第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210035

热分解黄铁矿制备单斜磁黄铁矿活化 PDS 降解土霉素

刘 梦，王汉林，刘海波，陈天虎，邹雪华，孙付炜，储梓杨，翟沛勋，陈 冬

(纳米矿物与污染控制安徽省普通高校重点实验室，合肥工业大学资源与环境工程学院，合肥 230009)

摘 要：通过控制氮气气氛下黄铁矿热分解的温度和时间，制备单斜磁黄铁矿(M-Pyr)，用于活化过二硫酸钠(PDS)降解土霉素(OTC)。考察了 OTC 初始浓度、溶液初始 pH 值、PDS 和 M-Pyr 剂量对降解效果的影响。结果表明：M-Pyr/PDS 体系对 OTC 的去除率与 PDS 和 M-Pyr 的量成正相关，与 OTC 初始浓度成负相关，当 pH=6 或 7，ρ(M-Pyr)=0.1 g/L，c(PDS)=1 mmol/L 时，初始浓度为 20 mg/L 的 OTC 降解率可达 99%以上。M-Pyr 在重复 2 次使用后，对 OTC 的去除率为 86.5%，其循环使用效果不佳的原因是 M-Pyr 溶蚀以及中间产物占据活性位点。通过淬灭实验可知，在 M-Pyr/PDS 体系中硫酸根自由基和羟基自由基是主要的活性物种。黄铁矿热分解产生的 M-Pyr 可有效活化 PDS 降解土霉素。

关键词：黄铁矿；热分解；单斜磁黄铁矿；过二硫酸钠；土霉素
中图分类号：X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1403–09
网络出版时间：2021–06–25



Monoclinic Pyrrhotite Derived from Pyrite through Thermal Decomposition to Activate PDS for the Degradation of Oxytetracycline

LIU Meng, *WANG Hanlin*, *LIU Haibo*, *CHEN Tianhu*, *ZOU Xuehua*, *SUN Fuwei*, *CHU Ziyang*, *ZHAI Peixun*, *CHEN Dong*
(Key Laboratory of Nano-minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Monoclinic pyrrhotite (M-Pyr) was derived from pyrite through thermal decomposition in nitrogen atmosphere with controlled temperature and time, which was used to activate sodium persulfate (PDS) for the degradation of oxytetracycline (OTC). The effects of initial concentration of OTC, initial solution pH value, contents of PDS and M-Pyr on OTC degradation were studied. The contents of PDS and M-Pyr had a positive effect on the OTC removal rate, while the effect of the initial OTC concentration was negative. Specifically, 99% of OTC was degraded in the M-Pyr/PDS system with pH=6–7, ρ(M-Pyr) =0.1 g/L and c(PDS)=1.0 mmol/L. The removal rate of OTC was 86.5% after recycling for two times, where the relatively poor recyclability might be attributed to the corrosion of M-Pyr and the formation of intermediate product to occupy the active sites. Sulfate radical and hydroxyl radical were the main active species in the M-Pyr/PDS system.

Keywords: pyrite; thermal decomposition; monoclinic pyrrhotite; sodium persulfate; oxytetracycline

土霉素(OTC)对革兰氏阳性菌和阴性菌有显著抑制作用[1]，常作为饲料添加剂应用于畜牧业和水产养殖业。然而，生物对摄入体内的抗生素利用有限，有高达 75%未被利用的活性组分排入水体和土壤中[2]。有研究表明，我国太湖表层水体中的抗生素月平均浓度范围可达 7.3～33.5 ng/L[3]。这些进入环境中的抗生素可通过食物链不断累积，对流域生态具有一定的生态毒性，且能诱导抗药基因(ARGs)，对环境和人类健康造成严重危害[4]。目前，处理抗生素污染的方法主要有吸附、电化学、生物降解、

收稿日期：2021–01–12。　修订日期：2021–02–03。
基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金资助(PA2019GDQT0009)。
第一作者：刘 梦(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：刘海波(1984—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–01–12.　**Revised date:** 2021–02–03.
First author: LIU Meng(1996–), female, Master candidate.
E-mail: 1051138322@qq.com
Correspondent author: LIU Haibo(1984–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: liuhaibosky116@hfut.edu.cn

高级氧化技术(AOPs)等。AOPs 通过活化过氧化氢、过硫酸盐、高锰酸盐、臭氧等，可产生活性物种·OH、$SO_4^{\cdot-}$、$O_2^{\cdot-}$、$^1O_2$等，其中过硫酸盐(PMS、PDS)拥有的双氧键可在热、光、碱以及过渡金属等作用下通过自由基链式反应生成强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$(E_0=2.5~3.1 V)[5]，其可选择性地攻击污染物中共轭双键或富含电子的芳香族[6]，实现难降解有机污染物的降解。然而，在实际应用中，均相过硫酸盐体系存在操作难度大、储存困难以及成本问题，而非均相反应因其具有持久性、稳定性，易实现固液分离[7]，可有效解决上述问题。

目前，非均相体系常用的活化剂有铁氧化物[8–9]、铁硫化物[10–12]、碳酸盐矿物[13–14]等。铁硫化物具有很强的电子传递能力，可使反应选择性和活性显著提高，近年越来越多的学者关注到铁硫化物的表面反应性。自然界常见的铁硫化物主要是黄铁矿(Pyrite)和磁黄铁矿(Pyrrhotite)。Sun 等[15]发现 Py/PDS 体系中均相活化和非均相活化起到协同作用，而 Py/H_2O_2 以非均相反应为主，并且 Py/PDS 体系适用的溶液 pH 值范围更广。He 等[16]研究发现天然黄铁矿活化 PDS 可以同时去除溶液中 2，4-二氯苯酚和 Cr(VI)，并通过密度泛函理论(DFT)发现 Fe 是主要的催化中心，黄铁矿表面的还原性硫物种介导了 Fe^{2+}的循环再生。天然磁黄铁矿表面还原性的 S^{2-}和 S_2^{2-}同样有利于 Fe(Ⅲ)向 Fe(Ⅱ)转化，促进了其活化 PDS 降解有机污染物[11]。Seok-Young [17]对比黄铁矿和磁黄铁矿活化过硫酸盐降解 2，4-二硝基甲苯的效果，发现磁黄铁矿活化 PDS 可以更高效、稳定地降解污染物。

