UV/乙酰丙酮法降解脱色蒽醌类染料茜素红

宋孝杰 吴兵党 张淑娟*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院 南京 210023)

摘要 染料废水由于色度高, 成份复杂, 是一种较难处理的工业废水. 本研究以茜素红为蒽醌类染料的代表, 研究了UV/乙酰丙酮(简称 UV/AA)法中茜素红浓度、乙酰丙酮用量、溶液初始 pH 对降解脱色效率的影响. 实验结果表明, UV/AA 法在中、酸性条件下对茜素红具有显著的降解脱色效果, 其脱色过程符合准一级动力学, 降解速率常数远高于UV/H₂O₂法. 基于溶液 pH 对 UV/AA 法脱色效果以及乙酰丙酮紫外吸收光谱的影响, 推测在 UV/AA 法降解脱色染料的过程中起主导作用的是乙酰丙酮的烯醇式异构体. 尽管UV/AA法对总有机碳和化学耗氧量的去除率不高, 但是显著提高了溶液的可生化性. 因此, UV/AA 法有望作为预处理工艺与传统的生物处理法相结合, 以较低的成本实现染料废水的达标处理. 这一工作为小分子双酮在染料废水处理中的应用研究提供了新的思路.

关键词 脱色; 光降解; 蒽醌类染料; 茜素红; UV/H₂O₂

Decoloration of Alizarin Red (an Anthraquinone Dye) with the UV/Acetylacetone Process

Song, Xiaojie Wu, Bingdang Zhang, Shujuan*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract The treatment of dyeing wastewater, especially the decoloration of it, remains a difficult task in industrial wastewater treatment. Our previous work reports that a novel method, the UV/acetylacetone (AA) process, is efficient in the decoloration of dyes, especially azo dyes. In this work, the decoloration of an anthraquinone dye with the UV/AA method was systematically investigated with Alizarin Red (AR) as a model compound. The effects of initial solution pH, concentration of AR, and concentration of AA on the decoloration efficiency were studied. The AR concentration used in this work was close to the upper limit of actual dye wastewater. Compared with the well-known UV/H₂O₂ process, the UV/AA process had much higher decoloration efficiency in the pH range of 3~9 and the decoloration process could be described with the pseudo-first order kinetics. Under identical conditions, the *k*₁ of the UV/AA process was 18 times higher than that of the UV/H₂O₂ process (0.1312 vs 0.0068 min⁻¹). From pH effect experiments, we found that strongly alkaline condition was adverse to the effectiveness of the decoloration. Based on the pH effects on the forms of AA and the UV-Vis spectra of the solutions, we infer that the enol form of AA played a key role in the degradation of AR. Through TOC (total organic carbon), COD (chemical oxygen demand) and BOD (biochemical oxygen demand) analysis, we found that there was only limited removal of the TOC and COD of the solution after the UV/AA treatment. However, the biodegradability of the solution was significantly improved as the BOD/COD was raised from 0.42 to 0.70. This result suggests that the UV/AA process might be used as a pre-treatment step in sequential chemical-biological treatment, which provides a new idea for the use of small molecular diketones in wastewater treatment. Interestingly, in the UV/AA process, the decoloration of azo dyes was found to be insensitive to dissolved oxygen, whereas for the decoloration of AR, dissolved oxygen played a crucial role. These results demonstrate that the mechanisms in the UV/AA process for the decoloration of variant types of dyes might be different. Therefore, a quantitative structure-activity relationship is warranted for the better understanding of the UV/AA process.

Keywords decoloration; photodegradation; anthraquinone dye; Alizarin Red; UV/H₂O₂

1 引言

我国是生产染料的大国, 染料总产量居世界第一, 2010 年达到 75.6 万吨, 为世界总产量的 60%^[1]. 染料被广泛应用于纺织、印染、油漆、化妆品等行业^[2]. 在染

料的生产及使用过程中排放出大量的含染料废水, 若处理不当将对水环境造成巨大影响^[3].

高级氧化技术利用强氧化性的羟基自由基氧化种类多样的污染物, 包括染料^[4~6], 但羟基自由基参与的

* E-mail: sjzhang@nju.edu.cn

Received January 9, 2014; published February 27, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51378254), the High Level Talents in Six Industries of Jiangsu Province (No. JNHB-012), and the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-10-0489).

项目受国家自然科学基金(No. 51378254)、江苏省六大人才高峰(No. JNHB-012)和教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-10-0489)资助.

