系对 pH 的适应性，从而极大地促进 TCE 的脱氯降解以及矿化^[30,32-34,42]。而 MIAO 等^[18,31,95]则针对地下水中四氯乙烯（PCE）的去除开展了一系列研究，当 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{SPC}) : n(\text{PCE}) = 8 : 8 : 1$ 时，PCE 可在 5 min 内被快速氧化降解，而 6 种螯合剂的添加显著增强了 PCE 的降解。研究还发现，几种还原剂的加入有利于去除率的提升，适当条件下 PCE 几乎完全被去除^[31]。类似的促进作用同样被观察在乙醇对 Fe²⁺活化 SPC 降解四氯化碳（CT）的强化作用，最佳条件下 CT 被完全去除，但该体系仅在酸性条件下效果明显^[35]。

3.1.6 苯及其苯系物

国内外研究学者发现，所构建的不同过碳酸盐高级氧化体系能高效降解水中的苯以及乙苯、苯胺等苯系物。FU 等^[19,21]分别用 Fe²⁺和 Fe³⁺活化 SPC 降解水中的苯，发现在 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{SPC}) : n(\text{苯}) = 10 : 1$

以及 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{SPC}) : n(\text{苯}) = 4 : 6 : 1$ 的最佳条件下，苯分别在 20 和 180 min 内被完全去除，尤其在碱性条件下处理效果更佳。而用 CIT 和 OA 分别螯合 Fe²⁺活化 SPC 处理含苯实际地下水时，相同时间内苯的去除率相比于 Fe²⁺/SPC 体系均可提升 30%以上，两种螯合剂的添加可有效避免阴离子的不利影响，并确保了在更宽的 pH 范围内高的苯去除率^[96-97]。CUI 等^[28]发现，EDDS/Fe³⁺/SPC 体系在 180 min 内可去除 80%以上的乙苯，体系产生的自由基通过攻击苯环上的乙基完成对乙苯的降解。LI 等^[65]使用 UV/SPC 系统研究了苯胺的降解性能，当 SPC 溶液浓度从 1.0 mmol/L 增至 8.0 mmol/L，UV 辐照度从 17.85 mW/cm² 增至 31.50 mW/cm² 时，苯胺的去除率可增至 99%以上，初始 pH 和无机阴离子的添加对苯胺降解没有显著影响。此外，在钒活化 SPC 体系中， $n(\text{V}^{4+}) : n(\text{SPC}) : n(\text{苯胺}) = 1 : 10 : 1$ 时，苯胺可完全去除，而且 V⁴⁺/SPC 在中性或碱性的条件下均可有效降解苯胺，弥补了 V⁴⁺/H₂O₂ 体系只能应用于酸性环境的不足，适用于有机废水、地下水等中性或偏碱性废水的处理^[37]。

3.1.7 其他污染物

除了上述污染物之外，一些研究还报道了活化过碳酸盐氧化法对水中多环芳烃^[56,64,98]、酚类化合物^[41,43]、化学试剂^[38,99]、石化废水^[69]、药物及中间体^[23,87]、食品添加剂^[80]等污染物的处理，采用 SPC 活化包括 Fe²⁺、nZVI、mZVI、S-nZVI、S-Fe-Mn@BC、O₃、TAED、1-乙酰胍、UV 等多种理化方法，表明过碳酸盐高级氧化技术在水处理中具有广泛的应用潜力。

3.2 膜污染控制

超滤（UF）膜作为最有潜力的水处理技术之一，在净化废水方面显示出良好的应用前景。然而，水处理过程中产生的膜污染仍是超滤技术在实践中广泛应用的关键限制因素，而高级氧化技术是膜清洁的最有效方法之一。MO 等^[100]采用铁离子活化双氧化剂（过硫酸盐/过碳酸盐）预处理方法降解饮用水源中的天然有机物后，UF 膜表面堆积的致密污垢层被去除，滤饼层变得松散和薄，膜上的污垢得到了有效缓解。LIAN 等^[101]为了改善 UF 膜性能并减轻藻类污垢造成的膜污染，提出了将高铁酸盐和 SPC 耦合的新策略，在混凝、吸附和氧化三重作用下，可逆和不可逆污垢阻力分别降低 98.5%和 69.4%，有效控制了藻类污垢引起的膜污染问题。CHENG 等^[102]将活化 SPC 氧化与聚合氯化铝混凝相结合的工艺用于减轻水处理中的藻类膜污染，结果表明，膜上的不可逆和可逆污垢都得到了有效控制，尤其是不可逆污垢减少了 90.5%。CHANG 等^[103]研究表明，UV/SPC 和 Fe(III)混凝相结合构建的 Fe(III)-UV/