天然磁黄铁矿比表面积小、成分复杂、活性较低，合成的纳米铁硫矿物虽然活性高，但制备成本高且稳定性较差。研究表明，黄铁矿在惰性气氛下热分解可相变为磁黄铁矿[18]，产生的磁黄铁矿的稳定形态主要有：单斜磁黄铁矿(M-Pyr)、六方磁黄铁矿，其中 M-Pyr 中铁的空缺点较多，具有更强的反应活性以及磁性[19]。卢晓英[20]研究发现 M-Pyr 在处理含 Cr(Ⅵ)废水过程中 pH 值变化幅度和速度较大，且其除 Cr(Ⅵ)效率明显高于六方磁黄铁矿。史亚丹[21]通过煅烧黄铁矿制备磁黄铁矿去除溶液中的 As(Ⅲ)，实验结果表明，As(Ⅲ)去除率大小依次为：M-Pyr、六方磁黄铁矿、天然黄铁矿、陨硫铁。黄铁矿热分解相变成的磁黄铁矿作为吸附剂还可以去除溶液中的汞[22]、铜[23]、镉和铕[24]，但将其作为活化剂活化过硫酸盐降解有机污染物鲜有报道。本研究对黄铁矿热分解产物进行 X 射线衍射、扫描电子显微镜以及电化学表征，选用活性较高的 M-Pyr 作为活化剂，用于活化 PDS 降解 OTC，研究初始污染物浓度、初始溶液 pH 值、活化剂的量以及氧化剂浓度对降解体系的影响，通过淬灭实验对体系中产生的自由基进行鉴定。

1 实验

1.1 制备

黄铁矿选自安徽庐江县，过 200 目筛后用 1%盐酸浸泡 24 h 以去除表面氧化层，离心后用超纯水淋洗数次，以去除盐酸残留，放置 60 ℃的烘箱内干燥，密封保存待用。1.5 g 酸洗后的黄铁矿放于管式炉中，氮气气氛下煅烧相应温度与时间，保温程序结束后，在氮气气氛下降温至室温，然后将样品装袋保存。在温度 560、580、600、620、640、660 ℃煅烧 2 h，样品依次编号为 P560-2 h、P580-2 h、P600-2 h、P620-2 h、P640-2 h、P660-2 h，在 620 ℃下煅烧 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5 h，编号为 P620-3.5 h、P620-4 h、P620-4.5 h、P620-5 h、P620-5.5 h。

1.2 方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, DS-2 700x，丹东)对煅烧产物的物相组成进行分析，Cu K_α 射线，管电压为 40.0 kV，管电流为 100.0 mA，扫描速率为 4.0(°)/min，扫描范围为 2θ= 25°～65°。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM，SU8 020，Hitachi)对样品的形貌进行表征，采用火焰原子吸收法(FAAS，WYS2 200，皖仪)对总铁进行测定，采用电化学工作站(CHI-660E，上海辰华)对样品进行电化学表征。实验中土霉素浓度由高效液相色谱仪(UHPLC，U3 000，Dionex)进行检测，波长为 355.0 nm，流动相草酸(0.01 mol/L)、乙腈、甲醇体积比为 70:20:10，流速为 1.0 mL/min，柱温 30 ℃。

1.3 活性评价

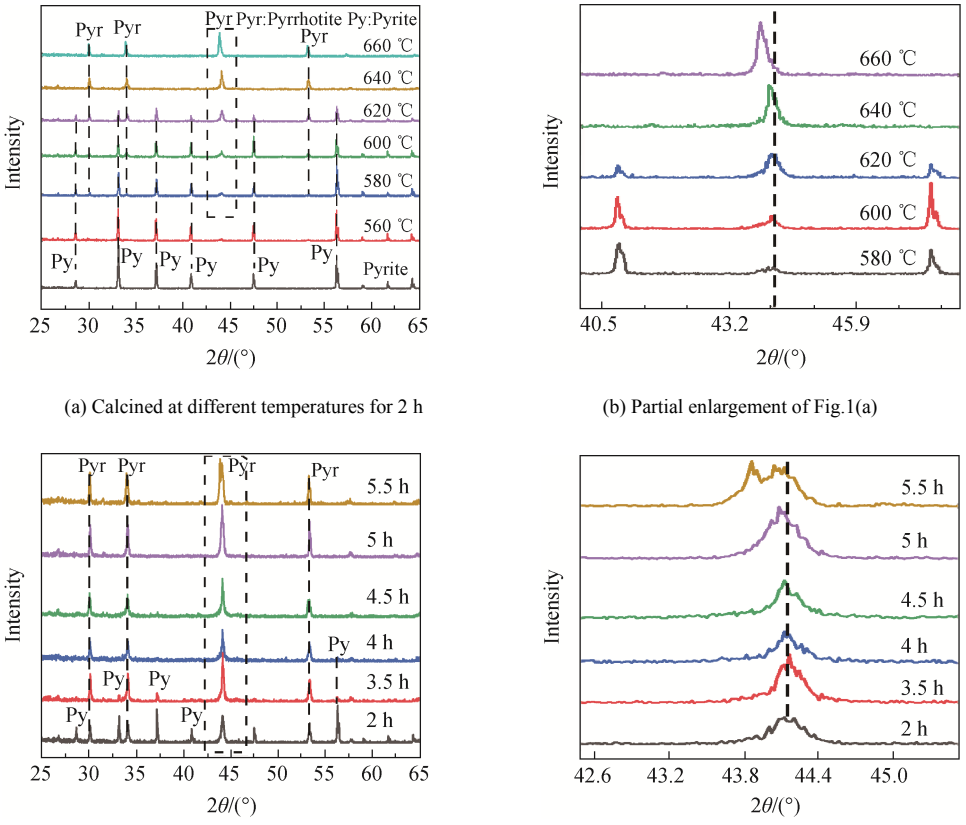
探究不同活化剂、溶液初始 pH 值(6、7、8、9、10)以及 OTC 浓度(20～50 mg/L)，活化剂(0.1～0.3 g/L)和氧化剂量(0.4～1.2 mmol/L)，对 M-Pyr 活化 PDS 降解土霉素效果的影响。在 100 mL 离心管中加入 70 mL 相应浓度的土霉素溶液，用 HCl 和 NaOH 调节溶液的初始 pH 值至 7(考察 pH 值影响时调节溶液的初始 pH 值为 6~10，淬灭实验时，将淬灭剂与土霉素溶液充分混合后再调节溶液 pH 值至 7)，称取一定量的活化剂以及氧化剂加入到离心管溶液中，置于翻转器上进行反应，转速为 15 r/min,在相应时

