

Study on Catalytic Degradation of Atrazine by Iron Powder and Sodium Peroxydisulfate

Zhi Wang¹, Yangzhong Zhang¹, Yaqiang Li², Ying Huang², Yanli Yin², Junyou Liu^{2*}, Kai Huang^{1*}

¹School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing

²Beijing Keda Advanced Technology Company, Beijing

Email: 1270042350@qq.com, ¹lly58@163.com, ¹khuang@metall.ustb.edu.cn

Received: Sep. 19th, 2018; accepted: Oct. 5th, 2018; published: Oct. 12th, 2018

Abstract

In this study, the iron powder and sodium persulfate were used to degrade the atrazine in the aqueous solution through the catalytic oxidation process. The effects of the main parameters, including solution pH, temperature, time, dosage of iron powder and sodium persulfate, were investigated and the optimal condition is determined as following, *i.e.*, for the solution with the initial atrazine concentration of 10 mg·L⁻¹ and the initial pH of 6.0, it can be completely removed according to the 1 L:0.6 g:10 g of solution volume: the weight of iron powder: the weight of sodium persulfate to mix and react at indoor temperature more than 30 minutes. The presence of iron powder can significantly activate sodium persulfate as a catalyst. It makes degradation effect significantly enhanced, but too much of iron powder can decrease the degradation efficiency sharply, due to the excessive consumption of sodium persulfate resulting in the activated sulphate anions for the degradation of atrazine.

Keywords

Iron Powder, Sodium Peroxydisulfate, Atrazine, Catalytic Oxidation

铁粉催化过硫酸盐降解水中阿特拉津研究

汪智¹, 张扬忠¹, 李亚强², 黄瑛², 尹衍利², 刘俊友^{2*}, 黄凯^{1*}

¹北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京

²北京科大新兴产业技术研究院, 北京

Email: 1270042350@qq.com, ¹lly58@163.com, ¹khuang@metall.ustb.edu.cn

收稿日期: 2018年9月19日; 录用日期: 2018年10月5日; 发布日期: 2018年10月12日

*通讯作者。

摘要

本实验以水溶液中的阿特拉津为研究对象,采用铁粉催化氧化过硫酸钠反应体系,试验考察了水溶液中阿特拉津的去除效果。对主要试验条件,如溶液pH值、温度、时间、铁粉和过硫酸钠用量等考察的基础上,得出了阿特拉津降解最佳条件为:对初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始pH为6.0的阿特拉津水溶液,按照1 L:0.6 g:10 g的溶液体积:铁粉质量:过硫酸钠质量比例进行混合反应,于常温下反应30 min以上,即可完全降解阿特拉津。铁粉的存在,可以显著地催化过硫酸钠,使其降解效果显著增强,但是过多铁粉的使用则会抑制降解效果,原因在于多余的铁粉会与过硫酸钠反应导致过硫酸钠的消耗。

关键词

铁粉, 过硫酸钠, 阿特拉津, 催化氧化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

阿特拉津是一种高效的除草剂,对杂草的生长具有良好的抑制作用。它的使用大大减轻了农民的耕作强度,提升了庄稼的产量,提高了劳动效率,在农业上被广泛使用。但是阿特拉津经常会残留在土壤中,并经过雨水冲刷进入河流、湖泊以及通过渗透而进入地下水中,给环境带来危害。兼之其在环境中比较稳定地存在,不易降解,因此会比较持久地给环境造成以下影响:一,阿特拉津会严重破坏生态系统的平衡。因为阿特拉津对水中生物毒性极大,阿特拉津在 $0.5\text{ ug}\cdot\text{L}^{-1}\sim 2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下,至少可以把下列水底节肢动物的数量减少一半:松藻虫、蜉蝣蛹、牛虻、摇蚊、尖音库蚊、毛翅目的幼虫及寡目纲(环节动物)等[1] [2] [3]。二,人可以通过直接饮用含有阿特拉津的水及食物链导致阿特拉津在人体富集,从而有致癌风险。因阿特拉津是有机物,脂溶性特别好,与人体脂肪相溶,不易被人体新陈代谢排除。因此,作为一种典型、广泛使用的除草剂,阿特拉津对环境的持久危害值得重视,应设法加以消除。

目前,治理阿特拉津的方法很多,除了生物降解法之外,主要有光催化法、还原法和氧化法。光催化法主要有微波辅助 $\text{ZrO}_x\text{-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化动态降解阿特拉津[4] [5]、Fe(III)改性金红石 TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津[6] [7]等。其中微波辅助 $\text{ZrO}_x\text{-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化动态降解阿特拉津对于3升体积的阿特拉津质量浓度 10 mg/L 的溶液而言,在进水流量 $109\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,微波功率 400 W ,紫外光波长 254 nm ,辐射出度 $3\times 9.79\text{ mW}\cdot(\text{cm}^2)^{-1}$,催化剂量 150 g 的条件下,辐照 60 min 后去除率可达 94% 。