SPC 体系有效降低了天然有机物引起的膜污染程度, 处理后跨膜压力和可逆膜阻力均大幅下降, 滤饼层结构的破坏、污染物浓度的降低以及膜表面出现的许多渗透孔是 UF 膜污染减轻的主要原因。LI 等^[50]通过简单的膜清洗压制技术设计了 SPC-MnO₂ 泡腾片, 分散在水中用于膜清洁, 通过 SPC 与 MnO₂ 的协同作用, 药剂在 5 min 内高效地清洁被腐植酸污染的膜, 不可逆污染阻力降低了 90% 以上, 改善了 MnO₂-H₂O₂ 会造成膜损伤的缺陷, 是一种更高效、持久的膜清洁方法。

3.3 污泥脱水

作为废水生物处理不可避免的副产品, 废活性污泥 (WAS) 含有重金属、病原菌和难降解有机物等, 需要经过污泥处置以减轻对生态环境可能带来的风险, 而脱水处理是污泥处置的重要一步, 可有效降低污泥处理、运输和后续处置的成本。LING 等^[104]研究发现, Fe(II)/SPC 处理促进了 WAS 的脱水, 处理后污泥比阻和含水率分别下降 80% 和 15%。体系产生的具有较高氧化能力的活性氧物种可以直接破坏污泥的紧凑结构, 尤其可以直接攻击胞外聚合物 (EPS) 中产生高持水能力的含氧和含氮基团, 导致 EPS 的分解和细胞的裂解, 然后释放出结合水。LI 等^[17,105]分别构建了 2 种不同的活化 SPC 体系用于 WAS 脱水处理, 其中 ZVI/SPC 调理使脱水滤饼的含水率从对照的 90.5% 降至 69.9%, 而 Fe²⁺/SPC 体系可将含水率从对照的 90.8% 降至 55.6%。体系中产生的 •OH 和 Fe(III) 物种是增强污泥脱水能力的 2 个主要因素, •OH 不仅导致 EPS 的塌陷和碎裂, 还导致细胞壁的损伤和细胞膜的渗透, 使 EPS 结合水和细胞内水的释放。Fe(II) 的氧化产物 Fe(III) 物种减少了 WAS 的负电荷和水亲和表面积, 促进了 WAS 的团聚和疏水性。该工艺还减少了污泥中的难降解有机物和大肠杆菌, 有利于污泥的后续土地应用。

3.4 污泥厌氧消化

作为 WAS 处理的常用途径, 厌氧发酵可以同时实现污泥减量、无害化和资源回收的目标, 并带来巨大的经济和环境效益。过碳酸盐氧化体系可以在很大程度上加速 WAS 的溶解和水解, 提高 WAS 释放的有机物的生物利用度, 为实际运行中的污泥减量和资源回收提供了一种有效的技术。WANG 等^[106]使用 SPC 作为 WAS 厌氧发酵的预处理过程, 显著提高了 WAS 厌氧发酵过程中短链脂肪酸 (SCFA) 的产量, 其最大产量达到 1605.7 mg COD (化学需氧量) /L, 为对照的 8.4 倍, SCFA 积累的最佳时间也明显缩短, 同时 SPC 还显著提高了水解和/或产酸微生物的相对丰度。当 SPC 和 US 联合用于预处理 WAS 时, 可明显降低粒子有机物的生物降解阻力,

诱导总短链羧酸 (SCCAs) 和乙酸盐的产量大大增加, 最佳条件下分别达到 392.8 和 204.6 mg COD/g, 这与 US/SPC 处理明显上调了水解酶和 SCCAs 产生酶, 改变了微生物结构并刺激了功能性细菌的富集有关^[74]。ZHANG 等^[107]在研究 SPC 对 WAS 厌氧发酵产挥发性脂肪酸 (VFAs) 的影响时也发现了类似的结果, 添加 SPC 处理的 VFAs 的最大产量可接近对照的 5 倍, 为进一步的产酸代谢过程提供更多的生物可用性底物。SPC 还显著提高了发酵微生物的丰度以及与底物代谢相关的微生物活性。