间取 1 mL 溶液并过 0.22 μm 滤膜至 2 mL 离心管中，立即取出 350 μL 样品进行检测。OTC 溶液均为实验当天配制，固体样品用万分之一电子天平称量，PDS 消耗量采用碘量法[25]进行测量。

2　结果与讨论

2.1　材料表征

氮气气氛下不同温度煅烧黄铁矿 2 h 后产物 XRD 谱见图 1a，2θ=28.6°、33.2°、37.1°、40.9°、47.6°、56.4°、64.5°为黄铁矿的特征衍射峰(JCPDS No.89-3 057)，2θ=30.0°、34.0°、44.1°及 53.4°为磁黄铁矿的特征衍射峰(JCPDS No.75-600)。煅烧温度升高，黄铁矿的衍射峰强度逐渐减弱，580 ℃开始出现磁黄铁矿衍射峰，640 ℃时，图谱中只有磁黄铁矿衍射峰，说明此时黄铁矿煅烧脱硫后已经完全转化成磁黄铁矿，但 44.1°处衍射峰向低角度偏移(图 1b)，这主要是部分 M-Pyr 向六方磁黄铁矿转化导致[18]。根据上述结论，选择 620 ℃为煅烧温度，探究煅烧时间对黄铁矿热分解的影响。如图 1c 所示，随着煅烧时间延长，黄铁矿的衍射峰逐渐消失。4.5 h 时，只有磁黄铁矿的衍射峰，当煅烧时间超过 4.5 h，煅烧产物在 44.1°处的衍射峰向低角度偏移(图 1d)，说明 M-Pyr 已开始向六方磁黄铁矿转变。路萍[22]研究发现黄铁矿在氮气保护下的 DTA 曲线最明显的吸热谷出现在 550～700 ℃，峰值温度约为 650 ℃，TG 曲线显示该温度区间失重较多，有文献报道温度为 573～649 ℃时，质量损失主要由黄铁矿向 M-Pyr 转变导致[18]，温度升高可能会产生 M-Pyr 向六方磁黄铁矿转化[22]，与上述 XRD 分析一致。



(a) Calcined at different temperatures for 2 h

(b) Partial enlargement of Fig.1(a)

(c) Calcined at 620 ℃ for different times

(d) Partial enlargement of Fig.1(c)

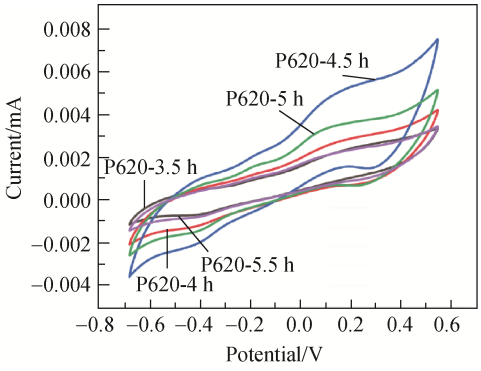
图 1　氮气气氛下不同温度和时间煅烧黄铁矿产物 XRD 谱

Fig. 1　XRD results of calcining pyrite at different times and temperatures

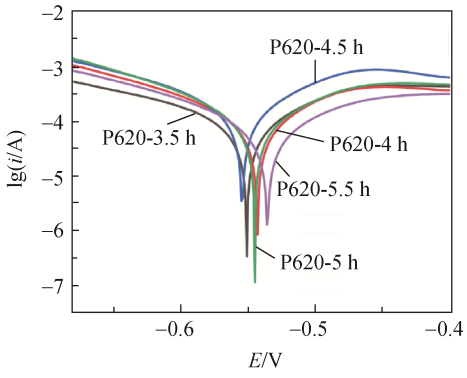
活化剂电子传递能力对活化过硫酸盐过程至关重要[26]。如图 2a 所示，P620-4.5h 的循环伏安法(CV)曲线面积最大，意味着其电容量以及电子转移速率最大，即其电化学活性高于其他 4 种产物。Tafel 曲线以及交流阻抗谱法(EIS)结果(图 2b 和图 2c)与 CV 结果一致，腐蚀电流最大和腐蚀电位最小的是 P620-4.5h，且其阻抗弧最小，说明其在氧化还原反应中更容易腐蚀并向氧化剂提供电子，有利于活化反应进行[12]。结合 XRD 分析结果可知，P620-4.5h 的电化学活性较高与其组成主要为 M-Pyr 有关，

P620-3.5h、P620-4h 中还含有未分解的黄铁矿，P620-5h、P620-5.5h 中含有一定量的六方磁黄铁矿。

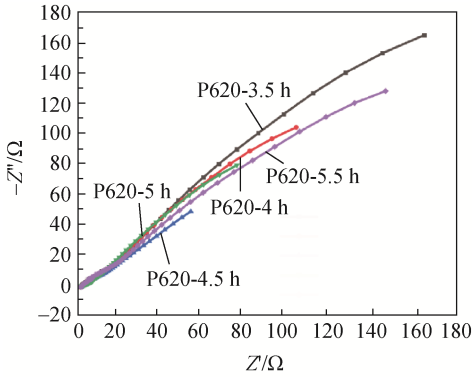
图 3 为天然黄铁矿和反应前后磁黄铁矿的 SEM 照片。黄铁矿晶体表面光滑，无明显孔隙(图 3a)，经过氮气气氛 620 ℃煅烧 4.5 h 后，如图 3b 所示，孔隙增多，呈现多孔结构。材料孔隙越多，可提供的反应位点越多，可促进反应的进行[8]。在ρ(OTC)=20.0 mg/L、ρ(M-Pyr)=0.1 g/L、c(PDS)=1.0 mmol/L、pH=7 条件下，反应后 M-Pyr 表面产生絮状物，并伴有表面溶蚀现象(图 3c)，这是反应过程中 M-Pyr 的铁溶出所致[27]。