还原法主要有纳米零价铁作为还原剂[8] [9] [10] [11] [12]。在纳米零价铁还原体系中,阿特拉津的去除效率受pH值影响强烈。pH值相对越低,去除率越高,说明 H^+ 的存在有利于阿特拉津的去除。随反应时间延长,阿特拉津的降解率增大,到一定时间后达到平衡。对于初始阿特拉津还原法主要有:纳米零价铁质量浓度为 $15.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率可达 80% 以上。

氧化法主要有双氧水氧化催化[13] [14] [15]、过硫酸盐(PDS)氧化催化法[16] [17] [18] [19]。其中过硫酸盐氧化催化在介质初始 $\text{pH} = 6.5$ 、 1 mL PDS (初始浓度为 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、Fe粉加入量为 28 mg 的条件下,反应 60 min 后,Fe⁰/PDS体系对 100 mL 浓度为 $0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 阿特拉津的降解率达到 99.0% ,远高于Fe⁰、PDS、Fe²⁺/PDS和Fe³⁺/PDS四种体系对阿特拉津的降解率。铁量相同的不同体系对阿特拉津的

降解能力为： $\text{Fe}^0/\text{PDS} > \text{Fe}^{2+}/\text{PDS} > \text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$ 。研究认为，在该降解反应体系中生成了两种活性自由基中间体 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，它们是有有效降解阿特拉津的活性成分。

比较以上光催化法、氧化法、还原法对阿特拉津的降解效果，以及实际水土环境中的氧化性介质环境，有必要对催化氧化法降解农药的方法进一步开展试验研究和过程机理探索，以更好地用于农田土壤体系中残留农药分子的降解无害化治理与修复，因此本研究拟对铁粉催化过硫酸盐去除阿特拉津的试验开展系统深入的研究。

2. 材料与方法

2.1. 实验原料及仪器

本试验研究所用原料有：正己烷(A.P.)购自阿拉丁公司，过硫酸钠(A.P.)购自阿拉丁公司，800目细度的铁粉购自莱芜钢厂，去离子水(试验室自制)，阿特拉津粉末(A.P.)购自阿拉丁公司，盐酸(A.P.)和氢氧化钠(A.P.)均采用分析纯试剂配制溶液。主要分析仪器为气相色谱仪(SP-3420A，北京北分天普仪器技术有限公司)，实验室 pH 计(仪器型号为 PHSJ-3F 产于上海精科科技有限公司)，电子天平(型号为 AUY220 产于日本岛津公司)、移液枪(大龙科技有限公司产)。

2.2. 实验操作及分析检测方法

1) 降解实验及萃取取样方法

称取 0.01 g 的阿特拉津粉末用少量乙醇溶解后，倒入 1 L 容量瓶中加入去离子水配制 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的阿特拉津溶液；称取 1 L 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的阿特拉津原液于烧杯中，分别向其中依次加入过硫酸钠、铁粉，开动机械搅拌器搅拌，反应一段时间后取样，将反应后的溶液 pH 回调至 6 附近，采用正己烷萃取富集分离水溶液中的阿特拉津，萃取余液再用少许正己烷萃取 2 次以上，将以上萃取有机相合并、定容后送气相色谱检测分析阿特拉津浓度。

将阿特拉津溶液用盐酸和氢氧化钠溶液分别调溶液 pH 为 12、5、4、3、2、1 后，再用正己烷 1 次萃取后的检测结果如下：

从图 1 中可见，pH 值越低，正己烷对阿特拉津的萃取效果越差。pH 值在 5~6 之间时，对萃取效果影响不大，但是当 pH 值小于 5 时，萃取效果大大降低。因此需将反应后溶液 pH 值回调至 6 再用正己烷萃取为宜。

2) 检测方法

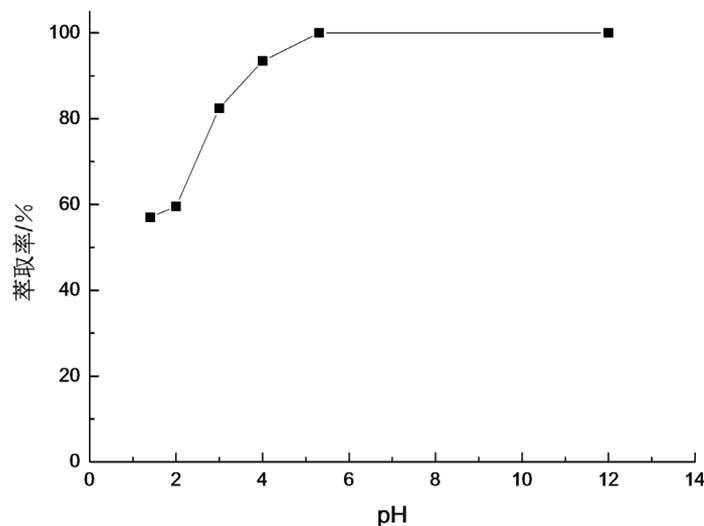
用移液枪取 3 ml 的正己烷溶液与 3 ml 的生成物溶液放入试管中充分震荡 5 分钟后，提取上层负载阿特拉津的正己烷，将萃取后的溶液取 1.5 ml 用气相色谱仪进行检测。气相色谱参数设置：柱箱起始温度 100°C ，进样器温度 250°C ，柱箱保持温度 300°C ，检测液以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温，结束温度 250°C ，保温时间 3 分钟。