氧化反应无选择性^[7]。例如,在有 H_2O_2 参与的高级氧化体系中, H_2O_2 自身可被光解生成的 $\cdot\text{OH}$ 所消耗^[8]。因此,在处理染料废水时效率很低,很难满足实际需要。发展高效、低耗的染料废水处理技术仍是水处理领域的一个重要研究方向。

我们在先期的研究中发现,利用 UV/乙酰丙酮(AA)体系可使偶氮染料快速脱色,其脱色效果要明显优于同等条件下的 UV/ H_2O_2 体系^[9]。作为仅次于偶氮染料的第二大类合成染料,蒽醌类染料的耐光性好,其发色基团为蒽醌环,色度高,结构稳定,不易为微生物降解^[10]。涂代惠等^[11]的研究发现 UV- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,茜素红中的蒽醌基较难被破坏。我们的实验证明 UV/AA 法对蒽醌类染料的脱色也是有效的^[12,13]。然而由于废水成分以及环境条件的复杂性,因缺乏影响因素的研究,目前尚不清楚蒽醌类染料在 UV/AA 体系中发生脱色反应的规律及内在机制。因此,本文以一种蒽醌类染料—茜素红为研究对象,系统考察了溶液条件对 UV/AA 法降解脱色茜素红的影响,并据此对反应机理进行了推测,旨在通过染料结构-脱色效果之间的关系,揭示 UV/AA 法使染料溶液脱色的内在规律和机制。

2 结果与讨论

2.1 UV/AA 法降解茜素红的效率

UV/AA 法降解茜素红与 UV/ H_2O_2 法降解前后的对比见图 1。从溶液颜色的直观变化可以看出,在中、酸性条件下,UV/AA 法的脱色效果明显优于 UV/ H_2O_2 法。从反应前后整个 UV/AA 体系 pH 的变化,可以看出除强酸性体系外,UV/AA 体系的 pH 都呈下降趋势。在中、酸性条件下(其脱色明显),pH 下降尤为明显,可以推断反应过程中产生了有机酸。

图 1 UV/ H_2O_2 及 UV/AA 法处理茜素红(AR)溶液前后颜色和 pH 对比 (AR: 0.1 mmol/L; H_2O_2 : 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; UV 300 W)

Figure 1 The color and pH change of Alizarin Red (AR) solution after treatment with the UV/ H_2O_2 and UV/AA processes (AR: 0.1 mmol/L; H_2O_2 : 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; UV 300 W)

酸性条件(pH 4.7)下经两种方法处理前后茜素红溶液的紫外可见光谱见图 2a, b。经 10 min 紫外光照后,

UV/AA 体系的光谱在紫外区和可见光区的特征吸收峰值都显著降低,其中可见光区的吸收几乎为零。而在 UV/ H_2O_2 体系中,茜素红在紫外区特征吸收波长 270 nm 处的吸收峰有一定下降,而在可见光区特征吸收波长 425 nm 处的吸收峰几乎不变。说明 H_2O_2 在紫外光诱导下产生的 $\cdot\text{OH}$ 将茜素红的部分结构改变或破坏,但是对于发色基团蒽醌环并没有明显的作用。

UV/ H_2O_2 降解反应的机理是产生强氧化性的羟基自由基,攻击染料发色团,使染料大分子氧化分解成小分子,从而使染料降解脱色。初步判断,由于茜素红结构中磺酸基的吸电子作用,苯环电子云密度降低,亲电子试剂 $\cdot\text{OH}$ 自由基在一定程度上难以进攻发色基团^[14],使得溶液的脱色效果不佳。

碱性条件下(pH 11.2, 11.4)经两种方法处理前后茜素红溶液的紫外可见光谱见图 2c, d。可以发现,UV/ H_2O_2 体系在可见光区的吸收峰有所下降,而 UV/AA 体系仅在紫外区有些降低,可见光区的吸收基本未变。具体原因将在 pH 效应一节进行讨论。

除吸收光谱的变化外,为更好地反映两种方法脱色效率的差异,我们以直接光照条件下的茜素红溶液降解动力学为参比,考察了酸性条件下茜素红溶液在 UV/AA 和 UV/ H_2O_2 体系中的降解动力学,其结果见图 3。

