

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2019.03.007

# 超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解磺胺嘧啶研究

李文英, 魏红, 张佳桐, 杨小雨

(西安理工大学 省部共建西北旱区生态水利工程国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 本文研究了超声强化对海绵铁催化过硫酸钾(Ultrasound/Sponge Iron/Potassium Persulfate, US/SI/PS)降解磺胺嘧啶的效果,考察了过硫酸钾和海绵铁添加量,磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SD)浓度、初始 pH、温度等因素的影响。结果表明,磺胺嘧啶浓度 15 mg/L,溶液温度 25 ℃,超声功率 56 W,初始 pH=9.0±0.1,过硫酸钾和海绵铁添加量分别为 0.4 g/L 和 0.6 g/L,磺胺嘧啶 30 min 的降解率达到 93.3%。US/SI/PS 降解磺胺嘧啶的过程符合准一级反应动力学。US/SI/PS 体系降解磺胺嘧啶为硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>)和羟基自由基(HO•)的联合作用。海绵铁的重复性结果表明,使用三次后,磺胺嘧啶 30 min 的去除率仍保持在 93% 以上,XRD 分析说明海绵铁表面产生的 Fe<sup>2+</sup> 氧化物一定程度上保持了海绵铁的催化能力。

**关键词:** 超声; 海绵铁; 过硫酸钾; 磺胺嘧啶

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2019)03-0314-06

## Sulfadiazine degradation in ultrasonic enhanced sponge iron/potassium persulfate system

LI Wenying, WEI Hong, ZHANG Jiatong, YANG Xiaoyu

(State Key Laboratory of Eco-Hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** The degradation of sulfadiazine (SD) in the ultrasound/sponge iron/potassium persulfate(US/SI/PS) system was studied. The influencing factors such as adding amount of potassium persulfate and sponge iron, sulfadiazine concentration, initial pH value and temperature were investigated. Results showed that the sulfadiazine degradation rate achieved 93.3% in 30 min under the experimental conditions of 15 mg/L sulfadiazine, 25 ℃, ultrasonic power 56 W, initial pH value of 9.0±0.1, potassium persulfate and sponge iron adding amount of 0.4 g/L and 0.6 g/L, respectively. Sulfadiazine degradation in the US/SI/PS system followed pseudo-first order kinetics, with the oxidation of sulfate and hydroxyl radicals contributed to SD degradation. The replication experiment indicated that sulfadiazine degradation rate in 30 min still remained 93% even if sponge iron was used three times. XRD analysis showed that the ferrous oxide produced on sponge iron surface maintained the catalytic activity of sponge iron to a certain extent.

**Key words:** ultrasound; sponge iron; potassium persulfate; sulfadiazine

磺胺类抗生素(Sulfonamides)是具有氨基苯磺酰胺结构一类药物的总称,属于人畜共用抗菌药。磺胺类药物由于价格低廉、高效、抗菌谱广等优点,被长期大量地应用于医院临床、水产和畜牧养殖饲料添加剂等领域。作为新兴污染物之一,磺胺类抗生素近年来在水环境中被频繁检出<sup>[1-4]</sup>。虽然水体

中的检出浓度较低(ng/L~μg/L),但是由于其分布广泛、环境“假”持久性等特点,严重威胁人类及生态系统的安全<sup>[2,4]</sup>。因此,开展水环境中磺胺类抗生素的去除研究具有重要的科学研究和实际意义<sup>[1]</sup>。

高级氧化技术在处理难降解有机污染物方面具有明显优势。基于羟基自由基(HO•)氧化去除磺

收稿日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51979223);陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5082);陕西省水利科技资助项目(2013slkj-07)