(a) Cyclic voltammograms



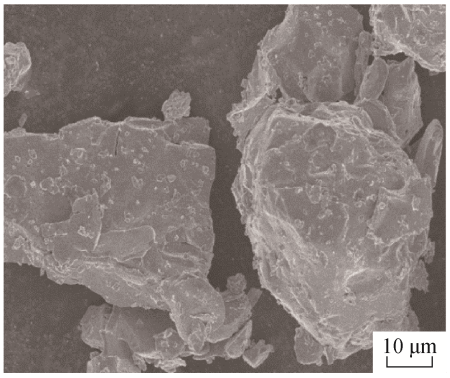
(b) Tafel polarization curves



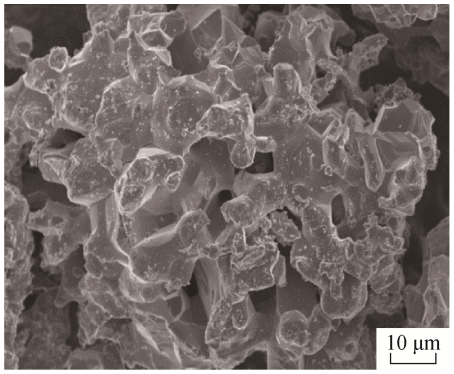
(c) Electrochemical Impedance Spectroscopy

图 2 不同样品的电化学性能

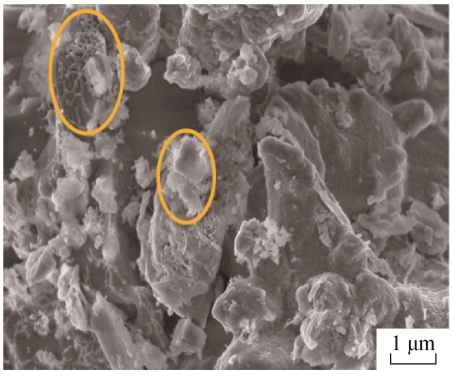
Fig. 2 Electrochemical properties of the different samples



(a) Natural pyrite



(b) M-Pyr



(c) M-Pyr of after reaction

图 3 天然黄铁矿和反应前后 M-Pyr 的 SEM 照片

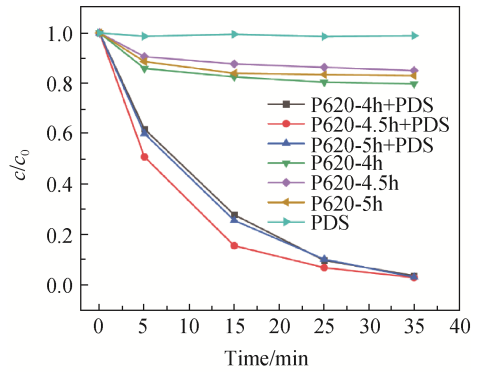
Fig. 3 SEM images of natural pyrite and M-Pyr before and after reaction

2.2 不同活化剂对比

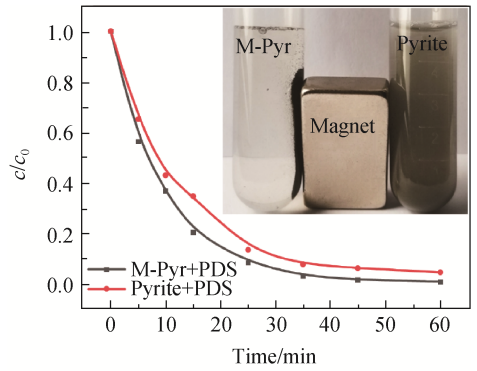
图 4a 显示黄铁矿在 620 ℃条件下煅烧不同时间形成的样品活化 PDS 的能力有一定差异。P620-4.5 h 活化 PDS 降解 OTC 的效果最好，反应 15 min 时，P620-4.5 h/PDS 体系对 OTC 去除率达到 84.7%，P620-4 h/PDS 和 P620-5 h/PDS 体系对 OTC 的去除率分别为 72.3%和 74.6%。结合上述表征分析可知，P620-4.5 h 主要成分为活性较高的 M-Pyr，其电化学活性高于 P620-4 h 和 P620-5 h，即电子转移速率较

快。因此选择 620 ℃煅烧 4.5 h 制备的 M-Pyr 作为活化剂，探讨其活化 PDS 降解 OTC 的机理。

天然黄铁矿和 M-Pyr 活化 PDS 降解 OTC 效果如图 4b 所示，15 min 时，M-Pyr 活化 PDS 已去除 80.0% OTC，而 Pyrite/PDS 体系 OTC 仅去除 65.6%，反应结束时，M-Pyr/PDS 体系去除率达到 99.5%以上，Pyrite/PDS 体系去除率为 95.8%。Pyrite 是对硫化物，其晶体结构中具有较强的对硫离子化学键，在化学反应中活性较低，而 M-Pyr 具有不对称晶体结构以及铁空位，其化学活性相对较高[28]。另外从图 4b 右上方图片可以看出，M-Pyr 有磁性，便于固液分离及材料回收，而 Pyrite 没有磁性，不利于后续处理。