由图 3 可见,UV/AA 法在光照 2 min 后的脱色率就已经远远高于 UV/ H_2O_2 法的脱色率。用一级动力学方程 $[\ln(C/C_0) = -k_1 t]$ 对三种反应进行一级动力学拟合,结果见表 1。UV/AA 法的降解速率常数 0.1312 min^{-1} 远大于 UV/ H_2O_2 法和直接 UV 法的 0.0068 、 0.0035 min^{-1} 。可见,UV/AA 法在中、酸性条件下,不仅脱色效果好,而且脱色速率快。

表 1 茜素红溶液脱色反应的一级动力学拟合(AR: 0.1 mmol/L; H_2O_2 : 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.6~4.8)

Table 1 The pseudo-first order kinetic modeling of the decoloration of AR solutions with the three methods (AR: 0.1 mmol/L; H_2O_2 : 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.6~4.8)

	UV/AA	UV/ H_2O_2	UV
k_1/min^{-1}	0.1312	0.0068	0.0035
R^2	0.9040	0.9360	0.7440

茜素红浓度为 0.1 mmol/L 的溶液(pH 4.7)经 UV/AA 法处理,在光照 10 min 后,脱色率达 80%左右。测定该条件下(AA 浓度为 0.5 mmol/L)降解前后的总有机碳(TOC)、化学需氧量(COD_{Cr})、五日生化需氧量(BOD_5),所得结果如表 2 所示。从表中数据可以看出,TOC 和 COD_{Cr} 的去除率分别为 8.8%、16.4%,变化不大,可见该方法对茜素红的矿化程度并不高,但是反应前后 BOD_5/COD 比(简称 B/C 比)从 0.42 提高到了 0.70,说明溶液的可生化性大幅提高,反应产生了很多微生物能够利用的有机物,可为后续的生物处理提供良好的条件。

图2 (a, b, c, d) UV/H₂O₂ 及 UV/AA 法在酸/碱性条件下降解茜素红的紫外-可见吸收光谱(AR: 0.1 mmol/L; H₂O₂: 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L); (e, f) pH 4.7 和 11.3 条件下 AA、AR 及其混合液的紫外可见光谱

Figure 2 (a, b, c, d) The UV-Vis spectra of the AR solutions before and after treatment with the UV/H₂O₂ and UV/AA methods (AR: 0.1 mmol/L; H₂O₂: 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L); (e, f) The UV-Vis spectra of AA, AR and the mixture of AA and AR at pH 4.7 and 11.3, respectively. The spectra of AR-AA solution were identical to the sum of the individual spectra of AR and AA

表2 UV/AA 降解体系反应前后的有机物指标(AR: 0.1 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.7)

Table 2 Indicators of organic matter in AR solutions before and after treatment with the UV/AA method (AR: 0.1 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.7)

UV/AA 法	TOC/ (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	B/C
光照前	36.3	137.9	58.5	0.42
光照后	33.1	115.3	81.3	0.70

2.2 UV/AA 法降解茜素红的影响因素

2.2.1 茜素红浓度的影响

实际废水中染料的浓度通常在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mol/L 之间^[15]。为充分证明 UV/AA 法脱色茜素红染料的有效性,我们选用染料的浓度接近或超过其浓度上限,这可为染整行业染色废水的分质处理提供实验依据。如图4所示,在茜素红浓度从 0.02 mmol/L 增加到 0.16 mmol/L 的过

图3 茜素红溶液的脱色动力学(AR: 0.1 mmol/L; H₂O₂: 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.6~4.8)

Figure 3 Decoloration kinetics of AR solutions (AR: 0.1 mmol/L; H₂O₂: 0.5 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.6~4.8)

图4 茜素红浓度对其在 UV/AA 体系中脱色率的影响(AA: 0.5 mmol/L; AR: 0.02, 0.05, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16 mmol/L; pH 4.7; UV 300 W)

Figure 4 The effect of the concentration of AR on its decoloration by the UV/AA method (AA: 0.5 mmol/L; AR: 0.02, 0.05, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16 mmol/L; pH 4.7; UV 300 W)

程中, 其脱色率是随之下降的。当溶液浓度较低时, 其脱色率有所提高。在 0.02~0.10 mmol/L 的浓度范围内, 染料浓度对脱色率的影响并不显著。茜素红浓度对其脱色率的影响是源于染料对光的吸收所造成的光能利用率差异。其中的定量关系还有待于进一步的研究。