本研究工作的实验中将分别讨论初始 pH 值(7.61、6、5、4、1.88)、温度(20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C)、铁粉含量(0.625 g、1.25 g、2.5 g、3.75 g)、过硫酸钠含量(2.5 g、5 g、7.5 g、10 g、12.5 g、15 g)、时间(30 min、60 min、90 min、120 min、180 min)对阿特拉津去除率的影响。

2.3. 降解效果的评价公式

降解反应前后的溶液中阿特拉津浓度检测之后，可以按照下式来计算评估降解的效果。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$



调节溶液 pH 的操作条件: 取 80 ml 的阿特拉津溶液, 用盐酸和氢氧化钠溶液调节其 pH, 然后萃取、测试, 萃取时间 5 min, 萃取温度 25℃。

Figure 1. Effect of pH on extraction rate of n-hexane extraction atrazine solution

图 1. pH 值对正己烷萃取阿特拉津溶液萃取率的影响

R —阿特拉津的去除率, %; C_0 —初始阿特拉津浓度, mg/L; C —反应后阿特拉津浓度, mg/L。

3. 结果与讨论

3.1. 初始 pH 值的影响

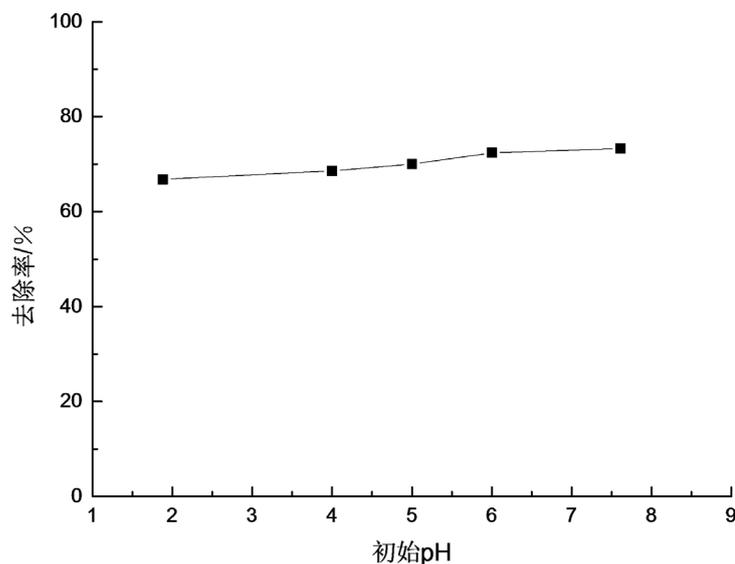
图 2 中可见, 阿特拉津的去除率随初始 pH 值的增加而缓慢增加。当初始 pH 值到达 6 以后, 阿特拉津的去除率也趋于一个最高值。从图中可以发现, 似乎溶液 pH 值对降解效果有着很大的影响。在我们的试验过程中监测发现, 以上不同初始 pH 的溶液体系, 一旦铁粉和过硫酸钠添加后, 其 pH 值会立即快速下降到接近 2~3 左右, 且随着铁粉量、过硫酸钠量的增加而降低到更加酸性。因此, 铁粉和过硫酸盐的同时存在很容易导致溶液体系变成较强的酸性状态, 因此, 这也可以理解图 2 中不同的初始 pH 情况下阿特拉津的降解效率却较为相同的原因, 因为实际的反应体系中溶液 pH 值几乎都在 2~3 左右, 即使初始溶液 pH 值不同。因此, 从实际应用过程而言, 需要考虑到应用环境对如此高的酸性的耐受性问题, 避免引起二次危害。

3.2. 铁粉用量的影响

从图 3 中可以看出, 铁粉用量适量少时, 可以大大提高降解率, 量多时反而显著降低降解率。造成这一现象的原因可能是铁粉除了活化过硫酸钠产生活性硫酸根, 还会和过硫酸钠氧化反应造成过度消耗, 导致阿特拉津的降解率降低。不加铁粉, 单靠过硫酸盐降解, 其效果也较低, 但是略为添加一点儿铁粉, 却可以显著提高氧化降解效果, 可见铁粉作为催化剂的良好效果。铁粉用量只需要一点点, 这给实际应用过程带来了成本上的极大便利。

