

•高级氧化技术在新污染物治理中的未来•

DOI:10.15961/j.jsuese.202300510



本刊网刊

## 硫化纳米零价铁活化过二硫酸盐降解废水中四环素

叶秋月<sup>1,2,3</sup>, 胡正春<sup>1,2</sup>, 王紫宜<sup>1,2</sup>, 胥雯<sup>1,2</sup>, 赵施怡<sup>1,2</sup>, 邓旭盈<sup>1,2</sup>, 郭明浩<sup>1,2</sup>, 郭娜<sup>4</sup>, 廖兵<sup>1,2,4\*</sup>

(1.成都理工大学 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川 成都 610059;

2.成都理工大学 生态环境学院 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 四川 成都 610059;

3.四川聚汇兴源建筑工程设计有限公司, 四川 成都 610000;

4.四川建筑职业技术学院 四川省城市污泥建材资源化利用工程研究中心, 四川 德阳 618000)

**摘要:** 硫化零价铁(S-nZVI)因其电子传递效率高、选择性好,近年来在水处理领域应用广泛。将S-nZVI与高级氧化技术结合,可发挥材料优异的催化性能,实现对污染物的高效降解。本文以硫脲为硫源制备高活性S-nZVI,构建S-nZVI活化过二硫酸盐(PDS)高级氧化体系实现对四环素(TC)的高效降解。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、比表面积(BET)、X射线光电子能谱仪(XPS)等表征方法分析S-nZVI的组成结构和表面形貌,考察硫铁物质的量的比(S/Fe)、硫化时间、S-nZVI投加量、PDS浓度、溶液初始pH和共存离子对TC降解的影响作用,通过活性物种淬灭实验和电子顺磁共振实验(EPR)探究自由基和非自由基活性物质对TC的降解作用,利用液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析TC降解的可能路径。结果表明:纳米零价铁(nZVI)经硫化改性后,比表面积增大,Fe和S均匀地分布在材料表面;S/Fe对TC降解的影响作用较小,TC降解率与S-nZVI投加量和PDS浓度呈正相关,但随着硫化时间增加呈现降低趋势;S-nZVI/PDS体系在较宽pH范围(pH=5~9)内均具有较优的TC降解效果;反应溶液中存在不同阴离子时,TC降解率受到不同程度抑制作用,其中 $\text{HCO}_3^-$ 抑制作用最为显著;当S/Fe为0.028、硫化时间为2 h、S-nZVI投加量为1 g/L、PDS浓度为2 mmol/L,不调节初始溶液pH时,反应120 min后TC降解率可达94.6%;S-nZVI/PDS体系的活性物种除常见自由基( $\text{SO}_4^-$ 和 $\text{HO}^\cdot$ )外,还包括非自由基活性物质Fe(IV),但Fe(IV)对TC的降解作用较小;TC降解主要通过特定官能团裂解和开环反应进行,最终氧化降解成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

**关键词:** 硫化纳米零价铁;过二硫酸盐;四环素;影响因素;降解机理

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2024)04-0035-11

四环素(TC)是一类典型的抗生素污染物,具有较强的持久性、生物累积性和缓慢生物降解性等特点<sup>[1]</sup>,给人类健康和生态环境带来潜在危险<sup>[2]</sup>。因此,高效去除废水中的四环素类抗生素尤为重要。抗生素的传统处理方法包括离子交换法、吸附法、膜分离法以及生物处理法等,但这些方法存在处理周期长、降解不彻底、容易造成二次污染等问题<sup>[3]</sup>。高级氧化法(AOPs)因氧化能力强、降解彻底且操作简单,在难降解有机物处理领域具有良好的研究前景<sup>[4]</sup>,包括臭氧氧化法、Fenton和类Fenton氧化法以及过硫酸盐(PS)氧化法等<sup>[4-6]</sup>,其中,PS氧化电位更高且pH适宜

范围大,应用领域更广泛。PS包括过一硫酸盐(PMS,  $\text{HSO}_5^-$ )和过二硫酸盐(PDS,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )。目前活化PS体系在抗生素类污染物的处理方面研究较为广泛,主要包括阿拉特津<sup>[7]</sup>、环丙沙星<sup>[8]</sup>、磺胺甲恶唑<sup>[9]</sup>和磺胺嘧啶<sup>[10]</sup>等抗生素类污染物。Giannakis等<sup>[11]</sup>研究表明,活化PS体系在抗生素类污染物的处理方面具有优异的降解性能,污染物降解反应快速且高效,在最佳反应条件下,污染物几乎被完全降解。Cao等<sup>[12]</sup>将活化PMS体系应用于TC降解得到较佳的降解效果,但PMS经活化后的溶液酸性很强,而PDS水溶液呈中性,反应温和,且PDS价格和毒性都更低,在实际应

收稿日期:2023-07-06 修回日期:2023-08-14 网络出版日期:2023-08-24

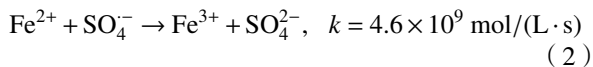
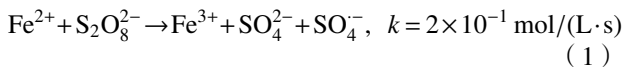
基金项目:国家自然科学基金项目(42007168);成都理工大学2020年度中青年骨干教师发展资助计划项目(10912-JXGG-06836)

作者简介:叶秋月(1997—),女,硕士。研究方向:水土污染控制与修复。E-mail: 848474637@qq.com

\*通信作者:廖兵,副教授, E-mail: liaobing17@cdut.edu.cn

用中更加经济友好<sup>[13]</sup>。

PS活化方式包括热活化、金属活化、紫外线活化等。 $\text{Fe}^{2+}$ 是一种高效活化剂,但其与硫酸根自由基( $\text{SO}_4^-$ )的反应速率比 $\text{SO}_4^-$ 生成速率快(式(1)和(2), $k$ 为速率常数)<sup>[14-15]</sup>,易产生自由基清除作用。零价铁(ZVI)可减缓 $\text{Fe}^{2+}$ 释放速度,同时 $\text{Fe}^0$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应不断生成 $\text{Fe}^{2+}$ ,可持续活化氧化剂,但ZVI容易钝化导致反应活性低。将ZVI进行硫化改性后,硫铁化物( $\text{FeS}_x$ )作为半导体可以促进 $\text{Fe}^{2+}$ 析出,同时提高ZVI比表面积和反应活性位点<sup>[16-17]</sup>。Dong等<sup>[18]</sup>研究表明, $\text{Fe}^{2+}$ 活化PS过程中除产生典型活性自由基( $\text{SO}_4^-$ 和 $\text{HO}^\cdot$ )外,还含有非自由基活性物质 $\text{Fe(IV)}$ 。近年来,硫化纳米零价铁(S-nZVI)活化PS体系成为高级氧化体系的研究热点,具有效率高、速度快、反应彻底等优势,在处理含有难降解有机污染物的废水和地下水领域中研究广泛<sup>[5]</sup>。



因此,结合考虑TC的高效降解性与反应体系的经济友好性,采用硫化纳米零价铁(S-nZVI)高效活化PDS降解TC,考察不同因素对TC降解效能的影响,确定最佳降解效果;同时,对TC降解机制进行深入探究,在确定自由基活性物质降解作用的基础上,研究非自由基活性物质 $\text{Fe(IV)}$ 对TC的降解作用;最后,阐明TC降解过程的可能路径,为水体中抗生素的处理技术提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