2.2.2 溶液 pH 的影响

UV/AA 法降解脱色茜素红的机理尚不清楚, 但初步研究表明, 在中、酸性条件下, 该方法的脱色效果明显优于 UV/H₂O₂ 法, 而在强碱性条件下(图 1 中 UV/AA 体系初始 pH>8.7)其脱色效果变差。对比分析 UV/AA 体系在不同 pH 条件下的紫外可见光谱(图 2e, f)可知, 在可见光区吸收波谱的变化是由茜素红的结构变化所导致, 而在紫外区的吸收峰变化是由 AA 所引起的。AA 的吸收峰值在酸性条件下为 270 nm 左右, 而碱性条件下为 290 nm 左右。这一吸收光谱的差异是由于 AA 存

在两种异构体: 酮式和烯醇式, 见图 5。

图5 乙酰丙酮的异构体及其烯醇式阴离子

Figure 5 Keto-enol isomers of acetylacetone (AA) and its enolate

在水为溶剂的情况下, 乙酰丙酮以酮式异构体为主。酮式异构体不随 pH 发生变化, 而烯醇式异构体在强碱性条件下会发生脱质子反应。根据共轭酸碱理论, 在 pH 大于 9.0 (乙酰丙酮的 pK_a≈9.0^[16])时, 烯醇式阴离子即共轭碱为两者的主体。由于氧负离子的供电作用使溶液吸收峰红移, 并且强度增大。UV/AA 法在强碱性体系中脱色效果变差, 说明 AA 的烯醇式结构对茜素红的降解脱色起主导作用。值得注意的是所用茜素红染料为典型的阴离子染料, 烯醇式阴离子不起作用, 有可能是由于电性相斥的结果所致。

2.2.3 AA 浓度的影响

在 AA 浓度影响的实验中, 通过测定茜素红特征吸收波长 425 nm 处的吸光度, 计算得到不同 AA 浓度条件下光照 5、10 min 后茜素红溶液的脱色率, 见图 6。

图6 AA/AR 物质的量比对 UV/AA 法降解茜素红溶液脱色率的影响(AR: 0.1 mmol/L; AA: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 mmol/L; pH 4.7; UV 300 W)

Figure 6 The effect of the molar ratio of AA to AR on the decoloration of AR (AR: 0.1 mmol/L; AA: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 mmol/L; pH 4.7; UV 300 W)

经 5 min 光照后, AA 初始浓度为 1.0、0.8、0.5 mmol/L 时, 脱色率分别为 77.5%、75.0%、70.8%; 而在光照 10 min 后, 三个浓度所对应的的脱色率分别为 88.2%、87.4%、87.2%, 差距进一步缩小。此时, AA 浓度对脱色率的影响并不明显, 说明 AA/茜素红的物质的量比为 5 时, AA 已经足量, 继续增加 AA 的浓度无益于

脱色效率的进一步提高。

AA 浓度为 0.2 mmol/L 时, 其在光照 10 min 后的脱色率接近 AA 浓度为 1 mmol/L 光照 5 min 时的脱色率。这在实际工程应用中, 是值得考虑的问题。是增加 AA 投加量或是延长光照时间, 取决于经济考量。当 AA 浓度为 0.1 mmol/L, 即与茜素红浓度相当时, 其光照反应 10 min 后的脱色率为 57.9%。而当 AA 浓度为 0.05 mmol/L 时, 光照 10 min 后的脱色率更低, 只有 27.4%。此时, 对于茜素红的降解脱色, AA 浓度是制约因素。2~5 倍于染料(物质的量)浓度的 AA 即可实现染料的彻底脱色。如上所述, 实际废水中染料的浓度通常在 $1^{-6} \sim 10^{-4}$ mol/L 之间, 也就是说, 添加 AA 的量不超过 50 mg/L 即能满足废水脱色的需要。此外, 在光照过程中, 作为牺牲性添加剂的 AA 降解为甲酸、乙酸等小分子酸^[12]。因此, AA 以及其降解产物均可作为微生物生长的碳源, 预计可以将 UV/AA 法作为一种预处理物化技术与生化法进行联用。

2.2.4 溶解氧的影响

氧气在降解反应中通常起着重要的作用。此前我们对 UV/AA 法脱色偶氮染料的研究表明, 偶氮染料在此过程中的脱色几乎不受溶解氧浓度的影响^[13]。溶解氧对茜素红在 UV/AA 体系中脱色效率的影响见图 7。结果表明, 氮气的充入使得脱色速率明显变慢。因此推断, 在 UV/AA 法降解茜素红的过程中, 氧气具有显著作用。