3.3. 过硫酸钠用量的影响

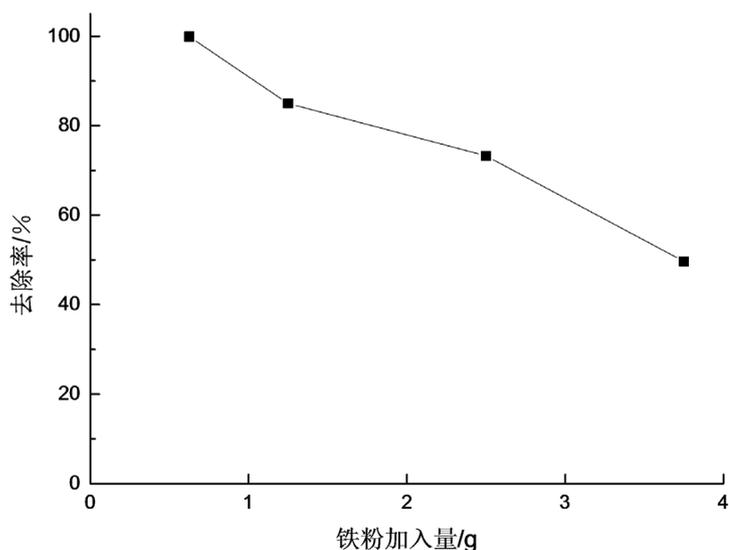
图 4 显示, 随着过硫酸钠量的增加, 对阿特拉津的去除率也显著提升, 而到了一定程度之后即达到了最高效率, 并保持不变。过硫酸钠的量, 经过换算之后可见其使用量是非常可观的, 这会显著增加使



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、过硫酸钠加入量 7.5 g、铁粉加入量 5 g、反应时间 1 h、反应温度 25°C ，控制不同初始 pH。

Figure 2. Effect of initial pH on the degradation rate of atrazine

图 2. 初始 pH 值对阿特拉津降解率的影响



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、过硫酸钠加入量 10 g、初始 pH = 6、反应时间 24 h、反应温度 25°C ，控制不同铁粉加入量。

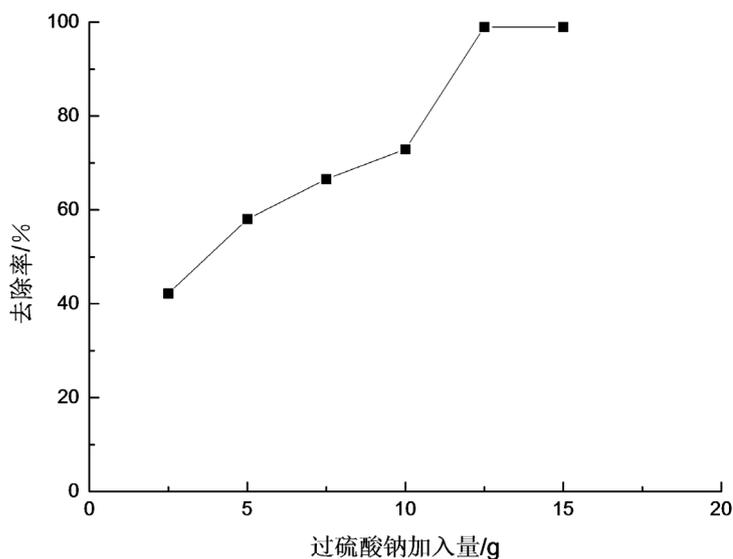
Figure 3. Effect of iron powder addition on atrazine degradation rate

图 3. 铁粉的加入量对阿特拉津降解率的影响

用的成本，以及可能会造成水溶液或土壤环境的硫酸盐、钠离子的盐度显著上升。这样的用量，显然不利于避免对环境造成二次危害问题。

3.4. 温度的影响

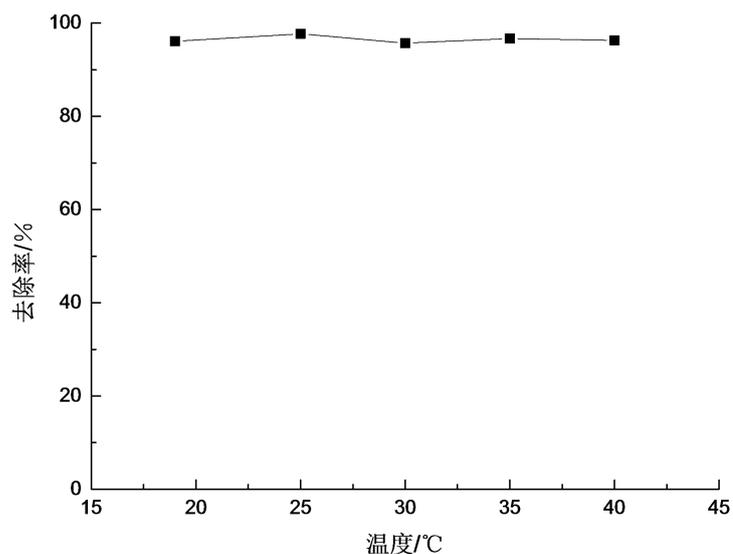
图 5 显示，温度对阿特拉津的去除率没有太大影响。由此可以推测，由于铁粉与过硫酸钠的催化氧化反应非常剧烈，极易发生，因此对温度并没有苛刻的要求，这是非常有利于该技术的普遍推广实施的。