作者简介: 李文英,女,工学博士,讲师,研究方向为水处理技术研究。E-mail:331644417@qq.com

胺类抗生素的方法主要有  $O_3$ <sup>[6]</sup>、Fenton 氧化<sup>[6]</sup>、UV/ $H_2O_2$ 、 $\gamma$  射线/ $H_2O_2$ <sup>[7]</sup> 等。与  $HO \cdot$  相比,  $SO_4^{\cdot -}$  半衰期更长(30~40  $\mu s$ ), 具有更宽泛的 pH 适用范围, 近年来基于  $SO_4^{\cdot -}$  氧化的技术得到广泛应用。过硫酸盐可通过热、光、超声和过渡金属等方式活化<sup>[8]</sup> 产生  $SO_4^{\cdot -}$ , 其中铁系元素的应用最为广泛<sup>[9-11]</sup>。但是  $Fe^{2+}$  容易氧化、pH 适用范围较窄、污染物的降解周期长, 限制了其在实际中的广泛应用。本论文在前期大量研究工作的基础上, 选择价格低廉, 易于回收的海绵铁(SI)作为催化剂, 过硫酸钾(PS)为氧化剂, 考察超声作用下, 海绵铁催化过硫酸钾对磺胺嘧啶(SD)的降解效果, 以期对磺胺类抗生素的处理提供一定科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

海绵铁(河南宏达滤料有限公司, 铁含量大于 95 %); 过硫酸钾(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 磺胺嘧啶(阿达玛斯试剂(上海)有限公司, 纯度大于 99 %), 分子式:  $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ , 结构式见图 1。乙腈(色谱纯, 霍尼韦尔贸易(上海)有限公司); 甲醇(分析纯, 广东光华科技股份有限公司); 叔丁醇(天津福晨化学试剂有限公司, 纯度大于 99 %); 氢氧化钠、硫酸(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司)。

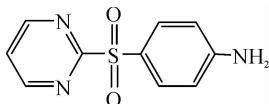


图 1 磺胺嘧啶的结构式

Fig. 1 Chemical structure of sulfadiazine

### 1.2 实验仪器

SCIENTZ-II D 超声波细胞粉碎仪(宁波新芝生物科技有限公司), 配 8.0 mm 钛探头, DC-10 06 节能型智能恒温槽。Agilent1200 液相色谱仪, 配备 G1311A 四元泵, 柱温 30 $^{\circ}C$ , G1314C XL 可变波长紫外检测器。

赛默飞戴安 ICS-1100 离子色谱仪, 配备淋洗液自动发生装置(RFC-30), ERS dionex AERS 500 4mm 阴离子抑制器。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 磺胺嘧啶的超声降解

准确移取一定浓度磺胺嘧啶储备液于 200 ml 容量瓶中, 定容、摇匀、静置后转入 250 ml 烧杯中, 用 1.0 mol/L NaOH 或  $H_2SO_4$  调节 pH 值, 加入一定量海绵铁和过硫酸钾, 采用超声波细胞粉碎机在标准大气压下进行处理, 探针浸泡深度约为 1.5 cm。每

5 min 取样, 过 0.22  $\mu m$  滤膜, 通过 Agilent1200 分析磺胺嘧啶的浓度, 降解率计算为:

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

式中:  $C_0$  和  $C$  分别为 0 和  $t$  时刻磺胺嘧啶的浓度(mg/L)。

#### 1.3.2 磺胺嘧啶的 HPLC 分析

色谱柱为 Eclipse Plus  $C_{18}$  (4.6 mm $\times$ 150 mm, 5  $\mu m$ ); 流动相为乙腈:超纯水 = 25 : 75(V : V); 进样量 10.0  $\mu L$ ; 流速 0.30 mL/min; 检测波长 269 nm; 柱温 30 $^{\circ}C$ , 在此条件下, 磺胺嘧啶的保留时间  $t_R = 8.408$  min。

#### 1.3.3 过硫酸钾的分解率

准确移取一定量反应溶液(每 5 min 取样), 过 0.22  $\mu m$  滤膜后采用氧化还原法测定过硫酸钾的浓度, 过硫酸钾的分解率计算式为:

$$\text{分解率} = (C_{PS} - C) / C_{PS} \times 100 \% \quad (2)$$

式中:  $C_{PS}$  和  $C$  分别为过硫酸钾初始浓度和  $t$  时刻的浓度(mg/L)。

#### 1.3.4 硫酸根离子的分析

硫酸根通过离子色谱仪分析。配备 AS19 交换柱(4 mm $\times$ 250 mm, 美国), AG19 保护柱(4 mm $\times$ 50 mm, 美国); 抑制器电流, 50 mA; 淋洗液, ECG III KOH; 淋洗液流速, 1.0 mL/min; 进样体积, 25  $\mu L$ ; 柱温, 30 $^{\circ}C$ ; 在此条件下, 硫酸根离子的保留时间  $t_R = 13.867$  min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应条件下磺胺嘧啶的降解过程