(a) Products derived by calcination



(b) M-Pyr and Pyrite

Reaction conditions: ρ(OTC)=20 mg/L, pH=7, c(PDS)=1 mmol/L, ρ(M-Pyr) = 0.1 g/L

图 4　不同活化剂的活性对比

Fig. 4　Comparison of activity of different activators

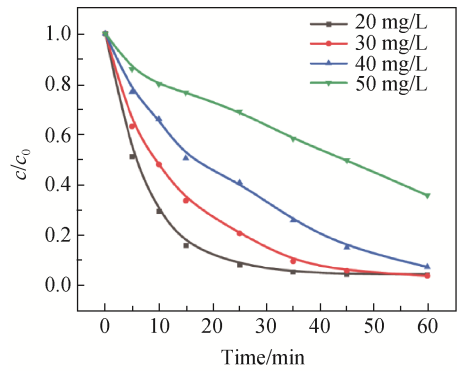
2.3　OTC 溶液初始浓度及初始 pH 的影响

图 5a 结果显示，20 mg/L OTC 降解速率略快于 30 mg/L OTC，在 60 min 时去除率都可以达到 96%以上，而当 OTC 的初始浓度为 40 mg/L、50 mg/L 时，降解速率大幅降低。这是由于在 M-Pyr 活化 PDS 体系中，60 min 内产生的活性物种数量有限，当污染物浓度过高，中间产物消耗部分活性物种，致使 OTC 分子不能全部降解。从 HPLC 谱图(图 5b~图 5d)可以看出，OTC 降解过程中会产生 6 种中间产物 P_1、P_2、P_3、P_4、P_5、P_6，中间产物在短时间内无法降解，占据反应位点可能会阻碍 M-Pyr 对 PDS 的活化，从而减缓了反应速率。

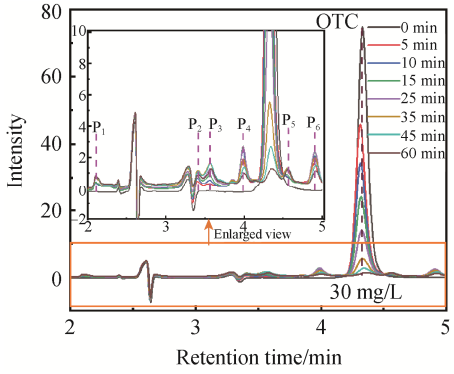
溶液不同初始 pH 值对反应体系的影响如图 5e 所示。当溶液 pH 值为 6 或 7 时，反应速率较快，反应 60 min 时，OTC 去除率可达到 99%以上，pH 值为 8、9 或 10 时，OTC 的降解速率缓慢且 60 min 时，去除率均在 50%以下。在碱性或者弱碱性条件下，M-Pyr 中的铁溶出减少，影响 PDS 的均相活化，并且产生的钝化层可能会阻碍 Fe(Ⅱ)活化 PDS 的非均相过程[26–27]。在本研究中 Fe^{2+}溶出率较低，低于检出限，且相关文献报道 Fe^{3+}在过硫酸盐体系中可以通过间接方式活化过硫酸盐降解污染物[29–30]，故检测反应溶液中总铁含量，考察总铁含量对本体系的影响。pH=6 及 pH=7 时，0～60 min 内总铁的浓度分别为 0.29±0.02 mg/L 和 0.21±0.02 mg/L，当 pH>7 时，溶出率较小，总铁溶出浓度均在 0.20 mg/L 以下(图 5f)。当 pH>7.32 时，OTC 的主要存在形态为 OTC^-，3.27<pH<7.32 时，OTC 的主要存在形态为 $OTC^{\pm}$[31]。M-Pyr 的零点电位 pH≈6，pH>6 时，M-Pyr 表面带负电荷[24]。当溶液的 pH 值为 8、9 或 10 时，M-Pyr 与 OTC 均带负电荷，产生电荷相斥作用，故不利于 OTC 在 M-Pyr 表面降解。

2.4　PDS 浓度及 M-Pyr 量的影响

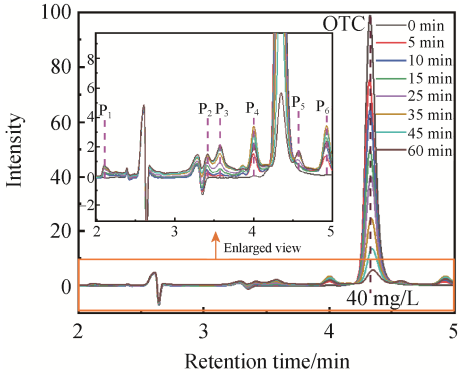
PDS 浓度对反应体系的影响如图 6a 所示。结果表明，M-Pyr 可吸附 20% OTC，当 PDS 浓度由 0.4 mmol/L 增加至 0.7 mmol/L 时，反应速率明显加快，25 min 时 OTC 的去除率由 57.9%提高至 97.8%，但是随着氧化剂浓度进一步升高至 1.0、1.2 mmol/L，反应速率增大但并没有大幅提高，对于定量的活化剂，氧化剂增加至一定量后，过量的 PDS 会消耗部分自由基[式(1)～式(2)][9]，大量的活性物种之间也会产生重组，生成活性较低的反应物种，并且自由基会发生自淬灭过程[式(3)～(6)][26, 32]。另外通过检测 1.0 mmol/L PDS 在反应过程中的浓度变化，可以发现，反应结束后 PDS 的消耗量仅 23.2%(图 6b)。



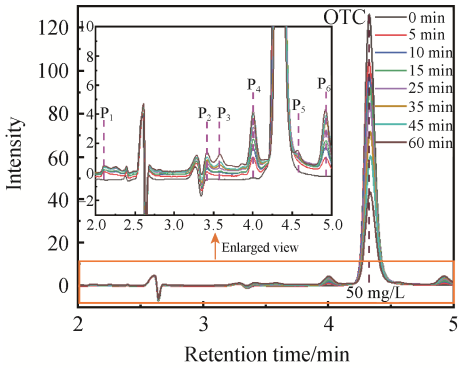
(a) Different initial OTC concentrations