3.5 SPC 与其他氧化剂在水处理中的性能比较

一些学者对比了在相同的活化条件下, SPC 与 H₂O₂、过一硫酸盐 (PMS)、过二硫酸盐 (PDS)、PAA 等其他几种氧化剂去除水中有机污染物的性能 (表 2)。

表 2 SPC 与其他氧化剂去除有机污染物性能的比较
Table 2 Comparison of removal performance of organic pollutants among SPC and other oxidants

活化方法	氧化剂	污染物	去除率/%	参考文献
UV	PDS	土霉素	60.6	[108]
	SPC		65.8	
UV	PDS	糠醛	99.4	[109]
	H ₂ O ₂		91.7	
	SPC		95.7	
UV	PDS	BPA	24	[94]
	H ₂ O ₂		27	
	PAA		16	
	SPC		35	
Fe(II)	PDS	BPA	92.98	[100]
	SPC		85.41	
Fe(II)-CA	PDS	菲	86	[110]
	SPC		82	
Mn ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	PMS	环丙沙星	90	[111]
	PDS		89	
	H ₂ O ₂		78	
	PAA		50	
	SPC		55	
电化学活化	PMS	垃圾渗滤液	65.4	[112]
	PDS		56.8	
	H ₂ O ₂		69.6	
	SPC		55.9	
MW/UV	PMS	卡马西平	97	[87]
	PDS		99	
	H ₂ O ₂		90	
	SPC		70	
Fe ₂ O ₃	PMS	2,4-氯苯氧乙酸	79.8	[113]
	PDS		75.6	
	H ₂ O ₂		41.2	
	SPC		32.9	
CeO ₂ -Fe ₃ O ₄	PMS	直接红 16	100.0	[114]
	PDS		100.0	
	H ₂ O ₂		95.3	
	SPC		87.0	
石墨毡/Fe ₃ O ₄	PMS	酸性黄 36	100	[115]
	PDS		100	
	H ₂ O ₂		97	
	SPC		84	

在利用 UV 作为活化手段的一些研究中, SPC 的降解性能与 PDS、H₂O₂ 体系相差不大, 甚至略高

于这些体系的氧化降解能力^[94,108-109]。然而,在大多数均相和非均相活化体系的研究中,SPC 对各类有机污染物的降解性能要明显弱于 PMS、PDS 以及 H₂O₂,但略强于 PAA 体系^[87,100,110-115]。这主要与不同氧化剂在活化过程中产生的自由基类型及性能有关,SPC 在水中释放的 CO₃^{•-}通过与•OH 反应生成低反应活性的•CO₃⁻〔式(7)〕,可能在某种程度上抑制了•OH 对污染物的降解活性^[111,113,115]。

4 结束语与展望

活化过碳酸盐高级氧化技术是以激发 H₂O₂ 生成•OH,通过•OH 引导的链式反应,促成多种自由基参与反应的降解体系,由于在水处理中表现出良好的应用潜力,引起国内外学者的广泛兴趣。该技术在维持良好的催化能力的同时,在环境效应、经济适用和形态安全等方面呈现出不同程度的优异性。目前,过碳酸盐高级氧化技术仍处于初级阶段,在实际应用前还需要在以下几个方向继续开展研究,以推动该技术的不断完善和实际应用性,进而实现该技术在污染控制领域的更多可能。

(1) 目前,所用主导活化材料成分单一,无论是在均相还是非均相活化体系,主要是以铁等少数金属基材料为主,仍需继续开发环境友好型过碳酸盐活化方法或策略,如考虑利用废弃物作为高效催化剂的生产原料或采用更加节能、绿色的合成方法。

(2) 目前,常用的金属基催化剂在应用过程中存在金属离子流失的问题,同时废水处理悬浮液中的金属催化剂也可能被意外释放到环境中,都可能对生态环境造成一定的污染风险。因此,今后需要开发催化性能更稳定的金属基催化剂,或设计更完善的反应工艺与反应器来限制金属离子释放的风险,如催化氧化和膜分离过程相结合工艺的应用。

(3) 由于实际水体环境更复杂,该技术在应用于实际环境前,应在真实的废水基质中验证氧化过程的有效性,自然因子对过碳酸盐体系的影响也需进一步探索,否则就无法确认所制备的催化剂在实际废水处理应用中的价值。

(4) 了解水处理过程中水质的毒性变化对于准确评价过碳酸盐高级氧化法的性能至关重要。需要在全面了解中间产物产生规律与体系处理性能之间关系的基础上,不断提高对污染物的矿化效率,如可以与其他成熟技术(如生物处理、吸附、膜技术、混凝和絮凝)相结合,以减轻出水的毒性。