超声功率 56 W、溶液温度 25 $^{\circ}C$ 、初始 pH=9.0  $\pm$  0.1、PS 和海绵铁添加浓度分别为 0.4 g/L 和 0.6 g/L, 磺胺嘧啶初始浓度 15 mg/L, 不同反应条件下磺胺嘧啶的降解过程见图 2。

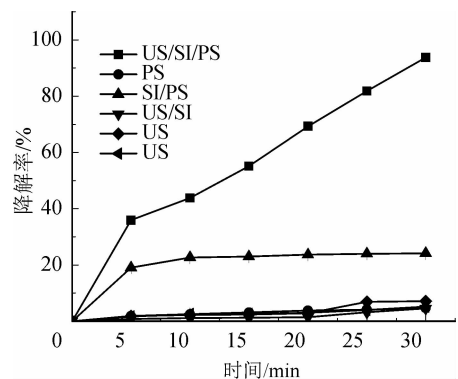
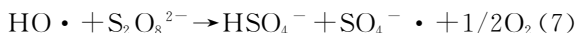


图 2 不同反应条件下磺胺嘧啶的降解  
Fig. 2 Sulfadiazine degradation under different reaction system

图2表明,单独超声(US)与US/SI对SD的去除效果不明显,这与磺胺嘧啶的性质以及超声体系中有限的自由基有关(式(3)),类似结果也有报道<sup>[12]</sup>。US/PS体系中SD的降解率仅为7.08%,超声能够催化过硫酸钾产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[13]</sup>,但 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成量受超声功率等因素的影响。SI/PS有效提高了SD的降解,降解率达到24.17%。海绵铁溶解产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(4))。超声进一步增强了SI/PS体系的氧化效果,SD的降解率达到93.3%。这是因为超声强化海绵铁溶解产生更多 $\text{Fe}^{2+}$ ,催化过硫酸钾产生大量自由基<sup>[14]</sup>(式(5)~(7))。



不同反应条件下磺胺嘧啶的降解过程符合准一级动力学,拟合结果见表1。

表1 不同反应条件下磺胺嘧啶降解的准一级反应动力学拟合结果

Tab.1 Pseudo-first order reaction kinetics of sulfadiazine in different reaction systems

不同反应体系	US/SI/PS	SI/PS	US/PS	US/SI	PS	US
$K/(10^{-3} \text{ min}^{-1})$	79.9	10.1	1.5	1.4	1.4	1.3
$R^2$	0.917	0.943	0.930	0.907	0.930	0.938

## 2.2 海绵铁添加量的影响

其他反应条件同2.1节,海绵铁添加量对SD降解的影响见图3。

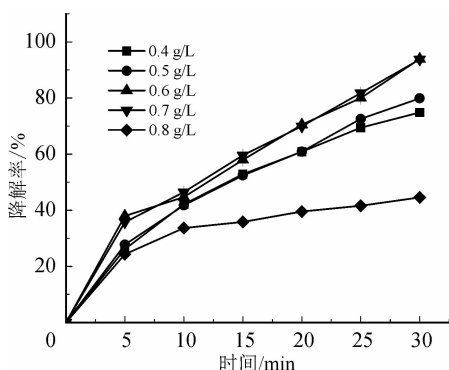
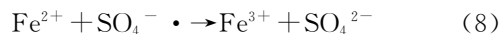


图3 海绵铁添加量对磺胺嘧啶降解率的影响  
Fig.3 Effect of sponge iron adding amount on sulfadiazine degradation