图 7 氮气对 UV/AA 法降解脱色茜素红的影响(AR: 0.1 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.7; UV 300 W)

Figure 7 The effect of N_2 on the decoloration of AR (AR: 0.1 mmol/L; AA: 0.5 mmol/L; pH 4.7; UV 300 W)

2.3 UV/AA 法降解茜素红的机理

与 UV/AA 法降解脱色偶氮染料过程类似的是, 在中、酸性条件下茜素红降解脱色效果明显, 且矿化程度不高, 但溶液的可生化性大幅提高。pH 效应的原因如前所述, 是由于 AA 的烯醇式在降解过程中起关键作用。但是, 茜素红在 UV/AA 体系中的降解脱色与偶氮染料有两个明显的不同。首先, 偶氮染料在 UV/AA 过程中具有明显的自加速现象^[12], 而在茜素红的降解中未观

察到此现象。另外, 两种染料的降解与溶解氧的关系不同。这说明, UV/AA 法降解蒽醌类染料的机理可能与偶氮类染料并不一致。

两种不同类型的染料在 UV/AA 法降解过程中所表现出的个性和共性与其结构特征密切相关。有研究表明醌类物质及含氨基的酚类物质可作为电子穿梭体(electron shuttle)促进染料分子的生物脱色^[17]。蒽醌类染料含有羟基及芳香环, 具有电子穿梭体所需的结构特征。揭示在 UV/AA 法脱色过程中染料分子发生了怎样的变化以及这种变化与其结构的关系能够为我们处理特定的染料废水提供预判依据。因此, 下一步我们拟选择更多类型的染料进行 UV/AA 法研究, 从染料分子的结构入手, 结合其脱色效率和动力学, 并依据理论化学计算, 得出 UV/AA 法脱色染料溶液的结构-活性关系, 从而为 UV/AA 法在实际废水处理中的应用提供理论基础和实验依据。

3 结论

在中、酸性条件下, UV/AA 法对茜素红溶液具有良好的降解脱色效果。虽然对废水的矿化程度不高, 但可使废水的可生化性得到大幅提高。经初步推断, 起降解脱色作用的主要是乙酰丙酮的烯醇式异构体, 并且产物中含有有机酸类。

在乙酰丙酮用量很少的情况下(与茜素红的物质的量比为 2), UV/AA 法对茜素红的脱色率即达到 76.9%, 远高于 UV/ H_2O_2 法在同等条件下的脱色率。UV/ H_2O_2 法若要达到相同的脱色率, H_2O_2 浓度需提高数十倍。UV/AA 法对较高浓度的茜素红溶液具有良好的脱色效果, 而实际工业废水中的染料浓度一般低于本实验所采用的浓度。因此, 利用 UV/AA 法可以以极低的 AA 消耗实现染料溶液的脱色。这在成本上无疑是有优势的。

从实验结果来看, UV/AA 法由于降解脱色效果显著, 并能大幅提高 B/C 比, 提高了废水的可生化性, 预期可用作生物处理的前处理工艺, 将难以生物降解的染料转化为易生物降解的小分子碎片, 再采用成本较低的生物法进行处理。所添加的 AA 及其降解产物在后续的生物处理中可作为微生物生长所需的碳源。因此, 该法在印染废水降解脱色预处理方面具有一定的应用前景。

4 实验部分

4.1 UV/ H_2O_2 光降解实验

用超纯水配制茜素红为 0.1 mmol/L, H_2O_2 为 0.5 mmol/L 的溶液, 并加入 HCl, NaOH 调节初始 pH 为 2.9, 3.2, 4.7, 6.4, 9.8, 10.3, 10.8, 11.2, 12.2。将试样置于石英管中在 300 W 紫外灯下(光强为 3.6 mW/cm^2)照射 10 min, 并测定光照前后溶液在 190~800 nm 的紫外可见光谱。

4.2 UV/AA 光降解实验

用超纯水配制茜素红为 0.1 mmol/L, AA 为 0.5 mmol/L 的溶液, 并加入 HCl/NaOH 调节初始 pH 为 2.8, 3.2, 4.7, 6.6, 7.6, 8.7, 10.8, 11.4, 12.0. 将试样置于石英管中在 300 W 紫外灯下照射 10 min, 并测定光照前后溶液在 190~800 nm 的紫外可见光谱.