四环素盐酸盐( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{HCl}$ )和四水氯化亚铁( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )购于西亚化学有限公司,甲基苯基亚砷( $\text{PMSO}$ )和苯甲砷( $\text{PMSO}_2$ )购于上海阿拉丁生化科技有限公司,硫脲( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ )、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、叔丁醇( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )等其他试剂均购于成都科隆化学有限公司,以上试剂均为分析纯。实验过程用水均为超纯水。

### 1.2 S-nZVI的制备

将500 mL  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.05 mol/L)溶液加入充满氮气的1 L三颈烧瓶中;将400 mL  $\text{NaBH}_4$  (0.025 mol/L)溶液逐滴加入该溶液,以350 r/min的转速搅拌,滴加完成后继续搅拌30 min;将生成的黑色颗粒用超

纯水洗涤两次、无水乙醇洗涤一次并抽滤;随后于60 °C真空干燥8 h得到纳米零价铁(nZVI)。按不同硫铁物质的量的比(S/Fe=0.028、0.056、0.084、0.112、0.140)称取一定质量nZVI于100 mL不同浓度的硫脲溶液中,超声30 min后在200 r/min转速下硫化2 h。后续洗涤和干燥过程与nZVI制备过程相同。

### 1.3 实验方法

降解实验均在含有100 mL TC (100 mg/L)的250 mL锥形瓶中进行,加入一定量S-nZVI和PDS进行反应,转速为200 r/min,温度为25 °C。在特定时间点取2 mL反应溶液,并加入2 mL无水乙醇淬灭,随后用0.22 μm有机滤膜过滤,滤液稀释后使用紫外分光光度计进行测定,检测波长为350 nm。影响因素实验变量设定如下:S/Fe设为0、0.028、0.056、0.084、0.112、0.140;硫化时间设为2、4、6、8 h;S-nZVI投加量设为0、0.8、1.0、1.5 g/L;PDS浓度设为0、0.5、2.0、4.0 mmol/L;溶液初始pH设为5、7、9和未调节(pH为4左右);共存离子选定为 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ;离子浓度均设为0、1、10、100 mmol/L。溶液初始pH采用HCl或NaOH进行调节,其他影响因素实验均未调节pH。所有实验进行3次,结果以平均值和标准偏差的形式表示。

### 1.4 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司 Sigma 500)和透射电子显微镜(TEM,日本电子 JEM 2100F)分析催化剂表面形貌和结构,催化剂表面元素采用能谱仪(EDS,德国布鲁克 Xflash6130)测定,比表面积采用比表面积分析仪(BET,美国麦克 ASAP 2460)测定,材料晶体结构由X射线衍射仪(XRD,日本理学 smartlab9)检测,表面化学成分采用X射线光电子能谱技术(XPS,美国赛默飞 250Xi)测定。

### 1.5 分析方法

总有机碳(TOC)测定:TOC降解实验与影响因素实验一致,其中S/Fe为0.028,硫化时间为2 h,S-nZVI为1 g/L,PDS为2 mmol/L,未调节溶液初始pH。在0、10、30、90 min取3 mL反应溶液,立即加入75 μL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.2 mmol/L)终止反应,经0.22 μm有机滤膜过滤后用岛津TOC-L CPH/CPN分析仪测定。

活性物种鉴定:活性自由基采用电子顺磁共振仪(EPR,德国布鲁克 EMX Plus)测定,S/Fe为0.028,硫化时间为2 h,S-nZVI为1 g/L,PDS为2 mmol/L,反应溶液体积为100 mL。非活性自由基 $\text{Fe(IV)}$ 通过测定PMSO和 $\text{PMSO}_2$ 间接鉴定,PMSO与 $\text{Fe(IV)}$ 反应生成特定产物 $\text{PMSO}_2$ 。PMSO和 $\text{PMSO}_2$ 采用液相色谱法(LC,悟空 K2025)测定,流动相由20%乙腈和0.1%乙酸(体积比为20:80)组成,流速为1 mL/min,柱温30 °C,

进样量20  $\mu\text{L}$ ,检测时间为10 min,PMSO和PMSO<sub>2</sub>的检测波长分别为230 nm和215 nm。

中间产物测定:采用液相色谱-质谱联用(LC-MS,美国-赛默飞-U3000)对TC降解产物进行测定,流动相为甲醇和0.1%甲酸,采用非均匀梯度洗脱,流动相比例随时间而变化(当时间 $t$ 为0、3.0、15.0、18.0、18.1和25.0 min时,甲醇体积占比分别为5%、5%、90%、90%、5%和5%),流速为0.25 mL/min,柱温为25  $^{\circ}\text{C}$ ,进样量10  $\mu\text{L}$ ,190~400 nm全扫,使用电喷雾离子源(ESI),在负离子模式下检测。

四环素降解率通过式(3)计算。

$$\text{降解率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $C_0$ 为四环素初始浓度,mg/L; $C_t$ 为 $t$ 时刻测得的四环素浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征分析

图1为nZVI和S-nZVI表征图谱。由图1可知,nZVI颗粒呈现出球状、规则链状团聚结构,表面较为光滑;而S-nZVI表面较为粗糙,边界不明确,存在层状物质,可能是形成了 $\text{FeS}_x$ <sup>[19]</sup>。通过BET  $\text{N}_2$ 气体吸附法测定材料比表面积,结果显示比表面积与粗糙度呈现一致性,nZVI经硫化后比表面积从26.4  $\text{m}^2/\text{g}$ 增加到42.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ,主要是因为硫促进nZVI表面腐蚀<sup>[20]</sup>。如图1(d)所示,S-nZVI表面的Fe、S、O元素通过EDS分析,Fe、S、O占比分别为61.61%、0.51%、12.23%。S-nZVI透射电子显微镜图如图2所示。由图2可知,S-nZVI平均粒径约为80 nm,颗粒多为核壳结构。同时,通过透射电子显微镜测定了Fe、S、O这三种元素的表面分布,结果显示Fe和S都均匀分布在材料表面。