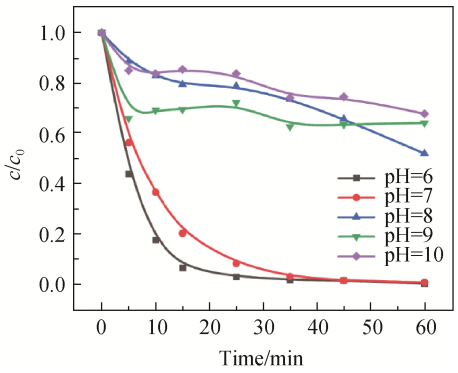
(b) HPLC chromatogram of 30 mg/L OTC



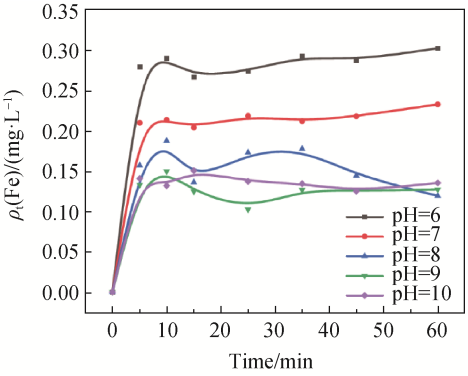
(c) HPLC chromatogram of 40 mg/L OTC



(d) HPLC chromatogram of 50 mg/L OTC



(e) Different initial pH value



(f) Total iron concentration

Reaction conditions:(a) pH=7, c(PDS)=1.0 mmol/L, ρ (M-Pyr) =0.1 g/L;(e) (f)) ρ (OTC)=20 mg/L, c(PDS)=1.0 mmol/L, ρ (M-Pyr)=0.1 g/L

图 5 OTC 溶液初始浓度及初始 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of different initial OTC concentrations and initial pH value

图 6c 考察 M-Pyr 量对活化 PDS 降解 OTC 的影响。M-Pyr 为 0.1 g/L 时，OTC 的速率缓慢，60 min 时去除率仅为 58.0%，M-Pyr 的体积质量增加至 0.2 g/L，反应速率提高，OTC 在 60 min 时基本被完全去除，当 M-Pyr 的体积质量为 0.3 g/L，反应时间为 45 min 时，OTC 基本去除完全。在 M-Pyr/PDS 体系中，更多的活化剂增加了反应活性位点，提高了铁的溶出率[33]，可产生更多活性物种，从而提高了 OTC 的降解效率。

$$S_2O_8^{2-} + SO_4^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{\cdot-} + SO_4^{2-} \quad (1)$$

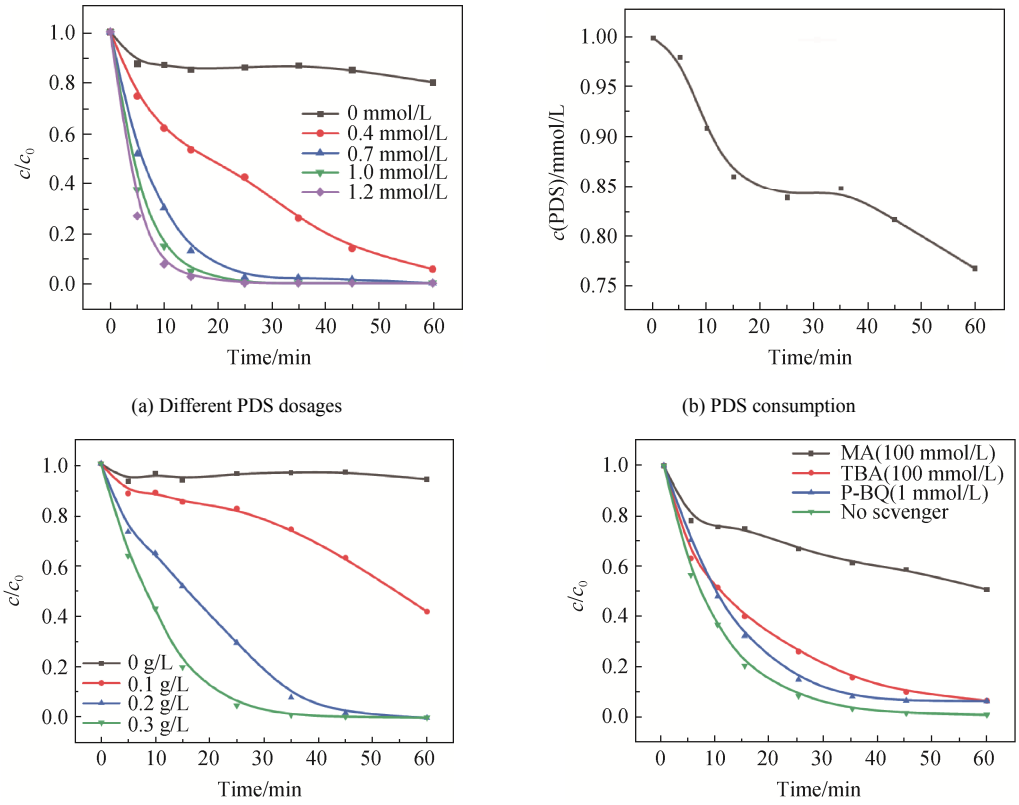
$$S_2O_8^{2-} + \cdot OH \rightarrow S_2O_8^{\cdot-} + OH^- \quad (2)$$

$$SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + \cdot OH + H^+ \quad (3)$$

$$SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (4)$$

$$SO_4^{\cdot-} + \cdot OH \rightarrow HSO_4^- + 1/2O_2 \quad (5)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (6)$$



(a) Different PDS dosages　(b) PDS consumption

(c) Different activator dosages　(d) Different quenching agents

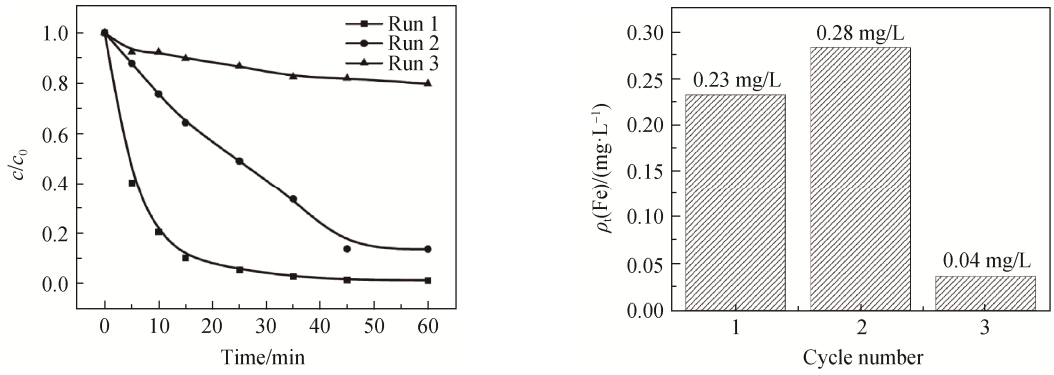
Reaction conditions: (a) (b) ρ(OTC)=20 mg/L, ρ(M-Pyr) =0.1 g/L, pH=7; (c) ρ(OTC)=40 mg/L, c(PDS)=1 mmol/L, pH=7; (d) ρ(OTC)=20 mg/L, c(PDS)=1 mmol/L, ρ(M-Pyr) =0.1 g/L, pH=7