(5) 目前,活化过碳酸盐高级氧化法降解的目标污染物主要集中在抗生素、染料、农药等典型污染物,应加强对其他种类有机污染物如全氟化合物、溴代阻燃剂、药品和个人护理用品、微塑料等新型

污染物的降解性能和转化途径的研究。

参考文献:

- [1] LIU P (刘沛), HUANG H M (黄慧敏), YU T (余涛), *et al.* Present situation, problems and treatment countermeasures of emerging pollutants in China[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning (环境监测与预警)*, 2022, 14(5): 27-30, 70.
- [2] HU S Y (胡诗越), YUAN J H (原金海), TANG Q (唐倩), *et al.* Treatment of high-concentration and high-salt chlorpyrifos wastewater by catalytic wet air oxidation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 819-827.
- [3] CHEN G Y (陈冠益), YU Y (余洋), LI N (李宁), *et al.* Application of sludge biochar-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 47-55.
- [4] XIAO P F (肖鹏飞), JIANG S J (姜思佳). Research progress in remediation of organic contaminated soil by activated persulfate oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(12): 4862-4873.
- [5] ZHANG L X (张凌星), XIAO P F (肖鹏飞). Research progress on treatment of antibiotic wastewater by activated persulfate oxidation[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2021, 41(5): 29-35.
- [6] MUSAJAN Z (祖丽呼玛尔·木沙江), ZHAO J (赵静), XIAO P F (肖鹏飞). Application progress of metal nanomaterials in persulfate-based advanced oxidation process[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(4): 194-201.
- [7] ZHANG L X (张凌星), WANG W N (王文娜), XIAO C H (肖常泓), *et al.* Application progresses of graphene materials in persulfate-based advanced oxidation process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2022, 42(2): 148-154.
- [8] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxydisulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [9] LIAO B (廖兵), XU W (胥雯), YE Q Y (叶秋月). A review of activated percarbonate and peroxydicarbonate in the field of water treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(6): 3235-3248.
- [10] LIU X, HE S, YANG Y, *et al.* A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water[J]. *Environmental Research*, 2021, 200: 111371.
- [11] HAN M Q, WANG H, JIN W, *et al.* The performance and mechanism of iron-mediated chemical oxidation: Advances in hydrogen peroxide, persulfate and percarbonate oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 128: 181-202.
- [12] XIAO P F, AN L, WU D D. The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation process: A review[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35: 667-683.
- [13] BOHNHARDT A, KUHNE R, EBERT R U, *et al.* Indirect photolysis of organic compounds: Prediction of OH reaction rate constants through molecular orbital calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(45): 11391-11399.
- [14] MOTAMEDE M, YERUSHALMI L, HAGHIGHAT F, *et al.* Recent developments in photocatalysis of industrial effluents: A review and example of phenolic compounds degradation[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133688.
- [15] HAN S (韩爽), XIAO P F (肖鹏飞). Application progress of persulfate activation technology in degradation of tetracycline antibiotics[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2021, 40(9): 2873-2883.
- [16] PIMENTEL J A I, DONG C D, GARCIA-SEGURA S, *et al.* Degradation of tetracycline antibiotics by Fe²⁺-catalyzed percarbonate oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 781: 146411.
- [17] LI Y F, ZHU Y Q, WANG D B, *et al.* Fe(II) catalyzing sodium