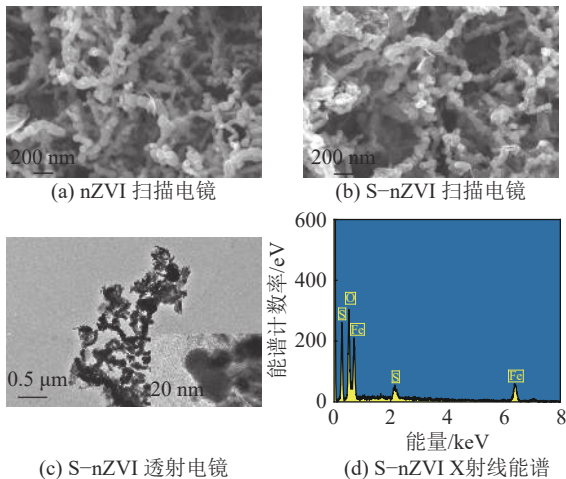


图1 nZVI和S-nZVI表征图谱

Fig. 1 Characterization spectra of nZVI and S-nZVI

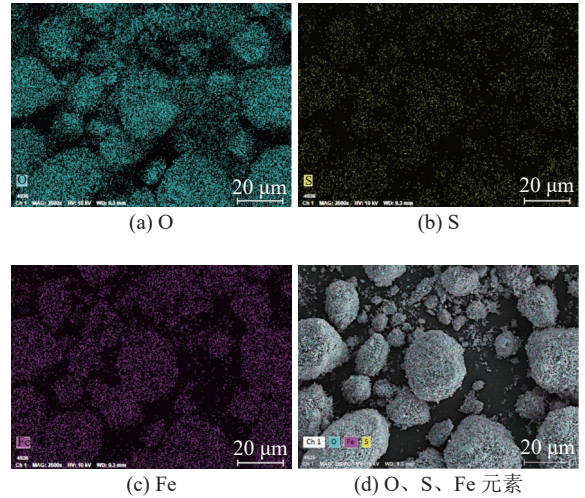


图2 S-nZVI透射电子显微镜图

Fig. 2 TEM-mapping images of S-nZVI

nZVI和反应前后S-nZVI的XRD图如图3所示。由图3可知:材料成分主要由 $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 构成。nZVI和S-nZVI在反应前衍射角( $2\theta$ )为 $45^{\circ}$ 左右处 $\text{Fe}^0$ 结晶度很好,而反应前S-nZVI中 $\text{Fe}^0$ 的衍射峰明显低于nZVI,表明nZVI经过硫化后会损失部分的 $\text{Fe}^0$ ;反应后S-nZVI中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 衍射峰较反应前有所增长,表明反应后 $\text{Fe}^0$ 可能更多地被氧化成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,有助于提高污染物降解率。

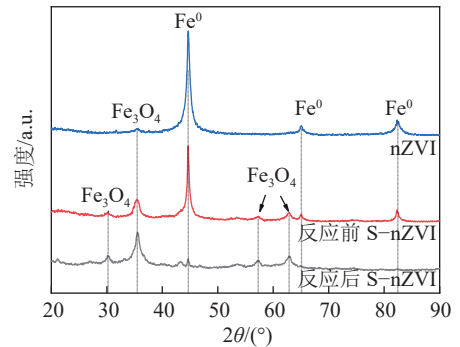
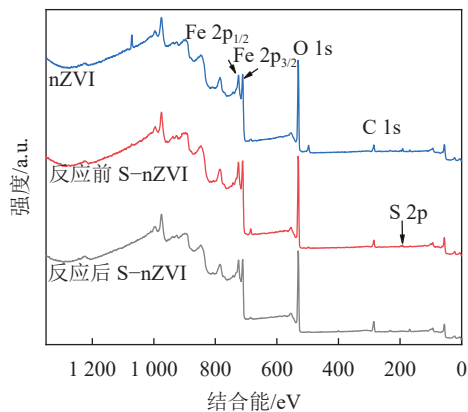


图3 nZVI和反应前后S-nZVI的XRD图

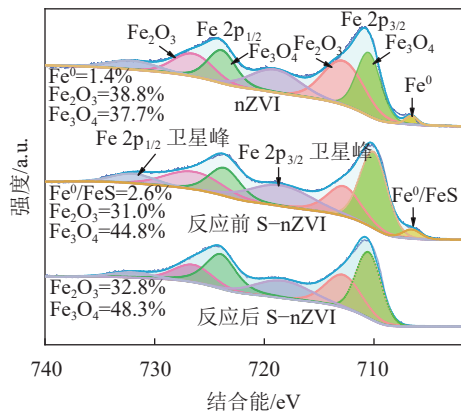
Fig. 3 XRD patterns of nZVI, fresh S-nZVI and post-reaction S-nZVI

为进一步了解S-nZVI颗粒表面的物质成分,对nZVI、反应前后S-nZVI进行XPS分析如图4所示。由图4(a)可知,530.1 eV和531.7 eV两个峰为O 1s光谱,nZVI和S-nZVI都不可避免被氧化一部分。由图4(b)可知,nZVI和反应前S-nZVI的Fe 2p谱均由7条拟合曲线组成,710.5 eV、723.9 eV、712.8 eV和726.5 eV峰值分别对应 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ ,732.0 eV和719.0 eV为 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ 的卫星峰。nZVI和反应前S-nZVI在706.0 eV处的峰值对应 $\text{Fe}^0$ 和 $\text{Fe}^0/\text{FeS}$ ,其中S-nZVI在706.0 eV时峰值强度增强,这是由于FeS含量增加<sup>[21]</sup>。反应后S-nZVI特征

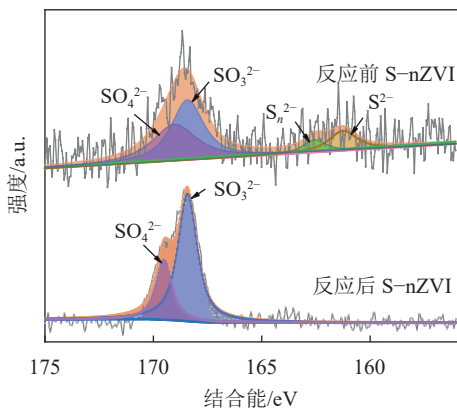
峰基本不变,但 $\text{Fe}^0/\text{FeS}$ 特征峰消失,同时 $\text{Fe}(\text{III})$ 含量增加,这表明 $\text{Fe}^0/\text{FeS}$ 被氧化为铁氧化物。由图4(c)可知, S 2p光谱中,在168.4 eV处有显著特征峰,可能是硫化过程中S被氧化为 $\text{SO}_3^{2-}$ [9]。同时,在161.5 eV和162.8 eV条件下观察到硫化物( $\text{S}^{2-}$ )和多硫化物( $\text{S}_n^{2-}$ )  $2p_{3/2}$ 峰,这是材料表面形成了少量硫物质。S-nZVI反应后,其表面的 $\text{S}^{2-}$ 与 $\text{S}_n^{2-}$ 氧化为 $\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ , Li等[9]研究表明 $\text{SO}_3^{2-}$ 可有效激活PMS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(4)、(5)),并转化为 $\text{HO}^{\cdot}$ ,同时 $\text{S}^{2-}$ 具有还原性,通过加速



(a) XPS 全谱



(b) Fe 2p 高分辨率 XPS 光谱

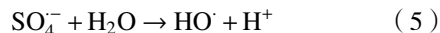
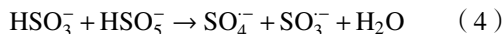


(c) S 2p 高分辨率 XPS 光谱

图 4 nZVI和反应前后S-nZVI的XPS光谱

Fig. 4 nZVI and pre- and post-reaction S-nZVI XPS spectra

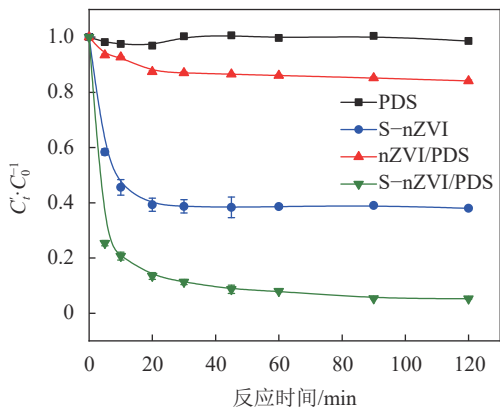
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 转化可促进激活PMS。这些硫物质能够影响S-nZVI外壳物理化学性质,如电导率、疏水性等,提高污染物降解效率[22]。