图3表明,海绵铁添加量在0.4~0.7 g/L范围内,SD的降解率随其添加量的增加而升高;海绵铁

添加量分别为0.4 g/L、0.5 g/L、0.6 g/L、0.7 g/L时,SD的降解率分别为74.85%、79.9%、93.88%和93.76%。这是因为增加海绵铁的添加量,体系中产生更多 $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ 催化PS产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(4)),SD的降解率增加。继续增加海绵铁添加量至0.8 g/L,降解率降低至44.57%。这是因为过量 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应(式(8)),消耗了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,SD的降解率减小<sup>[15]</sup>。



## 2.3 PS添加量的影响

其他反应条件同2.1节,海绵铁添加量0.6 g/L,PS投加量在0.2~0.6 g/L范围对SD的降解影响见图4。

由图4可知,PS添加量在0.2~0.4 g/L范围内,SD的降解率随PS添加量的增加而升高。PS添加量从0.2 g/L增加到0.4 g/L时,SD的降解率从50.28%增加到93.88%。继续增加PS添加量到0.5 g/L及以上,SD的降解率不再增加,甚至有所降低。PS是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的直接来源,PS添加量增大,超声和海绵铁的活化作用下产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,SD的降解率显著增加。继续增加PS添加量,溶液产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通过式(9)~(10)消耗<sup>[16]</sup>,SD降解率减小。

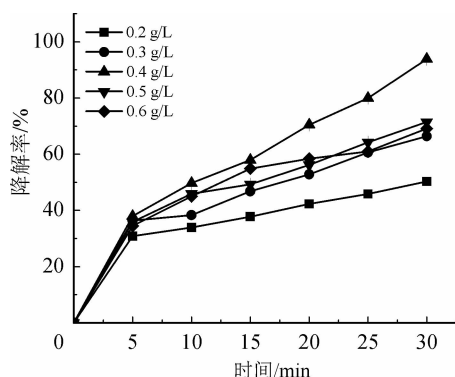
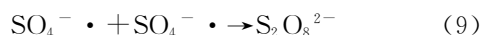


图4 过硫酸钾添加量对磺胺嘧啶降解的影响  
Fig.4 Effect of potassium persulfate dosage on the removal rate of sulfadiazine

## 2.4 初始pH的影响

其他反应条件同2.1节,用1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或NaOH调节溶液pH分别为3.0、5.0、7.0、9.0和11.0(误差±0.1),SD的降解过程见图5。图5表明,pH分别为3.0、5.0、7.0、9.0和11.0时,SD的降解率分别为98.17%、97.01%、95.85%、93.88%和70.08%,SD的降解率随pH增加有所

降低,酸性条件更有利于反应的进行。酸性条件下,  $H^+$  与  $HO^-$  优先结合,减少  $Fe(OH)_2$  沉淀物的产生<sup>[17]</sup>,更多  $Fe^{2+}$  可活化 PS;碱性条件下, $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  氢氧化物沉淀覆盖在海绵铁表面,阻碍了活化反应的进行。本实验采用 1.0 mol/L NaOH 溶液配制 SD 储备液,反应初始溶液 pH 为  $9.0 \pm 0.1$ ,SD 的降解率达到 93.88%,US/SI/PS 可有效催化 SD 降解。因此,后续实验中溶液 pH 选择 9.0。

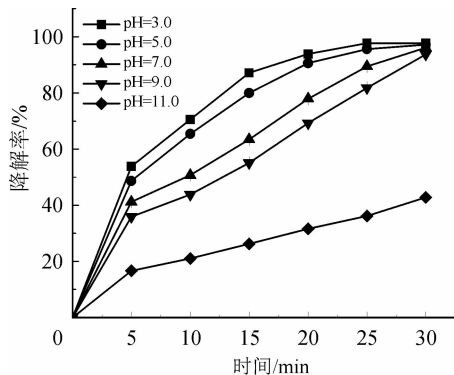


图 5 初始 pH 对磺胺嘧啶降解的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on sulfadiazine degradation