用超纯水配制茜素红为 0.1 mmol/L, AA 浓度为 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 mmol/L, 初始 pH 值为 4.7 的溶液. 将试样置于石英管中在 300 W 紫外灯下照射 10 min, 记录光照前、光照 5 min 及光照 10 min 后溶液在 190~800 nm 的紫外可见光谱.

用超纯水配制茜素红为 0.02, 0.05, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16 mmol/L, AA 浓度为 0.5 mmol/L, 初始 pH 值为 4.7 的溶液. 将试样置于石英管中在 300 W 紫外灯下照射 10 min, 记录光照前后溶液在 190~800 nm 的紫外可见光谱.

用超纯水配制茜素红为 0.1 mmol/L, AA 浓度为 0.5 mmol/L, 初始 pH 值为 4.7 的溶液. 分别置于两支石英管中, 其中一支曝氮气 10 min 后封口, 另一支敞口, 在 300 W 紫外灯下照射 10 min, 记录光照前后溶液在 200~800 nm 的紫外可见光谱.

4.3 单一初始 pH 下 UV/H₂O₂ 法、UV/AA 法及仅紫外光照条件下动力学实验

用超纯水配制 0.1 mmol/L 的茜素红溶液, 其中 H₂O₂ 或 AA 的浓度为 0.5 mmol/L, 或两者皆不加, 所得溶液初始 pH 为 4.6~4.8. 将试样置于石英管中在 300 W

紫外灯下照射 14 min, 每隔 2 min 取样, 测定溶液在 425 nm 处的吸光度.

References

- [1] Ren, N. Q.; Zhou, X. J.; Guo, W. Q.; Yang, S. S. *Chin. J. Chem. Eng.* **2013**, *64*, 84. (任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 杨珊珊, 化工学报, **2013**, *64*, 84.)
- [2] Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T. *Water Res.* **2000**, *34*, 327.
- [3] Yoo, E.; Libra, J.; Adrian, L. *J. Environ. Eng.* **2001**, *127*, 844.
- [4] Lei, P. X.; Chen, C. C.; Ma, W. H.; Zhao, J. C. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1551. (雷鹏翔, 陈春城, 马万红, 赵进才, 化学学报, **2005**, *63*, 1551.)
- [5] Chen, C. C.; Ma, W. H.; Zhao, J. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4206.
- [6] Marin, M. L.; Santos-Juanes, L.; Arques, A.; Amat, A. M.; Miranda, M. A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1710.
- [7] Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. *Appl. Catal. B* **2004**, *49*, 1.
- [8] Baxendale, J.; Wilson, J. *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 344.
- [9] Wang, M. S.; Liu, X. T.; Pan, B. C.; Zhang, S. J. *Chemosphere* **2013**, *93*, 2877.
- [10] Tan, Y. M.; Xu, R. F.; Hu, W. K.; Zhang, P. *Chin. J. Process Eng.* **2004**, *4*, 234. (谭益民, 徐瑞芬, 胡伟康, 张鹏, 过程工程学报, **2004**, *4*, 234.)
- [11] Tu, D. H.; Li, P.; Shi, C. H. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* **2004**, *5*, 30. (涂代惠, 李萍, 史长林, 环境污染治理技术与设备, **2004**, *5*, 30.)
- [12] Zhang, S. J.; Liu, X. T.; Wang, M. S.; Wu, B. D.; Pan, B. C.; Yang, H.; Yu, H. Q. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2014**, *1*, 167.
- [13] Liu, X. T.; Song, X. J.; Zhang, S. J.; Wang, M. S.; Pan, B. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7571.
- [14] Lei, L. C.; Wang, D. H. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, Chemical Industry Press, Beijing, **2001**, pp. 198~200. (雷乐成, 汪大猷, 水处理高级氧化技术, 化学工业出版社, 北京, **2001**, pp. 198~200.)
- [15] Styliadi, M. *Appl. Catal. B* **2004**, *47*, 189.
- [16] Mofaddel, N.; Bar, N.; Villemin, D.; Desbène, P. L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *380*, 664.
- [17] Chen, B. Y.; Hsueh, C. C.; Liu, S. Q.; Hung, J. Y.; Qiao, Y.; Yueh, P. L.; Wang, Y. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15598.

(Cheng, B.; Fan, Y.)