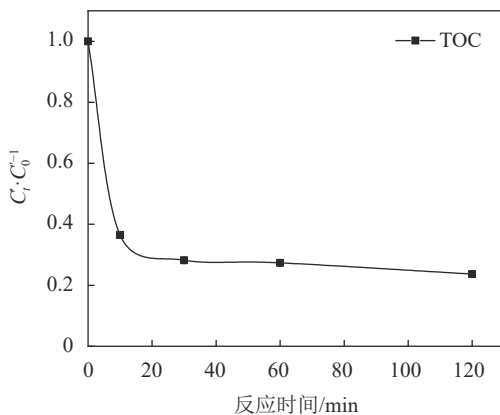
## 2.2 S-nZVI/PDS体系各因素对TC降解效果的影响

### 2.2.1 不同体系

实验控制S/Fe为0.028,硫化时间为2 h,催化剂投加量为1 g/L, PDS为2 mmol/L,对不同体系降解TC效果进行比较,结果如图5(a)所示。只投加PDS时TC几乎没有降解,仅投加S-nZVI时TC降解率为62%,表明PDS或S-nZVI单独处理TC的降解效果不明显。由图5(a)可知,当硫化时间2h时, nZVI/PDS对TC降解率仅为21.4%,由于nZVI表面极易形成氧化层,抑制 $\text{Fe}^{2+}$ 析出, PDS活化效果降低[23]。显然, S-nZVI/PDS体系对TC的降解率明显高于其他反应体系, 120 min时降解率为94.6%,其降解过程符合拟二级反应动力学(式(6)),动力学参数为:  $k_f=0.00293\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ,  $R^2=0.969$ 。



(a) 不同体系下TC的降解效率



(b) S-nZVI/PDS体系对TC的矿化效果

图 5 不同体系下TC降解率及S-nZVI/PDS体系对TC的矿化效果

Fig. 5 TC degradation rate under different systems and the mineralization effects of S-nZVI/PDS system on TC

$$\frac{1}{C_t} = k_t + \frac{1}{C_0} \quad (6)$$

为进一步分析S-nZVI/PDS对TC的矿化效果,对TC降解前后的TOC进行测定,结果如图5(b)所示。反应30 min时,该体系对TOC的去除率可达到73%。因此,S-nZVI/PDS体系对TC不仅降解效果强,还具有较高矿化能力。

### 2.2.2 不同硫铁物质的量的比

实验控制硫化时间为2 h, S-nZVI为1 g/L, PDS为2 mmol/L, 研究不同S/Fe对TC降解效果的影响, 结果如图6所示。由图6可知: 在nZVI加入少量的硫就能显著提高TC降解率, 当S/Fe仅为0.028时, 降解率从15.7%提高到86.6%; nZVI经硫化后, 其表面形成的FeS<sub>x</sub>能够促进电子从颗粒内部转移到污染物溶液<sup>[9]</sup>, 硫的少量加入就能极大地改变nZVI的反应性和电子选择性<sup>[24]</sup>。但随着S/Fe增高, TC降解率并无显著变化, 最后稳定在80%以上。这可能是由于硫在nZVI颗粒中的掺入量有限, Xu等<sup>[24]</sup>研究结果显示, 尽管S/Fe增加了5倍, 但S-nZVI的Fe<sup>0</sup>含量仅下降了少量, 硫化作用对Fe<sup>0</sup>含量没有明显影响。

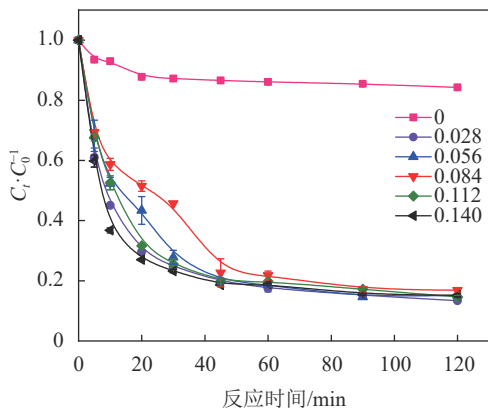


图6 S/Fe对S-nZVI/PDS降解TC的效能影响

Fig. 6 Effects of S/Fe on degradation efficiency of TC by S-nZVI/PDS

### 2.2.3 不同硫化时间

实验控制S/Fe为0.028, S-nZVI投加量为1 g/L, PDS浓度为2 mmol/L, 研究不同硫化时间对TC降解效果的影响, 结果如图7所示。由图7可知: 反应120 min时, TC降解率分别为75.1%、78.6%、70.6%、80.2%。在反应30 min内, 硫化时间为2 h时TC降解速率最快; 反应30 min时, 降解率可达70%。通常, 颗粒硫化程度随硫化时间提高而增强, 但图7显示TC降解速率随着硫化时间增加而呈现降低趋势, 这可能是由于硫化时间过长导致过量FeS<sub>x</sub>沉淀物堵塞材料表面空隙<sup>[25]</sup>。此外, Xu等<sup>[24]</sup>研究结果表明, 颗粒比表面积随着硫化时间(20 min、1 h、10 h、20 h)增加而降低, 这也可能是降解速率降低的原因之一。

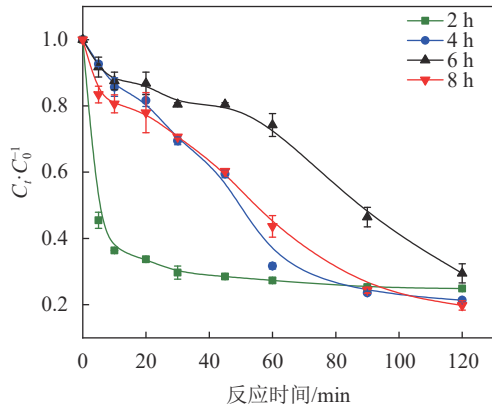


图7 硫化时间对S-nZVI/PDS降解TC的效能影响

Fig. 7 Effects of sulfidation time on degradation efficiency of TC by S-nZVI/PDS

### 2.2.4 不同S-nZVI投加量

实验控制S/Fe为0.028, 硫化时间为2 h, PDS为2 mmol/L, 研究不同S-nZVI投加量对TC降解效果的影响, 如图8所示。由图8可知, 反应溶液中仅投加PDS时, TC几乎没有降解效果。当溶液中投加少量S-nZVI(0.8 g/L)后, TC降解率显著提高至81.1%。随着S-nZVI投加量提高, TC降解率随之提高, 当投加量为1.5 g/L时, TC降解速率最快且降解效果最好, 120 min时达到95%左右。S-nZVI是PDS的高效活化剂, 其可以有效控制Fe<sup>2+</sup>释放速度, 提高PDS活化效率, 增加其投加量可以增加反应的活性位点<sup>[26]</sup>, 催化PDS产生更多高活性自由基。