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、铁粉加入量 1.25 g、初始 pH = 6、反应时间 24 h、反应温度 25°C ，控制不同过硫酸钠加入量。

Figure 4. Effect of sodium persulfate addition on degradation rate of atrazine

图 4. 过硫酸钠的加入量对阿特拉津降解率的影响



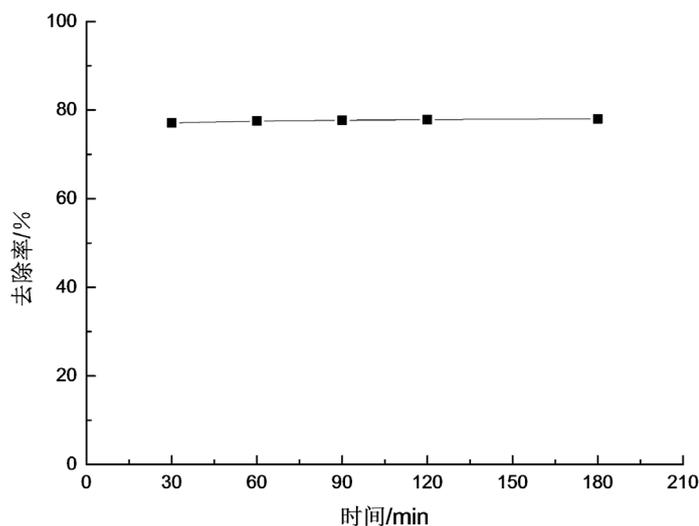
反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、初始 pH = 6、铁粉加入量 1.25 g、过硫酸钠加入量 10 g、反应时间 2 h，控制不同反应温度。

Figure 5. Effect of temperature on atrazine degradation rate

图 5. 温度对阿特拉津降解率的影响

3.5. 反应时间及终点 pH 的影响

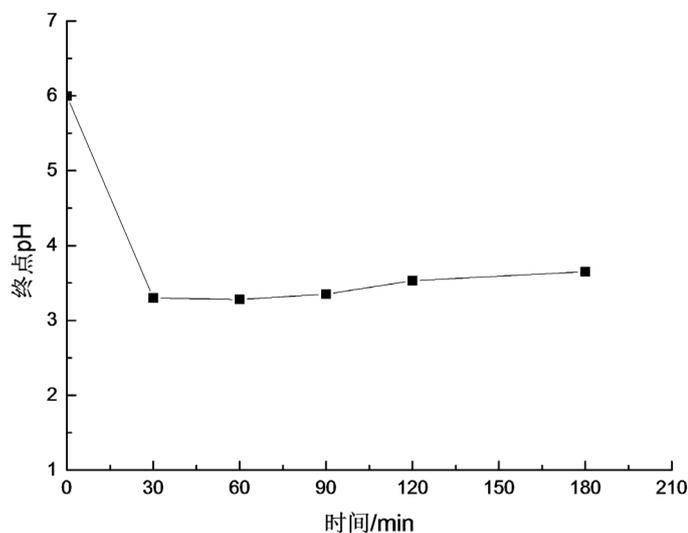
从图 6 可以看出当反应时间到达 30 min 后，化学反应已经反应完全，这是极有利于实际降解过程高效率实施的一个反应特征。结合图 6 和图 7 可以看出，在 30 min 前反应 pH 值剧烈变化，而 30 min 后 pH 值缓慢增加正好对应 30 min 后阿特拉津的去除率基本不变的规律，也就是说当反应终点 pH 值不再变化时，化学反应已经基本反应完全。其中在 30 min 前 pH 值急剧下降是因为过硫酸钠与铁粉和水反应生成



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、初始 pH = 6、铁粉加入量 0.625 g、过硫酸钠加入量 10 g、反应温度 25°C ，控制不同反应时间。

Figure 6. Effect of time on degradation rate of atrazine

图 6. 时间对阿特拉津降解率的影响



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、初始 pH = 6、铁粉加入量 0.625 g、过硫酸钠加入量 10 g、反应温度 25°C ，控制不同反应时间，记录每个时间对应的 pH 值。