## 2.5 温度对 SD 降解的影响

其他反应条件同 2.1 节,初始  $pH=9.0 \pm 0.1$ ,海绵铁添加量 0.6 g/L,PS 添加量 0.4 g/L 时,温度对 SD 降解过程的影响见图 6。温度分别为 15℃、25℃、35℃和 45℃时,反应 30 min,SD 的降解率分别为 66%、93%、88%和 85%。在 15℃~25℃ 范围,降解率随温度的升高而增加;温度超过 25℃后,降解率有所降低。首先,PS 是一种比较温和的氧化剂,受热条件下在  $Fe^{2+}$  的催化作用下更容易生成  $SO_4^- \cdot$ 。其次,温度升高对自由基与抗生素之间的反应速率常数产生了影响<sup>[18]</sup>。

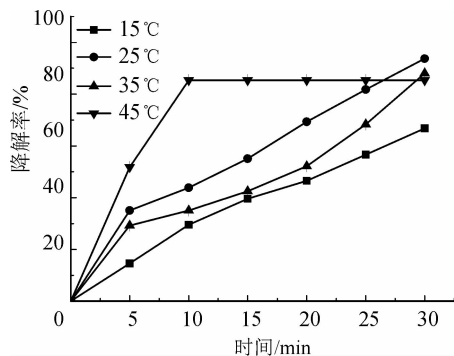


图 6 温度对磺胺嘧啶去除率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on sulfadiazine degradation

根据化学反应速率常数在一定温度下满足的 Arrhenius 公式<sup>[19]</sup>,得到表观反应速率常数与温度

的关系式为:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

经过计算,US/SI/PS 体系降解 SD 的活化能  $E_a=20.577$  kJ/mol。

## 2.6 不同体系中 $SO_4^{2-}$ 浓度及 PS 的分解率

图 7~8 为反应 30 min,不同体系中  $SO_4^{2-}$  浓度和 PS 分解率的结果。

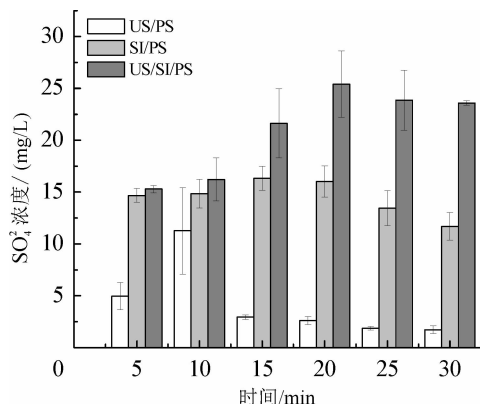


图 7 不同体系中硫酸根离子浓度

Fig. 7 Sulfate ion concentration in different systems

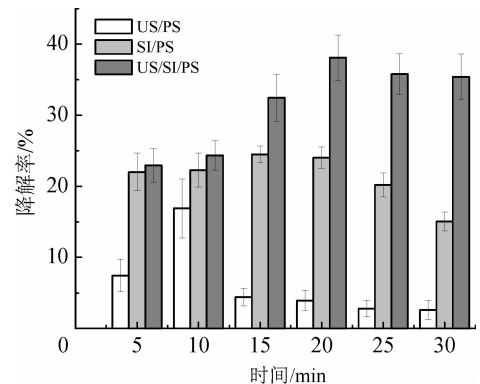


图 8 过硫酸钾的分解率

Fig. 8 Decomposition rate of potassium persulfate

图 7 表明,US/SI/PS 体系中, $SO_4^{2-}$  浓度和 PS 分解率都远高于 US/PS 和 SI/PS 体系。US、SI 对 PS 活化具有显著的协同作用。US/PS 体系中  $SO_4^{2-}$  先升高随后降低,这是因为超声空化作用产生的  $SO_4^- \cdot$  (式(12))与过硫酸根离子反应生成了硫酸根离子(式(10));随着反应持续进行,硫酸根自由基的消耗,导致硫酸根离子浓度降低。



(12)

## 2.7 自由基种类及贡献

有研究表明<sup>[14,20-21]</sup>,甲醇与  $SO_4^- \cdot$  和  $HO \cdot$  的反应速率常数分别为  $1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7$  L · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> 和  $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9$  L · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>,两者相差