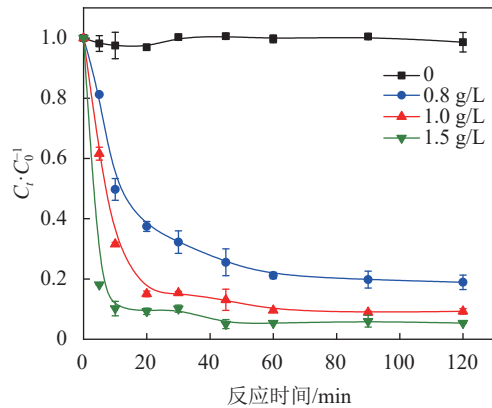


图8 S-nZVI投加量对S-nZVI/PDS降解TC的效能影响

Fig. 8 Effects of S-nZVI dosage on degradation efficiency of TC by S-nZVI/PDS

### 2.2.5 不同PDS浓度

实验控制S/Fe为0.028, 硫化时间为2 h, S-nZVI投加量为1 g/L, 研究不同PDS浓度对TC降解效果的影响如图9所示。由图9可知, TC降解率随PDS浓度先升高后降低, 当PDS浓度为2 mmol/L时降解效果最佳。PDS作为反应体系中的氧化剂, 是产生活性自由基(如SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和HO<sup>·</sup>)的主要来源, 其浓度对污染物降解率的影响十分显著。适当提高PDS浓度, 可增加PDS与S-

nZVI之间的接触机会,有利于形成 $\text{SO}_4^-$ 和 $\text{HO}^\cdot$ [27]。但投加过量PDS会对 $\text{SO}_4^-$ 和 $\text{HO}^\cdot$ 的量产生负面影响,高浓度 $\text{SO}_4^-$ 可能与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成 $\text{S}_2\text{O}_8^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ (式(7)、(8)),减少反应溶液中 $\text{SO}_4^-$ 含量,并造成PDS浪费[8]。

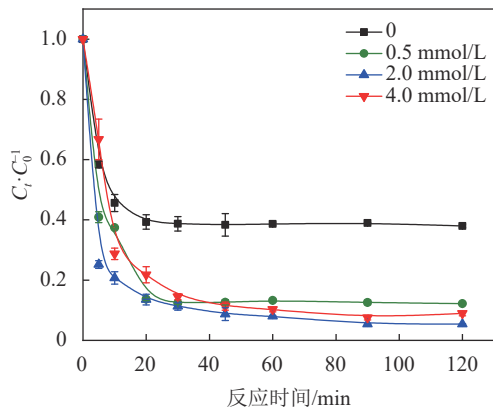
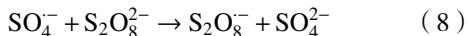
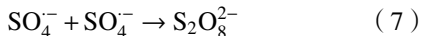


图 9 PDS浓度对S-nZVI/PDS降解TC的效能影响

Fig. 9 Effects of PDS concentration on degradation efficiency of TC by S-nZVI/PDS

### 2.2.6 不同初始pH

实验控制S/Fe为0.028,硫化时间为2 h, S-nZVI投加量为1 g/L, PDS为2 mmol/L, 比较不同初始pH对TC降解效果的影响, 如图10所示。由图10可知, S-nZVI/PDS体系具有较宽的pH适应范围, TC在酸性和碱性条件下降解效果均较好。随着pH从5增加至9, TC降解率存在轻微下降趋势。pH为5、7、9时, TC最终降解率分别为92.4%、89.8%、89.2%。不调节初始pH(对照, pH为4左右)时降解率最低(84.7%)。在强酸性条件下, 颗粒表面的 $\text{FeS}_x$ 可以被 $\text{H}^+$ 质子化, 可能降低电子转移速率[28]。通常铁的腐蚀会随着pH值的增加而减少, 即 $\text{Fe}^{2+}$ 释放量随pH值增加而降低[10]。

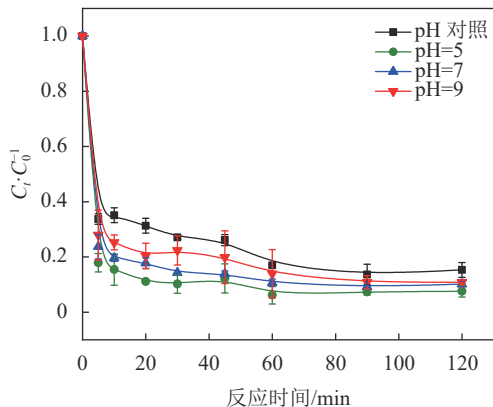
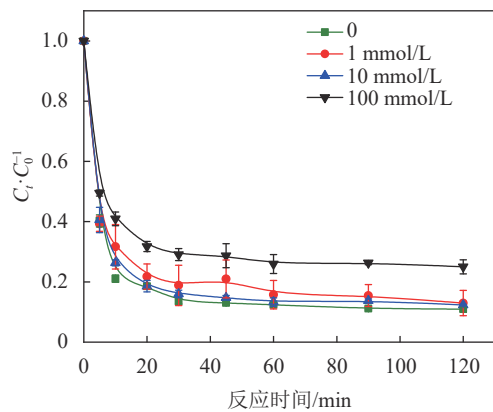


图 10 初始pH对S-nZVI/PDS降解TC的效能影响

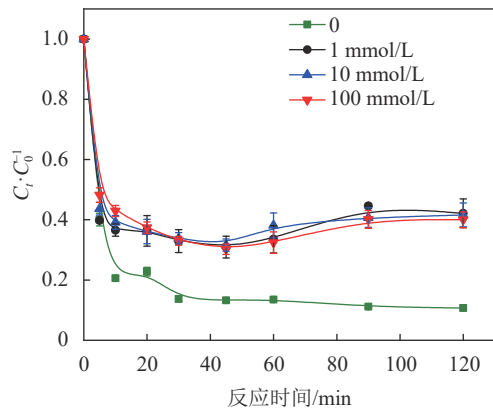
Fig. 10 Effects of initial pH on degradation efficiency of TC by S-nZVI/PDS

### 2.2.7 不同共存离子

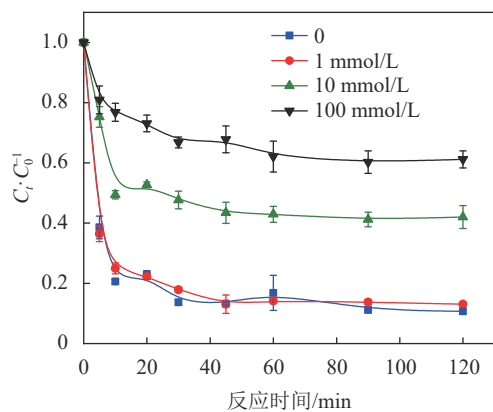
实验控制S/Fe为0.028, 硫化时间为2 h, S-nZVI投加量为1 g/L, PDS浓度为2 mmol/L, 选择几种典型无机阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )研究共存离子对TC降解效果的影响, 结果如图11所示。



(a)  $\text{Cl}^-$



(b)  $\text{NO}_3^-$



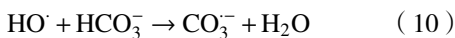
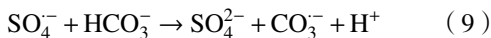
(c)  $\text{HCO}_3^-$

图 11  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 对S-nZVI/PDS降解TC的影响

Fig. 11 Effects of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  on degradation efficiency of TC by S-nZVI/PDS

由图11(a)可知:  $\text{Cl}^-$ 浓度较低时, TC降解几乎未受到影响; 当 $\text{Cl}^-$ 浓度升高到100 mmol/L时, 其对反应体系产生了一定的抑制作用, 降解率从90%降低至

