

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.032



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



还原性介体强化典型固态氧化剂去除 水中污染物研究进展

董娇娇, 梁志杰, 崔福义
(重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 基于强氧化剂的化学氧化技术是实现难降解有机污染物去除的有效手段。相比臭氧等气态氧化剂和过氧化氢等液态氧化剂,高锰酸盐等固态氧化剂具有寿命长、使用方便、泄漏风险低等优点,在去除水中难降解有机污染物方面极具优势。近年来,为进一步提高固态氧化剂去除难降解污染物的效能,通过添加还原性介体的方法增强氧化剂对有机污染物转化去除得到普遍认可,尤其是在降解有机新污染物方面展现出的良好强化效能。为了促进该领域全面深入的研究,指导还原性介体强化法在水处理工程中更切合实际的推广与应用,对水处理领域涉及的几种还原性介体与固态氧化剂高锰酸盐、高铁酸盐和高碘酸盐的组合体系进行详细介绍与总结,并对还原性介体强化固态氧化剂体系在实际水处理工程中的应用进行总结与评述。

关键词: 还原性介体; 固态氧化剂; 有机污染物; 强化去除; 污水处理

中图分类号: X703.5 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2025)02-0209-12

Review of enhancing typical solid oxidants to degrade pollutants by reducing mediators

DONG Jiaojiao, LIANG Zhijie, CUI Fuyi

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Chemical oxidation technology based on strong oxidants is an effective means to achieve the removal of recalcitrant organic pollutants. Compared with gaseous oxidants such as ozone and liquid oxidants such as hydrogen peroxide, solid oxidants such as permanganate have the advantages of long life, ease of use and low risk of leakage, and have great advantages in removing refractory organic pollutants in water. In recent years, in order to further improve the efficiency of solid oxidants in removing refractory pollutants, it has been widely recognized that the method of adding reducing mediators enhanced the removal of organic pollutants by oxidants, especially in the degradation of emerging pollutants. This paper summarizes the combination systems of several reducing mediators with solid oxidants permanganate, ferrate and periodate involved in the field of water treatment. Then, the application of reducing mediator-enhanced solid oxidant systems in practical water

收稿日期: 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(51678181)

作者简介: 董娇娇(1999-), 女, 主要从事水处理物化处理技术研究, E-mail: 924543497@qq.com。

崔福义(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: cuifuyi@cqu.edu.cn。

Received: 2024-01-18

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51678181)

Author brief: DONG Jiaojiao (1999-), main research interest: physical and chemical treatment technology of water treatment, E-mail: 924543497@qq.com.

CUI Fuyi (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: cuifuyi@cqu.edu.cn.

treatment engineering is summarized and discussed. Through the collection and summary works on this topic, it is expected to promote more comprehensive and in-depth basic research and contribute to more practical promotion and application of water treatment engineering.

Keywords: reducing mediators; solid oxidants; organic pollutants; enhanced removal; wastewater treatment

在水处理领域,化学氧化具有高效、适用性广和可控性高等优势。相比气态氧化剂(如臭氧(O_3)^[1]和氯气(Cl_2)^[2])和液态氧化剂(如过氧化氢(H_2O_2)^[3]、次氯酸(HClO)^[4]和过氧乙酸(PAA)^[5]),固态氧化剂(如高锰酸盐(Mn(VII))、高铁酸盐(Fe(VI))和高碘酸盐(PI)等)具有寿命长、使用方便、泄漏风险低等优点。在典型的固体氧化剂中,高锰酸盐、高铁酸盐和高碘酸盐分别是Mn、Fe、I的最高价态对应的含氧酸盐,有效部分分别是 MnO_4^- 、 FeO_4^{2-} 和 IO_4^- ,均为四面体构型,这种相似的结构特点可能使得其化学性质相近。高锰酸盐的化学稳定性较高、适用pH值范围广,但高锰酸盐的氧化能力温和、与部分难降解有机污染物的反应速率较慢。高铁酸盐氧化能力强,但自分解速率快且有效利用率低。高碘酸盐的氧化还原电位较高但直接氧化能力弱。为解决上述问题,提高氧化体系对有机污染物的降解效能,近年来关于强化氧化剂氧化效能的研究也日益增多^[6-8]。目前,通过添加还原性介体的方法增强固态氧化剂对有机污染物转化去除是得到普遍认可的主要强化途径之一,尤其是在降解有机新污染物方面,展现出良好的强化效能。还原性介体主要指的是能够在氧化态和还原态之间转换的化合物,这些化合物是电子传递过程中的桥梁,能够将电子从一个物质传递到另一个物质。根据还原性介体的元素组成和反应特点,笔者将其分为还原性金属离子、无机非金属还原物质和有机氧化还原介体。为对比还原性介体强化上述3种典型四面体构型固态氧化剂的机制和效能,选择高锰酸盐、高铁酸盐以及高碘酸盐作为综述对象,重点阐述其强化氧化体系去除有机污染物的作用效果及机制。