100倍;叔丁醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率常数分别为 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,相差1000倍;苯酚与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率常数分别为 $8.8 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。苯酚和甲醇与两种自由基均有较快的反应速率<sup>[22]</sup>,叔丁醇与 $\text{HO}\cdot$ 反应较快。

实验考察了甲醇、叔丁醇和苯酚对SD降解过程的抑制作用,结果见图9。

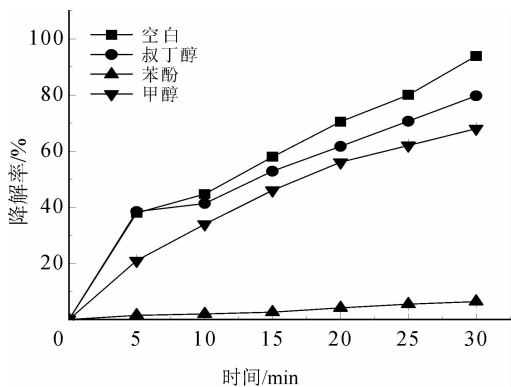


图9 自由基抑制剂对磺胺嘧啶去除率的影响  
Fig.9 Free radical effect of inhibitors on the removal rate of sulfadiazine

图9表明,甲醇、叔丁醇和苯酚对SD降解均有一定程度的抑制作用。添加叔丁醇、甲醇后,30 min,SD的降解率分别由93.8%降低到79.68%、68%。与叔丁醇相比,甲醇的抑制作用较明显,说明US/SI/PS降解SD的主要自由基是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

苯酚具有疏水性,易吸附于固相物质(SI)表面,从而阻止PS与SI的活性点接触,导致降解效果下降<sup>[23]</sup>。

往US/SI/PS体系中加入苯酚后,SD在30 min只降解了6.4%(图9),远小于甲醇和叔丁醇作为抑制剂时的68%和79.68%。因此,苯酚对US/SI/PS降解SD的抑制作用很强,可以推断 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化SD主要发生在SI的表面。

## 2.8 海绵铁的重复使用

图10表明,催化剂重复使用3次之后,SD降解率仍可达到93%以上。这是因为海绵铁使用后,产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化物附着在海绵体颗粒表面,因此一定程度上增强了SD的去除效果。

对不同使用次数的海绵铁进行X射线衍射(XRD)扫描,结果见图11。与未使用过的海绵铁相比,使用后的海绵铁在 $2\theta$ 为 $45^\circ$ 、 $65^\circ$ 、 $77.5^\circ$ 处出现了相似锐度的规律性特征衍射峰,这表明使用后的海绵铁表面产生了新的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的氧化物。

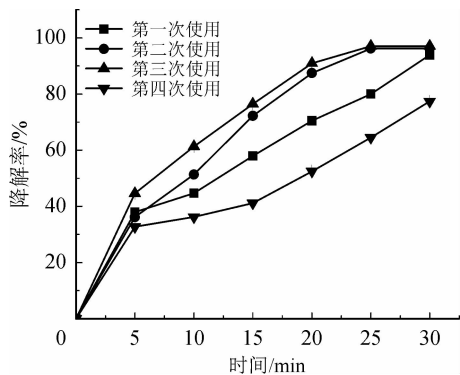


图10 重复利用率实验

Fig.10 Reuse experiments

反应条件: $\text{Fe}^0$ 浓度为0.6 g/L,PS浓度为0.4 g/L, pH=9.0, 25 °C

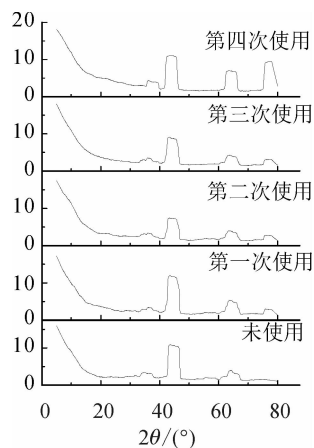


图11 使用不同次数后海绵铁的X射线图

Fig.11 X ray diagrams for Houhai ferric iron with different times

## 3 结论

1) US/SI/PS能够有效催化降解磺胺嘧啶,反应过程符合准一级反应动力学;pH,PS,RI添加量,温度等因素对磺胺嘧啶的降解具有一定影响。

2) US/SI/PS体系的催化效果主要在于吸附在SI表面的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化作用。海绵铁不仅缩短了反应时长,并且可以多次重复使用,降低了反应的经济成本。