75%。理论上 $\text{Cl}^-$ 可以打破氧化层,增加 $\text{Fe}^{2+}$ 释放,但由于体系本身溶出 $\text{Fe}^{2+}$ 能力较强, $\text{Cl}^-$ 促进效果并不明显,并且过量 $\text{Cl}^-$ 可能与 $\text{Fe}^{2+}$ 产生 $\text{FeCl}^+$ 复合物,降低溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 的含量<sup>[29]</sup>。由图11(b)可知, $\text{NO}_3^-$ 显著抑制了TC降解,这是由于 $\text{NO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^{2-}$ 反应产生氧化能力较弱的 $\text{NO}_2$ ,S-nZVI/PDS系统中产生的大量自由基能够弥补一部分 $\text{NO}_3^-$ 氧化能力弱的问题。由图11(c)可知:当 $\text{HCO}_3^-$ 浓度为1 mmol/L,几乎不会对体系产生抑制作用,TC降解率为97%;随着 $\text{HCO}_3^-$ 浓度升高,其对该体系的抑制作用不断增强,当 $\text{HCO}_3^-$ 浓度分别为10 mmol/L和100 mmol/L时,TC降解率降至65%和39%,可能是因为 $\text{HCO}_3^-$ 可以作为自由基清除剂同时消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ (式(9)、(10))<sup>[30]</sup>。



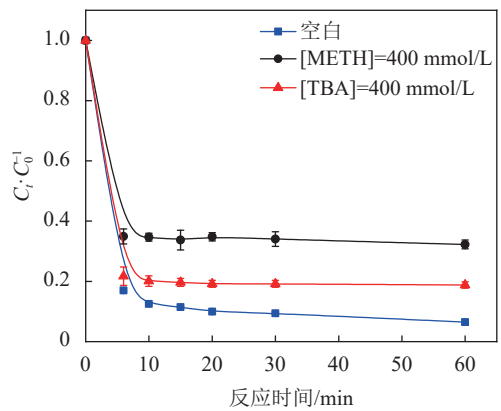
## 2.3 S-nZVI/PDS降解TC机理

### 2.3.1 活性物种鉴定

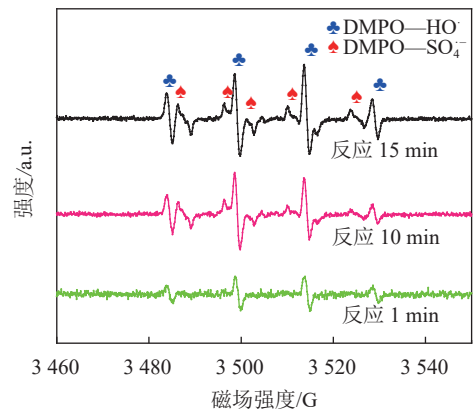
在S-nZVI活化PS体系降解有机污染物的反应过程中,有机污染物的去除主要依靠活性物种的氧化作用,S-nZVI产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 能够持续活化PS产生 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性物种<sup>[5]</sup>。为确定S-nZVI/PDS体系中的主要活性自由基,选用甲醇(METH,可同时淬灭 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )和叔丁醇(TBA,只淬灭 $\text{HO}^{\cdot}$ )作为淬灭剂<sup>[31]</sup>。由图12(a)可知,当溶液中分别加入400 mmol/L METH和TBA时,TC降解受到不同程度的抑制,与空白对照相比,TC降解率分别降低了25.8%和12.3%,表明S-nZVI/PDS体系主要产生 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,两者贡献作用差别较小。以往研究也表明S-nZVI活化PS体系处理抗生素类污染物的过程中的主要活性物种为 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[8-9]</sup>。

为进一步验证体系中存在 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,采用EPR检测自由基,如图12(b)所示。由图12(b)可知,峰值高比为1:2:2:1的强EPR信号为DMPO— $\text{HO}^{\cdot}$ 加合物的特征信号<sup>[32]</sup>。在EPR检测中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 总是与DMPO— $\text{HO}^{\cdot}$ 加合物一同被检测出<sup>[26]</sup>。随着反应时间增加, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 信号逐渐增强,DMPO— $\text{HO}^{\cdot}$ 加合物强度高于DMPO— $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物,可能是由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 迅速水解产生了 $\text{HO}^{\cdot}$ 。

Dong等<sup>[18]</sup>研究表明, $\text{Fe}^{2+}$ /PDS体系中的活性氧化剂除常见自由基 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 外,还含有非活性自由基 $\text{Fe(IV)}$ ,同时乙醇也可能淬灭 $\text{Fe(IV)}$ ,因此 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献可能被夸大。为探究S-nZVI/PDS体系中是否存在 $\text{Fe(IV)}$ ,选择PMSO作为探针化合物<sup>[33]</sup>。 $\text{Fe(IV)}$ 能够通过氧转移将PMSO氧化为 $\text{PMSO}_2$ ,明显



(a) 不同淬灭剂对S-nZVI/PDS体系中TC降解的抑制作用



(b) S-nZVI/PDS的EPR谱图

图12 不同淬灭剂对S-nZVI/PDS体系中TC降解的抑制作用及S-nZVI/PDS的EPR谱图

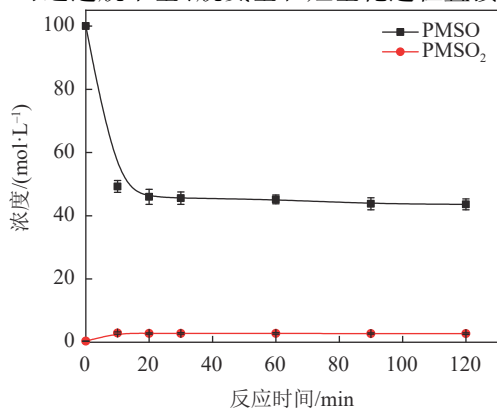
Fig. 12 Inhibition of TC degradation by different quenchers in S-nZVI/PDS system and EPR spectra of S-nZVI/PDS

不同于 $\text{HO}^{\cdot}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与PMSO的反应产物<sup>[34]</sup>。如图13(a)所示,将PMSO加到反应溶液后生成了少量 $\text{PMSO}_2$ ,表明体系中生成了 $\text{Fe(IV)}$ 。为进一步确定 $\text{Fe(IV)}$ 的贡献作用,对比分析了是否投加PMSO溶液中TC的降解效果,如图13(b)所示。由图13(b)可知,当在反应溶液中加入PMSO时,TC的降解效果受到一定抑制,但抑制作用较小,表明 $\text{Fe(IV)}$ 的贡献率相对较小。

### 2.3.2 TC降解路径分析

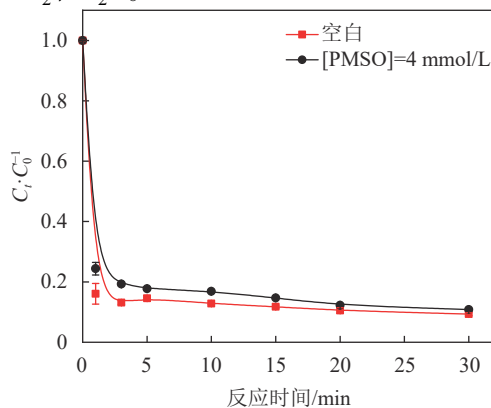
为进一步分析TC在S-nZVI/PS体系下可能形成的中间产物和降解路径,通过LC-MS对TC降解过程的降解产物进行测定。对LC-MS图谱进行分析,发现TC的降解主要有11种主要降解产物,它们可能的分子结构、质荷比以及转化路径如图14所示。图14中,括号内的数字为各物质的质荷比,kg/C。TC降解路径主要包括特定官能团的裂解和开环反应,N-甲基、氨基、酮基、芳环和双键通常是反应活性位点<sup>[35]</sup>。如降