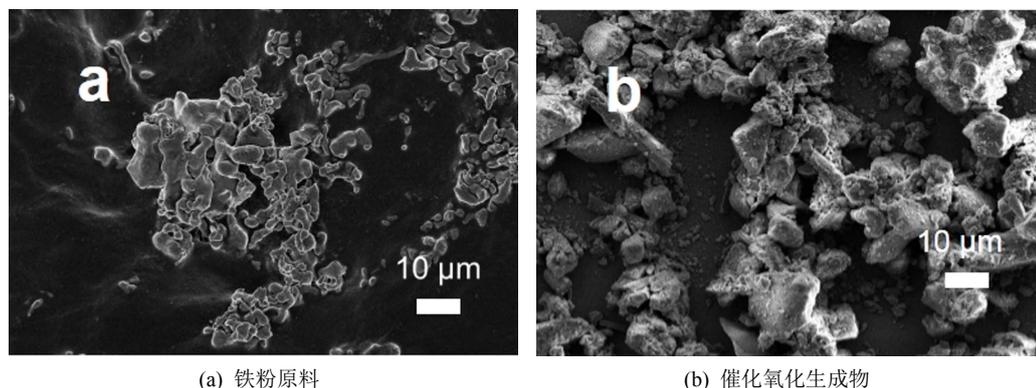
Figure 7. Relationship between time and endpoint pH

图 7. 时间与终点 pH 的关系

了硫酸，而 30 min 后 pH 值缓慢上升可能是因为 Fe 粉与 H^+ 反应生成了 H_2 消耗了部分 H^+ 造成的。使用该方法的环境体系中，溶液 pH 值会显著降低，即迅速提升体系的酸度，显然这很可能会引起环境的酸化，比如水体酸化、土壤酸化，显然这是不利于该技术推广使用的一个限制性特点。

3.6. 扫描电镜图(SEM)

从图 8 中可以看出，作为反应物原料铁粉表面光滑，而经过催化降解形成的产物粉末颗粒表面则粗糙多孔，可能是因为催化降解过程中的 Fe 粉颗粒变成了 Fe^{3+} ，使铁粉表面腐蚀形成了坑洞状的粗糙形貌。



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、初始 pH = 6、铁粉加入量 1.25 g、过硫酸钠加入量 12.5 g、反应时间 24 h、反应温度 25°C ，过滤生成物后洗涤 3 次，收集生成物沉淀。

Figure 8. SEM image of iron powder raw materials and reaction products in the degradation of atrazine
图 8. 降解阿特拉津反应中铁粉原料及反应产的 SEM 图

3.7. 能谱分析(EDS)

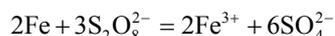
从图 9 中可以看出反应物铁粉中没有其他杂质。经过催化降解之后的生成物中则有 Fe 和 O，可能是生成了氢氧化铁沉淀，而反应产物中的 Na 和 S 则来自过硫酸钠。

3.8. X 射衍射分析(XRD)

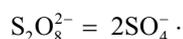
图 10 可见，作为反应物原料的铁粉只有铁金属相，而经过催化降解后的生成物的 XRD 图谱则部分与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、Fe 的 PDF 卡片吻合，这也和能谱分析数据相一致，因此可以推断经过催化氧化后的生成产物应为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和未反应完的 Fe 粉。

3.9. 催化降解机理探讨

根据诸多公开的文献报道，对于本反应体系的催化降解机理，很可能遵循的反应过程为：过硫酸钠和铁粉反应产生了活性硫酸根 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，从而氧化去除水溶液中的阿特拉津。因为在铁粉过多时不利于阿特拉津的降解，而降低铁粉量会增加阿特拉津的去除率，继而可以推测出起主导作用并不是以下的反应，即：