- percarbonate facilitates the dewaterability of waste activated sludge: Performance, mechanism, and implication[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115626.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] LI Y F, WANG D B, YANG G J, *et al.* Comprehensive investigation into *in-situ* chemical oxidation of ferrous iron/sodium percarbonate [Fe(II)/SPC] processing dredged sediments for positive feedback of solid-liquid separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130467.
- [21] FU X R, 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.
- [22] GAO H Y, YU H, YU J, *et al.* The key role of crystal boron in enhanced degradation of refractory contaminants using heterogeneous Fe³⁺/SPC system[J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 137131.
- [23] WANG Z, QIU W, PANG S Y, *et al.* Further understanding the involvement of Fe(IV) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe(II) for oxidative water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 842-847.
- [24] YIN R L, CHEN Y X, HE S X, *et al.* *In situ* photoreduction of structural Fe(III) in a metal-organic framework for peroxydisulfate activation and efficient removal of antibiotics in real wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121996.
- [25] LI J, WAN Y J, LI Y J, *et al.* Surface Fe(III)/Fe(II) cycle promoted the degradation of atrazine by peroxymonosulfate activation in the presence of hydroxylamine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117782.
- [26] FU X R, GU X G, LU S G, *et al.* Enhanced degradation of benzene by percarbonate activated with Fe(II)-glutamate complex[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 6758-6766.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] FAROOQ U, SAJID M, SHAN A, *et al.* Role of cysteine in enhanced degradation of trichloroethane under ferrous percarbonate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130221.
- [30] FAROOQ U, WANG F, SHANG J Y, *et al.* Heightening effects of cysteine on degradation of trichloroethylene in Fe³⁺/SPC process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139996.
- [31] MIAO Z W, GU X G, LU S G, *et al.* Enhancement effects of reducing agents on the degradation of tetrachloroethene in the Fe(II)/Fe(III) catalyzed percarbonate system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 530-537.
- [32] FU X R, BRUSSEAU M L, ZANG X K, *et al.* Enhanced effect of HAH on citric acid-chelated Fe(II)-catalyzed percarbonate for trichloroethene degradation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(31): 24318-24326.
- [33] HUANG J Y, ZHOU Z Y, LYU S G. Comparative study on trichloroethylene degradation enhanced by three organic acid chelating agents in sodium percarbonate/Fe(II) system in the presence of surfactant Fe[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108464.
- [34] HUANG J Y, ZHOU Z Y, ALI M, *et al.* Degradation of trichloroethene by citric acid chelated Fe(II) catalyzing sodium percarbonate in the environment of sodium dodecyl sulfate aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130798.
- [35] TANG P, JIANG W C, LU S G, *et al.* Enhanced degradation of carbon tetrachloride by sodium percarbonate activated with ferrous ion in the presence of ethyl alcohol[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(3): 356-364.
- [36] LAI L D, ZHOU H, LAI B. Heterogeneous degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate activated with vanadium-titanium magnetite: Performance, transformation pathways and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 633-645.
- [37] 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.
- [38] QI L H, ZUO G M, CHENG Z X, *et al.* Treatment of chemical warfare agents by combined sodium percarbonate with tetraacetylenediamine solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 197-205.
- [39] DONG Y C, BIAN L R, ZHANG C C, *et al.* Comparison of four oxidants activated through tetraacetylenediamine for developing sustainable and rapid degradation of organic dye[J]. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 2020, 136(4): 389-403.
- [40] WANG Q R (王奇瑞), SHI Y X (史怡璇), LYU S Y (吕诗怡). Application progress of carbon material supported metal catalyst in activation of persulfate[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2021, 49(2): 64-67.
- [41] XU L J, WANG J L. 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): 256-264.
- [42] HUANG J Y, ZHOU Z Y, DANISH M, *et al.* Synergistic strengthening of SPC/Fe(II) system by CA coupled with mZVI for trichloroethylene degradation in SDS-containing aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108276.
- [43] PENG X Q, LIU X C, ZHOU Y Y, *et al.* New insights into the activity of a biochar supported nanoscale zerovalent iron composite and nanoscale zero valent iron under anaerobic or aerobic conditions[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(15): 8755-8761.
- [44] DANISH M, GU X G, LU S G, *et al.* Role of reactive oxygen species and effect of solution matrix in trichloroethylene degradation from aqueous solution by zeolite-supported nano iron as percarbonate activator[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(9): 6959-6973.
- [45] FAROOQ U, DANISH M, LU S G, *et al.* Synthesis of nZVI@reduced graphene oxide: An efficient catalyst for degradation of 1,1,1-trichloroethane (TCA) in percarbonate system[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43: 3219-3236.
- [46] LI Y J, DONG H R, XIAO J Y, *et al.* Advanced oxidation processes for water purification using percarbonate: Insights into oxidation mechanisms, challenges, and enhancing strategies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130014.
- [47] 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.
- [48] DANISH M, GU X G, LU S G, *et al.* An efficient catalytic degradation of trichloroethene 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.
- [49] DAI Z Q (戴竹青), LIANG L (梁路), WANG M X (王明新), *et al.* Degradation of DDTs by nano Fe₃O₄/sodium percarbonate and their degradation products[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2019, 39(4): 1183-1190.
- [50] LI B D, HAN Z W, MA J, *et al.* Novel sodium percarbonate-MnO₂