解路径 I 所示, TC 通过羟基化过程转化为 P1, 由于 C—N 键较弱而进行 N-脱甲基化, 同时完成氨基和羟基裂解转化为 P2, 随后进行去甲基化生成 P3。如路径 II 所示, TC 可通过脱甲基、脱氨基和羟基化过程直接



(a) 反应体系中 PMSO 与 PMSO<sub>2</sub> 浓度变化

转化为 P3。路径 III 中, TC 经过一系列去甲基化、脱酰基、酮基氧化过程生成 P4。3 种路径所得中间产物再进行开环、氧化反应生成小分子物质, 最终降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。



(b) 添加 PMSO 时 TC 降解效果

图 13 反应体系中 PMSO 与 PMSO<sub>2</sub> 浓度变化及添加 PMSO 时 TC 降解效果

Fig. 13 Changes of Concentrations of PMSO and PMSO<sub>2</sub> in the reaction system and TC degradation effect when PMSO was added

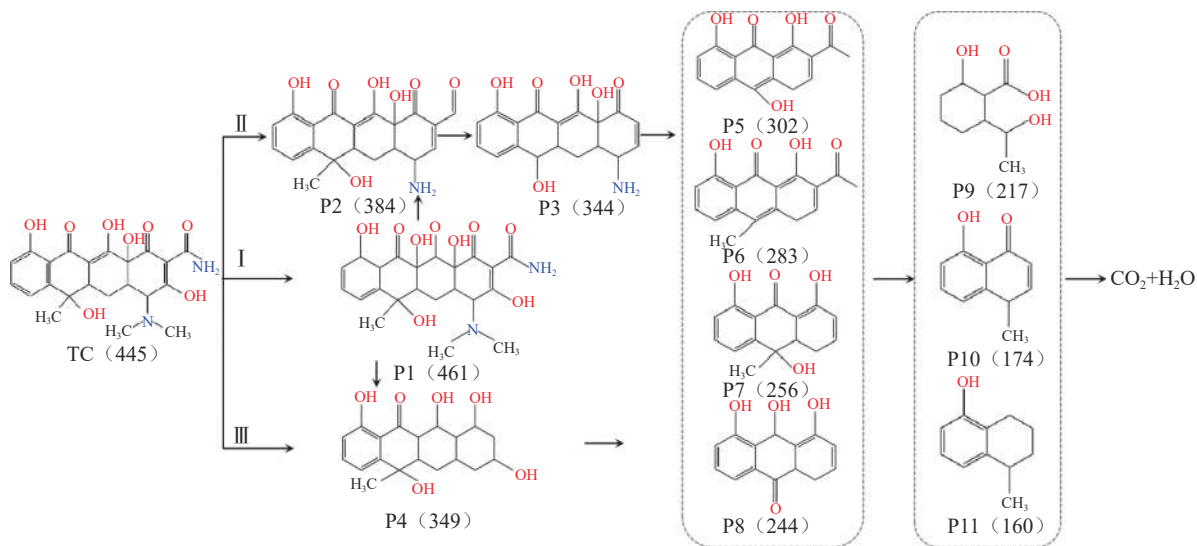


图 14 S-nZVI/PDS 体系中 TC 降解的可能路径

Fig. 14 Possible degradation paths of TC in S-nZVI/PDS system

### 3 结论

1) S-nZVI/PDS 体系对 TC 的降解效果显著, 当 S/Fe 为 0.028、硫化时间为 2 h、S-nZVI 投加量为 1 g/L、PDS 浓度为 2 mmol/L, 不调节初始溶液 pH 时, 反应 120 min 时 TC 降解率可达 94.6%。同时, 该体系对 TC 具有较强的矿化效果, 30 min 时 TOC 去除率可达 73%。

2) S/Fe 对 TC 降解效果影响不明显, 适量增加 S-nZVI 投加量和 PDS 浓度有利于提高降解率, 但随硫化时间增加, 降解率呈现下降趋势; S-nZVI/PDS 体系在较宽的 pH 范围 (5~9) 内对 TC 的降解效果均较

好; 共存离子对 TC 降解存在不同程度的抑制作用, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的抑制作用最强。

3) S-nZVI/PDS 体系产生的活性物种包括活性自由基 (如 HO· 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 和非活性自由基 (Fe(IV)), 其中活性自由基的贡献作用较大, Fe(IV) 的贡献量较小。TC 降解主要通过特定官能团裂解和开环反应进行, 最终氧化降解成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Qianqian, Ying Guangguo, Pan Changgui, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling,

- and linkage to bacterial resistance[J].*Environmental Science & Technology*,2015,49(11):6772–6782.
- [2] Li Junchao, Jiang Jinyuan, Zhang Wei, et al. Oxidative Degradation of Tetracycline Hydrochloride Using Nano Fe/Co Alloy and  $H_2O_2$  under Fenton Conditions[J].*Research of Environmental Sciences*,2018,31(4):757–764.[李君超,蒋进元,张伟,等.纳米Fe/Co合金类Fenton降解盐酸四环素及影响因素[J].*环境科学研究*,2018,31(4):757–764.]
- [3] Yuan Jiang, Yu Shuili, Ning Rongsheng, et al. Research progress on removal technology of antibiotics in water[J].*Industrial Water Treatment*,2023,43(4):1–10.
- [4] Mahdi M H, Mohammed T J, Al-Najar J A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review[J].*IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*,2021,779(1):012109.
- [5] Liao Bing, Ye Qiuyue, Xu Wen. Review of recent advances in wastewater treatment with sulfidated zero-valent iron coupled with advanced oxidation processes[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(7):1636–1646.[廖兵,叶秋月,胥雯.硫化零价铁及其耦合高级氧化技术在水处理中的研究进展[J].*环境科学研究*,2022,35(7):1636–1646.]
- [6] Liu Yong, Zhao Yang, Wang Jianlong. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects[J].*Journal of Hazardous Materials*,2021,404:124191.
- [7] Deng Shanshan, Liu Liquan, Cagnetta G, et al. Mechanochemically synthesized S-ZVI<sub>m</sub> composites for the activation of persulfate in the pH-independent degradation of atrazine: Effects of sulfur dose and ball-milling conditions[J].*Chemical Engineering Journal*,2021,423:129789.
- [8] Gao Jie, Han Dongqiang, Xu Yuncheng, et al. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar(S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin[J].*Separation and Purification Technology*,2020,235:116202.
- [9] Li Yangju, Zhao Xiuge, Yan Yan, et al. Enhanced sulfamethoxazole degradation by peroxymonosulfate activation with sulfide-modified microscale zero-valent iron(S-mFe<sup>0</sup>): Performance, mechanisms, and the role of sulfur species[J].*Chemical Engineering Journal*,2019,376:121302.
- [10] Guo Wanqian, Zhao Qi, Du Juanshan, et al. Enhanced removal of sulfadiazine by sulfidated ZVI activated persulfate process: Performance, mechanisms and degradation pathways[J].*Chemical Engineering Journal*,2020,388:124303.
- [11] Giannakis S, Lin K Y A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes(SR-AOPs)[J].*Chemical Engineering Journal*,2021,406:127083.
- [12] Cao Jinyan, Lai Leiduo, Lai Bo, et al. Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron: Performance, intermediates, toxicity and mechanism[J].*Chemical Engineering Journal*,2019,364:45–56.
- [13] Mi Jiru, Tian Liping, Liu Lili, et al. Research progress on persulfate activation method[J].*Industrial Water Treatment*,2020,40(7):12–17.[米记茹,田立平,刘丽丽,等.过硫酸盐活化方法的研究进展[J].*工业水处理*,2020,40(7):12–17.]
- [14] Liang Chenju, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J].*Industrial & Engineering Chemistry Research*,2009,48(11):5558–5562.
- [15] Oh S Y, Kang S G, Kim D W, et al. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides[J].*Chemical Engineering Journal*,2011,172(2/3):641–646.
- [16] Han Yanlai, Yan Weile. Reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron nanoparticles: Reactivity enhancement through sulfidation treatment[J].*Environmental Science & Technology*,2016,50(23):12992–13001.
- [17] Li Jinxiang, Zhang Xueying, Sun Yuankui, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(23):13533–13544.
- [18] Dong Hongyu, Li Yang, Wang Shuchang, et al. Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/peroxydisulfate process[J].*Environmental Science & Technology Letters*,2020,7(3):219–224.
- [19] Rajajayavel S R C, Ghoshal S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron[J].*Water Research*,2015,78:144–153.
- [20] Fan Dimin, Lan Ying, Tratnyek P G, et al. Sulfidation of iron-based materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(22):13070–13085.
- [21] Wu Guocui, Kong Wenjia, Gao Yue, et al. Removal of chloramphenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate: Performance, salt resistance, and reaction mechanisms[J].*Chemosphere*,2022,286:131876.
- [22] Gu Yawei, Wang Binbin, He Feng, et al. Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: Pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(21):12653–12662.
- [23] Qiao Junlian, Guo Yiwei, Dong Hongyu, et al. Activated per-