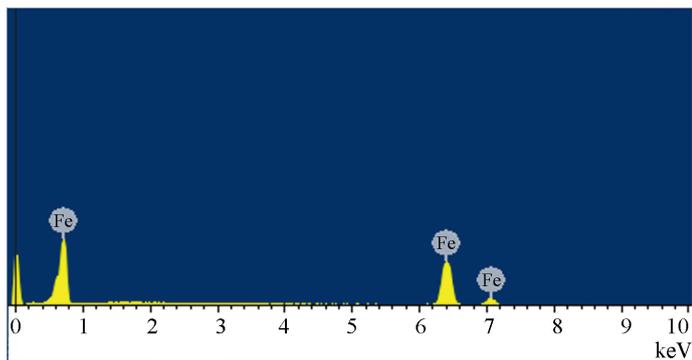
而真正起主导作用的，应该是铁粉催化过硫酸盐自身分解产生活性硫酸根：



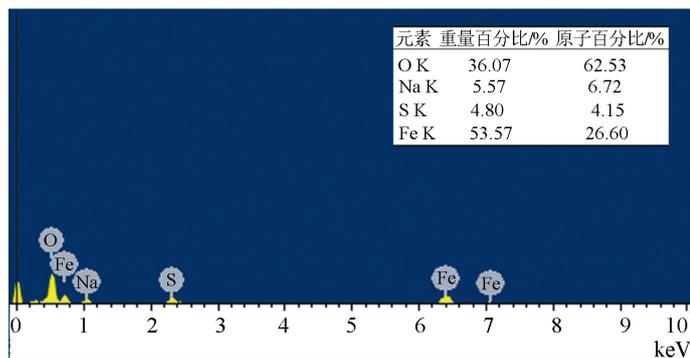
虽然过硫酸钠可以加热活化自我分解，但是铁粉与过硫酸钠反应可以催化过硫酸钠分解产生更多的活性硫酸根，和阿特拉津反应，从而去除阿特拉津。前人工作普遍认为，活性硫酸根与阿特拉津反应的机理大致认为有三种，有取代氢基、添加氢基和电子转移[20]。在本研究工作的反应体系而言，更可能发生的反应是电子转移，阿特拉津与活性过硫酸根反应使碳氮环变成活性碳氮环自由基，活性碳氮环自由基再和水反应，使自由基上的氯被羟基取代，从而达到使阿特拉津无毒化的目的，其降解反应式如图 11 所示。

4. 结论

一、铁粉和过硫酸钠组合使用，可以迅速、高效率地降解水中的阿特拉津分子。影响以上降解效果



(a) 铁粉原料

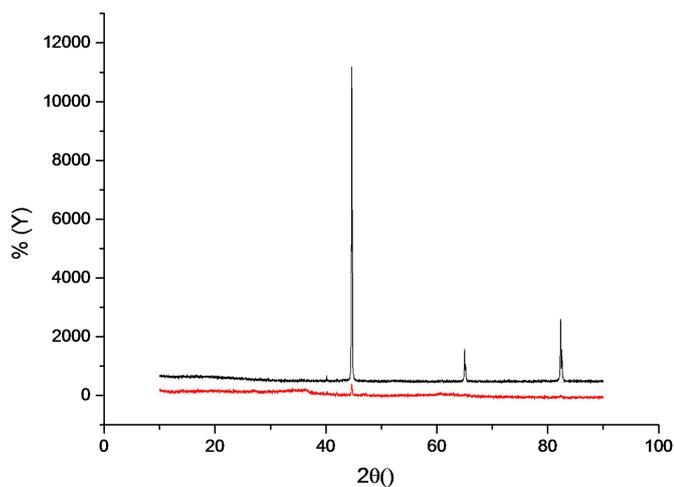


(b) 催化氧化生成物

反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、初始 pH = 6、铁粉加入量 1.25 g、过硫酸钠加入量 12.5 g、反应时间 24 h、反应温度 25°C 、过滤生成物后洗涤 3 次, 收集生成物沉淀。

Figure 9. EDS diagram of reactants and products in the degradation of atrazine

图 9. 降解阿特拉津反应中反应物与生成物的 EDS 图



反应条件: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度的阿特拉津原液 1 L、初始 pH = 6、铁粉加入量 1.25 g、过硫酸钠加入量 12.5 g、反应时间 24 h、反应温度 25°C 、过滤生成物后洗涤 3 次, 收集生成物沉淀。

Figure 10. XRD patterns of iron powders and products in the degradation of atrazine

图 10. 降解阿特拉津反应中反应物铁粉与生成物的 XRD 图

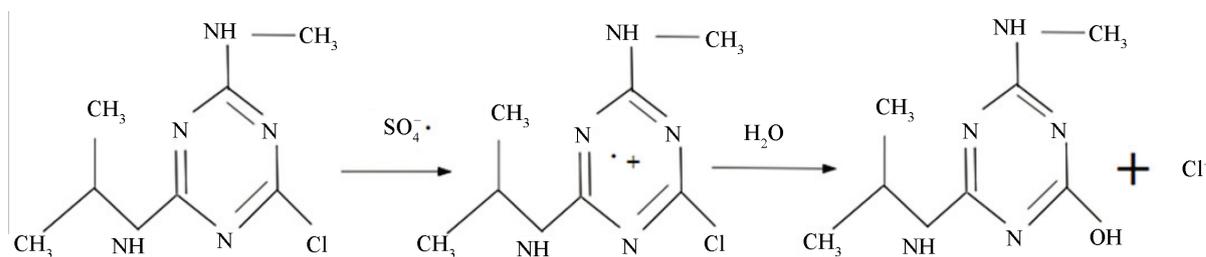


Figure 11. Schematic diagram of the atrazine molecule degraded by iron powder catalyzed by sodium persulfate
图 11. 铁粉催化过硫酸钠氧化降解阿特拉津分子示意图