- effervescent tablets for efficient and moderate membrane cleaning[J]. *Water Research*, 2022, 220: 118716.
- [51] SAJJADI S, KHATAEE A, SOLTANI R D C, *et al.* Implementation of magnetic Fe₃O₄@ZIF-8 nanocomposite to activate sodium percarbonate for highly effective degradation of organic compound in aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 68: 406-415.
- [52] XU X M, ZHOU Y H, LI S S, *et al.* Activation of sodium percarbonate with Fe₃O₄@MXene composite for the efficient removal of bisphenol A[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108702.
- [53] XU J (徐劫), WANG L (王琳), CHEN J B (陈家斌), *et al.* Degradation of AO7 with magnetic Fe₃O₄-CuO heterogeneous catalyzed sodium percarbonate system[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2020, 41(4): 1734-1742.
- [54] XU M J (徐铭骏), GUO Z C (郭兆春), LI L (李立), *et al.* Degradation of azo dyes by sodium percarbonate activated with nanosheet Mn₂O₃@ α -Fe₃O₄[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(2): 1043-1053.
- [55] LI Y T, DONG H R, XIAO J Y, *et al.* Insights into a novel CuS/percarbonate/tetraacetythylenediamine process for sulfamethazine degradation in alkaline medium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128999.
- [56] SHENG X X, LYU S G. Insights into enhanced removal of fluoranthene by sulfidated nanoscale zero-valent iron: In aqueous solution and soil slurry[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137172.
- [57] LI Y J, DONG H R, LI L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethazine *via* activation of percarbonate by chalcopyrite[J]. *Water Research*, 2021, 202: 117451.
- [58] PAN S Y, ZHAO T T, LIU H L, *et al.* Enhancing ferric ion/sodium percarbonate Fenton-like reaction with tungsten disulfide cocatalyst for metronidazole decomposition over wide pH range[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 425: 139245.
- [59] LIN K Y A, LIN J T, LIN Y F. 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.
- [60] XIAO P F (肖鹏飞), AN L (安璐), HAN S (韩爽). Research advances on applying carbon materials to activate persulfate in advanced oxidation technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(8): 3293-3306.
- [61] HUNG C M, HUANG C P, CHEN C W, *et al.* Activation of percarbonate by water treatment sludge-derived biochar for the remediation of PAH-contaminated sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114914.
- [62] MO Z H, TAN Z X, LIANG J L, *et al.* Iron-rich sludge biochar triggers sodium percarbonate activation for robust sulfamethoxazole removal: Collaborative roles of reactive oxygen species and electron transfer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141150.
- [63] HUNG C M, HUANG C P, CHEN C W, *et al.* The degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP, in sediments using percarbonate activated by seaweed biochars and its effects on the benthic microbial community[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 292: 126108.
- [64] ZHANG X, ZHANG X D, ZHAO S, *et al.* Sulfurized bimetallic biochar as adsorbent and catalyst for selective co-removal of cadmium and PAHs from soil washing effluents[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 314: 120333.
- [65] LI L, GUO R N, ZHANG S, *et al.* Sustainable and effective degradation of aniline by sodium percarbonate activated with UV in aqueous solution: Kinetics, mechanism and identification of reactive species[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112176.
- [66] 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.
- [67] HUANG Y X, BU L J, WU Y T, *et al.* Degradation of contaminants of emerging concern in UV/sodium percarbonate Process: Kinetic understanding of carbonate radical and energy consumption evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 135995.
- [68] DENG J, CAI A H, LIANG X, *et al.* Comparison of UV and UV-LED activated sodium percarbonate for the degradation of *O*-desmethylvenlafaxine[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 136: 656-667.
- [69] BABAEI A A, GHANBARI F. COD removal from petrochemical wastewater by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/percarbonate: Biodegradability improvement and cost evaluation[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2016, 6(4): 484-494.
- [70] MOHAMMADI S, MOUSSAVI G, YAGHMAEIAN K, *et al.* Development of a percarbonate-enhanced vacuum UV process for simultaneous fluoroquinolone antibiotics removal and fecal bacteria inactivation under a continuous flow mode of operation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134064.
- [71] CRAVOTTO G, BINELLO A, CARLO S D, *et al.* Oxidative degradation of chlorophenol derivatives promoted by microwaves or power ultrasound: A mechanism investigation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(3): 674-687.
- [72] PENG Y F (彭远锋), LIN Q T (林亲铁), ZENG L Z (曾令泽), *et al.* Research on degradation of DBP by microwave-enhanced SPC process[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2017, 40(1): 37-41.
- [73] NAKASHIMA K, EBI Y, KUBO M, *et al.* Pretreatment combining ultrasound and sodium percarbonate under mild conditions for efficient degradation of corn stover[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 455-460.
- [74] WANG Y F, WANG X M, ZHENG K X, *et al.* Ultrasound-sodium percarbonate effectively promotes short-chain carboxylic acids production from sewage sludge through anaerobic fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 364: 128024.
- [75] WANG T C, JIA H Z, GUO X T, *et al.* Evaluation of the potential of dimethyl phthalate degradation in aqueous using percarbonate activated by discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 65-76.
- [76] TANG S F, YUAN D L, RAO Y D, *et al.* Percarbonate promoted antibiotic decomposition in dielectric barrier discharge plasma[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 669-676.
- [77] HUANG J W, PUYANG C D, GUO H. Sodium percarbonate activation by plasma-generated ozone for catalytic degradation of dye wastewater: Role of active species and degradation process[J]. *Catalysts*, 2022, 12: 681.
- [78] GUO H, LI D S, LI Z, *et al.* Promoted elimination of antibiotic sulfamethoxazole in water using sodium percarbonate activated by ozone: Mechanism, degradation pathway and toxicity assessment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118543.
- [79] YU X B, KAMALI M, VAN AKEN P, *et al.* Synergistic effects of the combined use of ozone and sodium percarbonate for the oxidative degradation of dichlorvos[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101721.
- [80] TAN C Q, XU Q L, ZHANG H C, *et al.* Enhanced removal of coumarin by a novel O₃/SPC system: Kinetic and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 100-108.
- [81] MA C, YU Z G, WEI J J, *et al.* Metal-free ultrathin C₃N₅ photocatalyst coupling sodium percarbonate for efficient sulfamethoxazole degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121951.
- [82] LI D Y, XIAO Y, PU M J, *et al.* A metal-free protonated g-C₃N₄ as an effective sodium percarbonate activator at ambient pH conditions: Efficiency, stability and mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 231: 225-232.