- oxydisulfate by sulfidated zero-valent iron for enhanced organic micropollutants removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125301.
- [24] Xu Jiang, Cao Zhen, Zhou He, et al. Sulfur dose and sulfidation time affect reactivity and selectivity of post-sulfidated nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13344–13352.
- [25] Kim E J, Kim J H, Azad A M, et al. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(5): 1457–1462.
- [26] Du Jiangkun, Bao Jianguo, Fu Xiaoyan, et al. Facile preparation of S/Fe composites as an effective peroxydisulfate activator for RhB degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 163: 145–152.
- [27] Barzegar G, Jorfi S, Zarezade V, et al. 4-Chlorophenol degradation using ultrasound/peroxymonosulfate/nanoscale zero valent iron: Reusability, identification of degradation intermediates and potential application for real wastewater[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 370–379.
- [28] Butler E C, Hayes K F. Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(19): 3884–3891.
- [29] Yin Weizhao, Wu Jinhua, Li Ping, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 198–204.
- [30] Chen Hai, Zhang Zhonglei, Feng Mingbao, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS(mackinawite)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 498–507.
- [31] Dong Haoran, Hou Kunjie, Qiao Weiwei, et al. Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1046–1055.
- [32] Xu Xiangjian, Tang Dingding, Cai Jianhua, et al. Heterogeneous activation of peroxymonocarbonate by chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) for efficient degradation of 2,4-dichlorophenol in simulated groundwater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 273–282.
- [33] Wang Zhen, Qiu Wei, Pang Suyan, et al. Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115504.
- [34] Wang Zhen, Qiu Wei, Pang Suyan, 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.
- [35] Xie Zhijie, Feng Yiping, Wang Fengliang, et al. Construction of carbon dots modified MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 96–104.

## Degradation of Tetracycline in Wastewater by Persulfate Activated by Sulfidated Nanometer Zero-valent Iron

YE Qiuyue<sup>1,2,3</sup>, HU Zhengchun<sup>1,2</sup>, WANG Ziyi<sup>1,2</sup>, XU Wen<sup>1,2</sup>, ZHAO Shiyi<sup>1,2</sup>,  
DENG Xuying<sup>1,2</sup>, GUO Minghao<sup>1,2</sup>, GUO Na<sup>4</sup>, LIAO Bing<sup>1,2,4\*</sup>

(1.State Key Lab. of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu Univ. of Technol., Chengdu 610059, China;

2.State Environmental Protection Key Lab. of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, College of Ecology and Environment, Chengdu Univ. of Technol., Chengdu 610059, China; 3.Sichuan Juhuixingyuan Construction Eng. Design Co., Ltd., Chengdu 610000, China;

4.Sichuan Eng. Research Center for Resource Utilization of Municipal Sludge for Building Materials, Sichuan College of Architectural Technol., Deyang 618000, China)

**Abstract:** Sulfidated zero-valent iron (S-nZVI) has been extensively utilized in wastewater treatment in recent years due to its superior electron transfer efficiency and selectivity. Integrating S-nZVI with advanced oxidation technology enhances the catalytic performance of the material, leading to efficient pollutant degradation. This study employs thiourea as the sulfur source to prepare highly active S-nZVI and constructs an S-nZVI-activated per-disulfide PDS oxidation system to achieve efficient tetracycline degradation. The composition and surface morphology of S-nZVI is characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effects of the molar ratio (S/Fe), vulcanization time, S-nZVI dosage, PDS concentration, initial pH of the solution, and coexisting ions on tetracycline (TC) degradation are examined. Active species quenching experiments and electron paramagnetic resonance (EPR) experiments explore TC degradation by both free radical and non-radical active species, while liquid chromatography-mass spectrometry

(LC-MS) analyzes the potential pathways of tetracycline degradation. Test results indicated that vulcanization modification increases the specific surface area of nano-zero-valent iron (nZVI), and iron (Fe) and sulfur (S) are uniformly distributed on the surface of the material. The impact of S/Fe on TC degradation is minimal, and the degradation rate correlates positively with the dosage of S-nZVI and PDS concentration but shows a decreasing trend with prolonged vulcanization time. The S-nZVI/PDS system exhibits an enhanced TC degradation effect across a wide pH range (pH=5~9). The presence of different anions in the reaction solution variably inhibits the degradation rate of TC, with  $\text{HCO}_3^-$  having the most significant effect. At a S/Fe ratio of 0.028, a vulcanization time of 2 h, an S-nZVI dosage of 1 g/L, a PDS concentration of 2 mmol/L, and an unadjusted initial pH, the degradation rate of TC reaches 94.6% after 120 min of reaction. In addition to common free radicals ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\text{HO}^{\cdot}$ ), the active species in the S-nZVI/PDS system include the non-radical active substance Fe(IV), which has a minor effect on TC degradation. The primary pathways of TC degradation involve specific functional group cleavage and ring-opening reactions, ultimately leading to oxidative degradation into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words:** sulfidated nanoscale zero-valent iron; persulfate; tetracycline; influencing factors; degradation mechanism

(编辑 陈 雪)

引用格式: Ye Qiuyue, Hu Zhengchun, Wang Ziyi, et al. Degradation of tetracycline in wastewater by persulfate activated by sulfidated nanometer zero-valent iron[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2024, 56(4): 35-45. [叶秋月, 胡正春, 王紫宜, 等. 硫化纳米零价铁活化过二硫酸盐降解废水中四环素[J]. *工程科学与技术*, 2024, 56(4): 35-45.]