的主要反应因素是铁粉、过硫酸钠用量。二、试剂的加入会迅速导致溶液 pH 下降至 2~3 左右,因此初始溶液 pH 值对降解反应效果的影响并不大。铁粉的作用在于催化过硫酸钠,产生活性硫酸根,氧化降解阿特拉津分子。过多的铁粉,会显著导致降解效果降低,原因在于造成过硫酸钠的氧化消耗。

致 谢

本项目得到了北京科委基金的资助(项目名:生物质纳米零价铁的制备及其在农田残留农药降解的应用),特此感谢。

参考文献

- [1] Abdali, S., Jourdehi, A.Y., Kazemi, R., *et al.* (2013) Effects of Atrazine on Blood Indices and Histopathology of Grass Carp (*Ctenopharyngodon idella*). *Asian Journal of Ecotoxicology*, **8**, 879-888.
- [2] 弓爱君, 叶常明. 除草剂阿特拉津(Atrazine)的环境行为综述[J]. 环境工程学报, 1997(2): 37-47.
- [3] Graymore, M., Stagnitti, F. and Allinson, G. (2001) Impacts of Atrazine in Aquatic Ecosystems. *Environment International*, **26**, 483. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00031-9)
- [4] 廖文超, 王 鹏, 屠思思, 等. 微波辅助 ZrO_x-ZnO/γ-Al₂O₃ 光催化动态降解阿特拉津[J]. 水处理技术, 2010, 36(9): 97-100.
- [5] Horikoshi, S., Fukuyo Hojo, A., Hidaka, H., *et al.* (2004) Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Technique. 8. Fate of Carboxylic Acids, Aldehydes, Alkoxy carbonyl and Phenolic Substrates in a Microwave Radiation Field in the Presence of TiO₂ Particles under UV Irradiation. *Environmental Science & Technology*, **38**, 2198-2208. <https://doi.org/10.1021/es034823a>
- [6] 刘丰良, 刘淑君, 薛志超, 等. Fe(III)改性金红石 TiO₂ 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 67-69.
- [7] Wen, L.-H., Li, D., *et al.* (2005) Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Fe-containing Pillared Bentonites. *Acta Chimica Sinica*, **63**(1): 55-59.
- [8] 杨雨寒, 徐伟伟, 彭思侃, 等. 纳米零价铁降解水中多溴联苯醚(PBDEs)及降解途径研究[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 964-971.
- [9] 郑奇峰, 谢文明. 零价铁降解水中的阿特拉津[J]. 东北农业科学, 2010, 35(4): 59-61.
- [10] 冯婧微, 徐英侠, 兰希平. 改性纳米零价铁去除水中莠去津[J]. 农药, 2014, 53(9): 000651-654.
- [11] Néliou, S., Kerhoas, L. and Einhorn, J. (2000) Degradation of Atrazine into Ammelin by Combined ozone/Hydrogen Peroxide Treatment in Water. *Journal of Chemical Physics*, **34**, 3745-3746.
- [12] Loraine, G.A. (2001) Effects of Alcohols, Anionic and Nonionic Surfactants on the Reduction of Pce and Tce by Zero-Valent Iron. *Water Research*, **35**, 1453-1460. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00422-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00422-X)
- [13] 李长海, 贾冬梅, 张岩, 等. 芬顿法处理阿特拉津合成废水的优化试验[J]. 环境工程, 2017, 35(1): 55-58.
- [14] Héquet, V., Gonzalez, C. and Le, C.P. (2001) Photochemical Processes for Atrazine Degradation: Methodological Approach. *Water Research*, **35**, 4253. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00166-X)
- [15] 汪林, 杜茂安, 李欣. 芬顿氧化法深度处理亚麻生产废水[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 52-54.
- [16] 蔡涛, 张璐吉, 胡六江, 等. 零价铁活化过二硫酸盐氧化降解阿特拉津[J]. 应用化学, 2013, 30(1): 114-119.

-
- [17] Anipsitakis, G.P. and Dionysiou, D.D. (2004) Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environmental Science & Technology*, **38**, 3705-3712. <https://doi.org/10.1021/es035121o>
- [18] Kusic, H., Peternel, I., Ukić, S., *et al.* (2011) Modeling of Iron Activated Persulfate Oxidation Treating Reactive Azo Dye in Water Matrix. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 109-121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.076>
- [19] Zhao, J., Zhang, Y., Xie, Q., *et al.* (2010) Enhanced Oxidation of 4-Chlorophenol Using Sulfate Radicals Generated from Zero-Valent Iron and Peroxydisulfate at Ambient Temperature. *Separation & Purification Technology*, **71**, 302-307. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.010>
- [20] 金晓英, 李任超, 陈祖亮. 纳米零价铁活化过硫酸钠降解 2,4-二氯苯酚[J]. 环境化学, 2014(5): 812-818.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: aep@hanspub.org