图 6　不同 PDS 浓度和 M-Pyr 量以及淬灭剂的影响

Fig. 6　Effect of different PDS dosages, activator dosages and quenching agents

2.5　M-Pyr 循环利用性能

采用磁力分离法回收 M-Pyr，并对其进行循环利用实验。从图 7a 可以看出，M-Pyr 重复 2 次使用后，对 OTC 的去除率为 86.5%，但重复使用 3 次后，对 OTC 的去除率仅为 20.4%，M-Pyr 循环使用性能较不理想，其原因有：1) 在反应过程中，M-Pyr 存在溶蚀现象(图 3c)，铁的溶出随着循环先增加后减少，第 3 次循环时总铁浓度仅 0.04 mg/L(图 7b)；2) 降解 OTC 过程中产生的中间产物不断积累占据活性位点。Wang 等[34]和 Chen 等[26]研究发现，反应过程中产生的中间产物与催化剂之间存在 van der Waals 力从而不能通过水洗去除，导致其催化剂的循环使用效果不佳。



(a) Recyclability experiment　(b) Total iron concentration in solution

Reaction conditions: ρ(OTC)=20 mg/L, c(PDS)=1mmol/L, ρ(M-Pyr) =0.1 g/L, pH=7.

图 7　M-Pyr 循环利用性能实验

Fig. 7　Recyclability of M-Pyr

2.6 M-Pyr/PDS 体系中活性物种识别

活化过硫酸盐体系中可能会出现 $SO_4^{\cdot-}$、·OH、$O_2\cdot^-$活性物种[10,11,35]，针对这些活性物种，采用甲醇(MA)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(*p*-BQ)作为淬灭剂进行淬灭实验。MA 与 $SO_4^{\cdot-}$和·OH 的反应速率常数分别为 1.0×10^7 L·mol^{-1}·s^{-1} 和 9.7×10^8 L·mol^{-1}·s^{-1}，TBA 与 $SO_4^{\cdot-}$和·OH 的反应速率分别为 4.1~9.0×10^5 L·mol^{-1}·s^{-1} 和 3.3×10^9 L·mol^{-1}·s^{-1}，因此，TBA 优先淬灭·OH，而 MA 可以同时淬灭 $SO_4^{\cdot-}$和·OH[10]。由图 6d 可以看出，加入 MA 和 TBA 后，OTC 的去除率均下降，且 MA 的抑制作用明显强于 TBA，说明体系中存在·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$，且 $SO_4^{\cdot-}$占主导。p-BQ 可以有效淬灭 $O_2\cdot^-$ (k=9×10^8 L·mol^{-1}·s^{-1}) [36]，加入淬灭剂后，抑制作用较弱(<5%)，$O_2\cdot^-$参与土霉素降解的贡献不超过 5%。综上所述，黄铁矿热分解形成的 M-Pyr 可以有效活化 PDS 降解土霉素，主要活性物种贡献从大到小依次为 $SO_4^{\cdot-}$、·OH 、$O_2\cdot^-$。

3 结论

1) 煅烧温度和时间均会影响黄铁矿热分解形成的产物。氮气气氛下，620 ℃煅烧黄铁矿 4.5 h 可以生成电化学活性较高的 M-Pyr，其活化 PDS 降解 OTC 的效果优于其他煅烧产物以及天然黄铁矿。

2) M-Pyr 活化 PDS 可降解 99.9% OTC。OTC 初始浓度升高，去除速率减慢，OTC 去除率和去除速率随着 M-Pyr 以及 PDS 投加量增大而提高，pH 值对 M-Pyr/PDS 体系的影响较大，pH 值为 6 或 7 时，M-Pyr/PDS 体系对 OTC 的降解率可达 99%以上。

3) M-Pyr 3 次循环后，活性显著降低，其重复利用性能较差，但其较高的电化学活性及磁性在水处理中仍占一定优势，并且在黄铁矿的综合利用方面具有借鉴作用。

4) OTC 的降解主要是依靠 M-Pyr/PDS 体系中的 $SO_4^{\cdot-}$和·OH 2 种自由基的作用，$O_2\cdot^-$贡献较小。

参考文献:

[1] OUYANG K, JIANG N, XUE W, et al. Enhanced photocatalytic activities of visible light-responsive Ag_3PO_4-GO photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation [J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2020, 604: 125312.

[2] LUNDSTROM SV, OSTMAN M, BENGTSSON-Palme J, et al. Minimal selective concentrations of tetracycline in complex aquatic bacterial biofilms [J]. Sci Total Environ, 2016, 553: 587–595.

[3] 丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 等. 太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1811–1819.
DING Jiannan, LIU Shujiao, ZOU Jieming, et al. Chin J Environ Sci(in Chinese), 2021, 42(4): 1811–1819.

[4] ZAINAB SM, JUNAID M, XU N, et al. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks [J]. Water Res, 2020, 187: 116455.

[5] WANG Y, CHI Z, CHEN C, et al. Facet- and defect-dependent activity of perovskites in catalytic evolution of sulfate radicals [J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 272: 118972.

[6] ZHANG S, ROUGE V, GUTIERREZ L, et al. Reactivity of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) to sulfate radicals: Reaction kinetics and structural transformation [J]. Water Res, 2019, 163: 114846.

[7] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review [J]. Chem Eng J. 2020, 384: 123265

[8] BAI J, WU J, LI Z, et al. Visible light-assisted NGO-Fe_3O_4 composite activated peroxydisulfate for degradation of oxytetracycline [J]. Water Sci Technol, 2020, 81(4): 813–823.

[9] MAJID K, FARZAD M, BABAK K, et al. Simultaneous catalytic degradation of 2, 4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite (α-Fe_2O_3/PS) [J]. J Phys Chem Solids, 2018, 117: 49–59.