### 参考文献:

- [1] 王嘉玮,魏红,杨小雨,等.渭河西安段磺胺类抗生素的分布特征及生态风险评价[J].环境化学,2017,36(12):2574-2583.  
WANG Jiawei, WEI Hong, YANG Xiaoyu, et al. Occurrence and ecological risk of sulfonamide antibiotics in the surface water of the Weihe Xi'an section[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2574-2583.
- [2] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMIANSKA, et al.

- Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 1-15.
- [3] 薛保铭, 杨惟薇, 王英辉, 等. 钦州湾水体中磺胺类抗生素污染特征与生态风险[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(9): 1664-1669.  
XUE Baoming, YANG Weiwei, WANG Yinghui, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of sulfonamides in the Qinzhou Bay, South China[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(9): 1664-1669.
- [4] 张婉茹, 那广水, 陆紫皓, 等. 北黄海近岸海域磺胺类抗生素及其抗性 *Escherichia coli* 分布[J]. *应用与环境生物学报*, 2014, 20(3): 401-406.  
ZHANG Wanru, NA Guangshui, LU Zihao, et al. Distribution of sulfonamides and sulfonamide-resistant *Escherichia coli* in the coastal marine environment of northern Yellow Sea, China[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2014, 20(3): 401-406.
- [5] GAROMA T, UMAMAHESHWAR S K, MUMPER A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(8): 814-820.
- [6] BATISTA A P S, PIRES F C C, TEIXEIRA A C S C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamethazine and sulfamethazine; relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 286: 40-46.
- [7] GUO Zhaobing, ZHOU Fei, ZHAO Yongfu, et al. Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 256-262.
- [8] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2010.  
ZHAO Jinying. Sulfate radical-based oxidation of chlorophenols using zero-valent iron/sodium peroxydisulfate system [J]. *Dalian: Dalian University of Technology*, 2010.
- [9] 黄晓东, 涂佳. 活性炭负载铁催化过硫酸盐降解酸性大红 3R[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1449-1454.  
HUANG Xiaodong, TU Jia. Degradation of acid red 3R by persulfate with Fe-loaded activated carbon as catalyst[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1449-1454.
- [10] 张慧鸣, 范均朝, 陈雯铃, 等. 核壳结构纳米铁活化过硫酸盐降解 HBCDs 的研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2017, 28(3): 10-14.  
ZHANG Huiming, FAN Junchao, CHEN Wenling, et al. Activation of persulfate by core-shell Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures for degradation of HBCDs[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2017, 28(3): 10-14.
- [11] 田凯勋, 杨超, 肖泉, 等. 超声强化零价铁/过硫酸钾体系降解 2,4,6-三氯苯酚废水[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(10): 3729-3734.  
TIAN Kaixun, YANG Chao, XIAO Quan, et al. Degradation of 2,4,6-TCP in an ultrasound-enhanced zero-valent iron/potassium persulfate system[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(10): 3729-3734.
- [12] 程小莉, 魏红, 李文英, 等. Co<sup>2+</sup> 催化超声/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解环丙沙星[J]. *西安理工大学学报*, 2016, 32(3): 364-369.  
CHENG Xiaoli, WEI Hong, LI Wenyong, et al. Degradation of ciprofloxacin aqueous solution by combined Co<sup>2+</sup> and US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system[J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2016, 32(3): 364-369.
- [13] 陈学民, 张书铭, 伏小勇. 超声波/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 协同降解酸性紫红染料的研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(6): 22-24.  
CHEN Xuemin, ZHANG Shuming, FU Xiaoyong. Research on the degradation of acidic violet by ultrasonic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(6): 22-24.
- [14] WENG C H, TSAI K L. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe<sup>0</sup> aggregate for the decolorization of C. I. Direct Red 23 [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 11-18.
- [15] HOU Liwei, ZHANG Hui, XUE Xiaofei. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 84: 147-152.
- [16] WANG Xue, WANG Liguang, LI Jiangbo, et al. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122: 41-46.
- [17] 杨广超, 田凯勋, 孙仁超, 等. 零价铁/过硫酸钾降解对氯苯酚模拟废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(8): 4228-4232.  
YANG Guangchao, TIAN Kaixun, SUN Renchao, et al. Degradation of 4-chlorophenol with zero-valent iron/potassium in simulated wastewater persulfate advanced oxidation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(8): 4228-4232.