- [83] ZHOU Y (周阳), YING L Y (应路瑶), YU X (于欣), *et al.* Study on oxidative degradation of 2,4-dichlorophenol by alkaline and thermal co-activated sodium persulfate[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2021, 47(3): 68-72.
- [84] ZHU Y Y (朱颖一), WANG C C (王城晨), WANG M X (王明新), *et al.* Degradation of four typical DDTs by ultrasound-assisted sodium percarbonate activated by ferrous sulfate[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2019, 38(9): 2118-2127.
- [85] FADAEI S, TAHERI E, FATEHIZADEH A, *et al.* New combination of pulsed light and iron (II) for carbonate radical production to enhanced degradation of bisphenol A: Parameter optimization and degradation pathway[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 322: 116059.
- [86] CHEN M D, XU H M, WANG Q, *et al.* Activation mechanism of sodium percarbonate by FeOCl under visible-light-enhanced catalytic oxidation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 706: 415-420.
- [87] ZUO S Y, LI D Y, XU H M, *et al.* An integrated microwave-ultraviolet catalysis process of four peroxides for wastewater treatment: Free radical generation rate and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122434.
- [88] GARZA-CAMPOS B R, GUZMAN-MAR J L, REYES L H, *et al.* Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine[J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 26-33.
- [89] SHANGGUAN Z C, YUAN X Z, QIN C C, *et al.* Improving the removal of tetracycline *via* carbonate-mediated triplet-excited state by the Cu-containing zeolites activated percarbonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141046.
- [90] YU X L, JIN X, WANG N, *et al.* UV activated sodium percarbonate to accelerate degradation of atrazine: Mechanism, intermediates, and evaluation on residual toxicity by metabolomics[J]. *Environment International*, 2022, 166: 107377.
- [91] HUANG F Y, WANG H, RUAN X C, *et al.* Study on the catalytic degradation of Acid Orange 7 and the potential mechanism by ferrous-percarbonate[J]. *Water Environment Research*, 2022, 94: e10796.
- [92] 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.
- [93] GAO J, NUNES R F, O'SHEA K, *et al.* UV/sodium percarbonate for bisphenol A treatment in water: Impact of water quality parameters on the formation of reactive radicals[J]. *Water Research*, 2022, 219: 118457.
- [94] OZTURK P, KOBACUCUN O, ARSLAN-ALATON I. UV-C activation of peroxides for bisphenol A removal from a real water sample[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2021, 49: 2100050.
- [95] 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.
- [96] FU X R, WEI X Y, ZHANG W, *et al.* Enhanced effects of reducing agent on oxalate chelated Fe(II) catalyzed percarbonate system for benzene degradation[J]. *Water Supply*, 2022, 22: 208-219.
- [97] 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.
- [98] SHENG X X, XU Z Q, LIU Y L, *et al.* Fluoranthene removal in aqueous phase by Fe(II) activated sodium percarbonate: Mechanisms and degradation pathways[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48: 1645-1663.
- [99] QI L H, XIAO B R, KONG L C, *et al.* Decontamination of mustard sulfur and VX by sodium percarbonate complexed with 1-acetylguanidine as a novel activator[J]. *Water Science and Technology*, 2023, 87: 336-346.
- [100] MO J C, LIN T, ZHANG X, *et al.* Effects of Fe(II)-activated persulfate/sodium percarbonate (PS/SPC) pretreatment on ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms[J]. *Desalination*, 2023, 547: 116258.