[10] FENG Y, LI H, LIN L, et al. Degradation of 1, 4-dioxane via controlled generation of radicals by pyrite-activated oxidants: Synergistic effects, role of disulfides, and activation sites [J]. Chem Eng J, 2018, 336: 416–426.

[11] FAN J, GU L, WU D, et al. Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p-chloroaniline: Surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species [J]. Chem Eng J, 2018, 333: 657–664.

[12] GUO W, ZHAO Q, DU J, et al. Enhanced removal of sulfadiazine by sulfidated ZVI activated persulfate process: Performance, mechanisms and degradation pathways [J]. Chem Eng J, 2020, 388: 124303.

[13] SUN F, LIU H, WANG H, et al. A novel discovery of a heterogeneous Fenton-like system based on natural siderite: A wide range of pH values from 3 to 9 [J]. Sci Total Environ, 2020, 698: 134293.

[14] YAN N, LI M, LIU Y, et al. Kinetic and thermodynamic studies of chlorinated organic compound degradation by siderite-activated peroxide and persulfate[J]. Water Air Soil Pollut, 2017, 228(12): 453.

[15] SUN L, HU D, ZHANG Z, et al. Oxidative Degradation of Methylene Blue via PDS-Based Advanced Oxidation Process Using Natural Pyrite [J]. Int J Environ Res Public Health, 2019, 16(23): 4773.

[16] HE P, ZHU J, CHEN Y, et al. Pyrite-activated persulfate for simultaneous 2, 4-DCP oxidation and Cr (VI) reduction [J]. Chem Eng J, 2021, 406: 126758.

[17] OH S Y, KANG S G, KIM D W, et al. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides [J]. Chem Eng J, 2011, 172(2-3): 641–646.

[18] 李平, 陈天虎, 杨燕. 氮气保护下热处理胶状黄铁矿的矿物特性演化[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11): 1564–1570.
LI Ping, CHEN Tianhu, YANG Yan. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(11): 1564–1570.

[19] HORNG C-S. Unusual Magnetic Properties of Sedimentary Pyrrhotite in Methane Seepage Sediments: Comparison with Metamorphic Pyrrhotite and Sedimentary Greigite [J]. J Geophys Res-Sol Ea, 2018, 123(6): 4601–4617.

[20] 卢晓英, 鲁安怀, 陈洁, 等. 单斜与六方磁黄铁矿处理含 Cr(VI)废

水过程中 pH 值变化规律[J]. 高校地质学报, 2000(02): 271−277.
LU Xiaoying, LU Anhuai, CHEN Jie, et al. J Geo Chin U (in Chinese), 2000(02): 271−277.

[21] 史亚丹, 陈天虎, 李平, 等. N_2 气氛下煅烧的黄铁矿对 As(Ⅲ)的吸附作用[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(2): 363−370.
SHI Yadan, CHEN Tianhu, LI Ping, et al. Acta Petrol Mineral (in Chinese), 2016, 35(2): 363−370.

[22] 路萍. 煅烧黄铁矿去除溶液中 Hg(Ⅱ) [D]. 合肥：合肥工业大学, 2019.
LU Ping. Calcining pyrite removal of Hg in the solution (Ⅱ) (in Chinese, dissatation). Hefei: Hefei University of Technology, 2019

[23] 杨燕. 煅烧胶状黄铁矿净化水中铜离子的作用和机理[D]. 合肥：合肥工业大学, 2013.
YANG Yan. Effect and mechanism of purifying copper ions from water by calcined colloidal pyrite (in Chinese, dissatation). Hefei: Hefei University of Technology, 2013

[24] 朱宇珂. 保护气氛下黄铁矿快速热分解及其对重金属的固定作用[D]. 合肥：合肥工业大学, 2017.
ZHU Yuke. Rapid thermal decomposition of pyrite and its immobilization of heavy metals under protective atmosphere (in Chinese, dissatation). Hefei: Hefei University of Technology, 2017.

[25] LIANG C, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540−1543.

[26] CHEN H, ZHANG Z, FENG M, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite) [J]. Chem Eng J, 2017, 313: 498−507.

[27] LI R, JIN X, MEGHARAJ M, et al. Heterogeneous Fenton oxidation of 2, 4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system [J]. Chem Eng J, 2015, 264: 587−594.

[28] RICKARD David, LUTHER George W. Chemistry of iron sulfides [J]. Chem Rev, 2007, 107(2): 514−562.

[29] ZHOU Y, WANGX, Zhu C , et al. New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by sulfur-containing minerals: Role of sulfur conversion in sulfate radical generation [J]. Water Res 2018, 142: 208−216.

[30] CHENG D, YUAN S, LIAO P, et al. Oxidizing Impact Induced by Mackinawite (FeS) Nanoparticles at Oxic Conditions due to Production of Hydroxyl Radicals [J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(21): 11646−11653.

[31] 孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 等. 高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 867−873.
SUN Qiunan, ZHANG Rongbin, DENG Manjun, et al. Chin J Environ Sci (in Chinese), 2021, 42(2): 867−873.

[32] YANG H, ZHUANG S, HU Q, et al. Competitive reactions of hydroxyl and sulfate radicals with sulfonamides in $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ system: Reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity [J]. Chem Eng J, 2018, 339: 32−41.

[33] WANG H, CHEN T, CHEN D, et al. Sulfurized oolitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation [J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 260: 118203.

[34] WANG Y, SUN H, ANG HM, et al. Facile synthesis of hierarchically structured magnetic $MnO_2/ZnFe_2O_4$ hybrid materials and their performance in heterogeneous activation of peroxymonosulfate [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(22): 19914−19923.

[35] XIA D, LI Y, HUANG G, et al. Activation of persulfates by natural magnetic pyrrhotite for water disinfection: Efficiency, mechanisms, and stability [J]. Water Res, 2017, 112: 236−247.

[36] GUAN C, JIANG J, PANG S, et al. Facile synthesis of pure g-C_3N_4 materials for peroxymonosulfate activation to degrade bisphenol A: Effects of precursors and annealing ambience on catalytic oxidation [J]. Chem Eng J, 2020, 387: 123726.