- and water content of unsaturated sandy soil using dual-probe heat-pulse probes[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 1998, 89(2): 75-84.
- [37] 李婷, 王全九, 樊军. 土壤热参数确定方法比较与修正[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(3): 59-64.  
LI Ting, WANG Quanjiu, FAN Jun. Modification and comparison of methods for determining soil thermal parameters[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(3): 59-64.
- [38] CAMPBELL G S. *Soil physics with basic-transport models for soil-plant systems*[M]. New York: Elsevier, 1985.
- [39] 刘子文, 张丹, 程健. 土体电阻率与导热系数的相关性实验研究[J]. *高校地质学报*, 2018, 24(2): 251-256.  
LIU Ziwen, ZHANG Dan, CHENG Jian. Experimental study on correlation between soil resistivity and thermal conductivity[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2018, 24(2): 251-256.
- [40] NIKOOSOKHAN S, NOWAMOOZ H, CHAZAL-LON C. Effect of dry density, soil texture and time-spatial variable water content on the soil thermal conductivity [J]. *Geomechanics and Geoengineering*, 2015, 11(2): 149-158.
- [41] EWEN J, THOMAS H. The thermal probe-measurement of the thermal conductivity and drying rate of soil in the field[J]. *Geotechnical Testing Journal*, 1992, 15(3): 256-263.
- [42] OCHSNER T E, HORTON R, REN Tusheng. A new perspective on soil thermal properties [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(6): 1641-1647.
- [43] TARNAWSKI V R, MCCOMBIE M L, MOMOSE T, et al. Thermal conductivity of standard sands, part III. full range of saturation [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2013, 34(6): 1130-1147.
- [44] MCINNES K J. *Thermal conductivities of soils from dryland wheat regions of Eastern Washington* [D]. Pullman: Washington State University, 1981.
- [45] 张文兵. 大坝下游河岸带饱和-非饱和和流热耦合模型及应用研究[D]. 西安:西安理工大学, 2019.  
ZHANG Wenbing. Study on the hydro thermal coupling model of saturated-unsaturated in riparian zone downstream of dam and its application [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.

(责任编辑 王绪迪)

(上接第 319 页)

- [18] LIANG C J, HUANG S C. Kinetic model for sulfate / hydroxyl radical oxidation of methylene blue in a thermally-activated persulfate system at various pH and temperatures [J]. *Sustainable Environment Research*, 2012, 22(4): 199-208.
- [19] SCHWAAB M, PINTO J C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part1: problems involving one kinetic constant [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(10): 2750-2764.
- [20] 刘桂芳, 孙亚全, 陆洪宇, 等. 活化过硫酸盐技术的研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, 32(12): 6-10.  
LIU Guifang, SUN Yaquan, LU Hongyu, et al. Research progress in activated persulfate technology [J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(12): 6-10.
- [21] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4790-4797.
- [22] 刘洪位, 郭洪光, 付焱, 等. 硫酸根自由基降解诺氟沙星动力学因子优化分析[J]. *水处理技术*, 2016, 42(3): 27-31.  
LIU Hongwei, GUO Hongguang, FU Yao, et al. Optimal analysis for kinetics factors on the degradation of norfloxacin using sulfate radical [J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(3): 27-31.
- [23] ZHANG Jun, SHAO Xueting, SHI Chao, et al. Decolorization of acid orange 7 with peroxymono sulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 232: 259-265.

(责任编辑 王绪迪)