- [101] LIAN J C, ZHANG L J, TAN F X, *et al.* Enhancing ultrafiltration of algal-rich water using ferrate activated with sodium percarbonate: Fouling variation, membrane fouling alleviation, and collaborative mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136377.
- [102] CHENG X X, LIAN J C, REN Z X, *et al.* Coupling sodium percarbonate (SPC) oxidation and coagulation for membrane fouling mitigation in algae-laden water treatment[J]. *Water Research*, 2021, 204: 117622.
- [103] CHANG X Q, LIN T, MO J C, *et al.* Coagulation combined with ultraviolet irradiation activated sodium percarbonate as pretreatment prior to ultrafiltration: Analysis of free radical oxidation mechanism and membrane fouling control[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132049.
- [104] LING X, DENG J, YE C, *et al.* Fe(II)-activated sodium percarbonate for improving sludge dewaterability: Experimental and theoretical investigation combined with the evaluation of subsequent utilization[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 799: 149382.
- [105] LI Y F, WANG D B, YANG G J, *et al.* In-depth research on percarbonate expediting zero-valent iron corrosion for conditioning anaerobically digested sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126389.
- [106] WANG Y F, SUN P Z, GUO H X, *et al.* Performance and mechanism of sodium percarbonate (SPC) enhancing short-chain fatty acids production from anaerobic waste activated sludge fermentation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 115025.
- [107] ZHANG Q, CHENG X S, WANG F, *et al.* Unveiling the behaviours and mechanisms of percarbonate on the sludge anaerobic fermentation for volatile fatty acids production[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 156054.
- [108] TURK O K, ADALAR G, GUVENC S Y, *et al.* Photodegradation of oxytetracycline by UV-assisted persulfate and percarbonate processes: Kinetics, influencing factors, anion effect, and radical species[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30: 869-883.
- [109] CAN-GUVEN E, DANISER Y, YAZICI G, *et al.* Effective removal of furfural by ultraviolet activated persulfate, peroxide, and percarbonate oxidation: Focus on influencing factors, kinetics, and water matrix effect[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 433: 114139.
- [110] YU S X, GU X G, LU S G, *et al.* Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 122-131.
- [111] BARZEGAR G, SABAGHAN M, AZADBAKHT O, *et al.* Ciprofloxacin degradation by catalytic activation of monopersulfate using Mn-Fe oxides: Performance and mineralization[J]. *Water Science & Technology*, 2023, 87: 1029-1042.
- [112] GHANBARI F, WANG Q L, HASSANI A, *et al.* Electrochemical activation of peroxides for treatment of contaminated water with landfill leachate: Efficacy, toxicity and biodegradability evaluation[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130610.
- [113] JAAFARZADEH N, GHANBARI F, AHMADI M. Catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by nano-Fe₂O₃ activated peroxymonosulfate: Influential factors and mechanism determination[J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 568-576.
- [114] GHANBARI F, AHMADI M, GOHARI F. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate *via* nanocomposite CeO₂-Fe₃O₄ for organic pollutants removal: The effect of UV and US irradiation and application for real wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115732.
- [115] AHMADI M, GHANBARI F. Organic dye degradation through peroxymonosulfate catalyzed by reusable graphite felt/ferriferous oxide: Mechanism and identification of intermediates[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 111: 43-52.