1 高锰酸盐

在基于高锰酸盐的有机污染物氧化去除过程中,Mn(VII)转换为三价锰Mn(III)、四价锰Mn(IV)和五价锰Mn(V)等活性中间态锰,进一步可以协同强化Mn(VII)去除水中的有机污染物。在此过程中,还原性金属离子、无机非金属还原物质和有机氧化还原介体等还原性介体的添加可强化Mn(VII)降解有机污染物的能力,不同还原性介体的强化效果与作用机制存在一定的差异。

1.1 还原性金属离子

Ru(III)可以增强Mn(VII)对有机污染物的氧化效能,主要作用机制为Mn(VII)能迅速氧化Ru(III),转化为高价态Ru,可以显著促进富电子有机污染物的降解。但Ru(III)溶液的投加增大了水体的环境风险,且难以回收利用。为了控制其在实际应用中的使用风险,Zhang等^[9-10]研究了非均相Ru负载催化剂(Ru(III)/ CeO_2 和Ru(III)/ TiO_2)。Ru/ TiO_2 催化剂克服了 MnO_2 ($KMnO_4$ 的还原产物)掩蔽Ru(III)/ CeO_2 活性位点的问题,在pH值为7.0时可连续10次重复使用并稳定去除85%以上磺胺甲噁唑(SMX)。负载钌催化剂强化Mn(VII)的机制是,在Mn(VII)作用下,载体表面的Ru(III)被氧化为更高氧化态的Ru(VI)和Ru(VII),并作为活性共氧化剂参与有机物的转化,同时被有机物还原回Ru(III)^[9],如图1(a)所示。此外,研究还发现,Ru(III)的加入可将Mn(VII)体系的有效pH值范围从7.0~9.0拓宽到4.0~9.0。值得注意的是,不同载体上的钌负载量是催化Mn(VII)的关键因素,而载体自身对 MnO_2 的吸附程度则决定了催化剂的回用效能,此外,影响钌催化剂性能的因素还有待进一步研究阐明。

Pb(II)与Ru(III)相似,Mn(VII)氧化Pb(II),首先形成高反应性的Pb(III)中间体,随后不稳定的Pb(III)中间体进一步分解形成Pb(IV)和Pb(II)^[11]。在pH值4.5~9.0范围内,10 μ mol/L Pb(II)可使Mn(VII)氧化2,4-二氯苯酚的 k_{obs} 值提高2.0~4.2倍^[12]。在pH \leq 5.0时,Mn(VII)首先与有机污染物反应生成具有高反应活性的原位 MnO_2 ^[13],随后 MnO_2 氧化Pb(II)生成Pb(III),此时, MnO_2 和Pb(III)中间体共同促进了Mn(VII)对有机污染物的降解。在pH $>$ 5.0时,Mn(VII)直接与Pb(II)反应生成 MnO_2 和Pb(III),此时 MnO_2 作为吸附剂或氧化剂,对有机污染物的去除效果不明显,主要是Pb(III)中间体氧化污染物^[12],如图1(b)所示。铅是对人体有严重危害的重金属,中国地表水铅污染现象较普遍,Pb(II)/Mn(VII)体系给有机化合物和重金属的联合污染问题提供了新思路。

Fe(II)和Mn(II)的存在能增强pH值为5时Mn(VII)对双氯芬酸(DCF)的氧化作用,主要是由于Fe(II)和Mn(II)自身的还原性能加速了Mn(VII)体系中原位 MnO_2 的生成,从而促进Mn(VII)在酸性条件下对

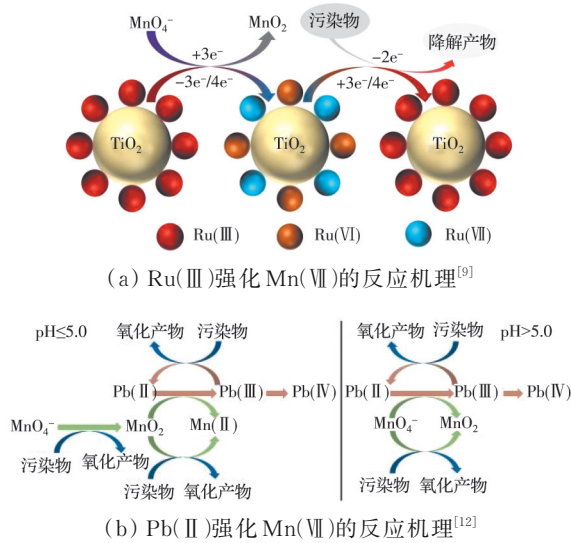


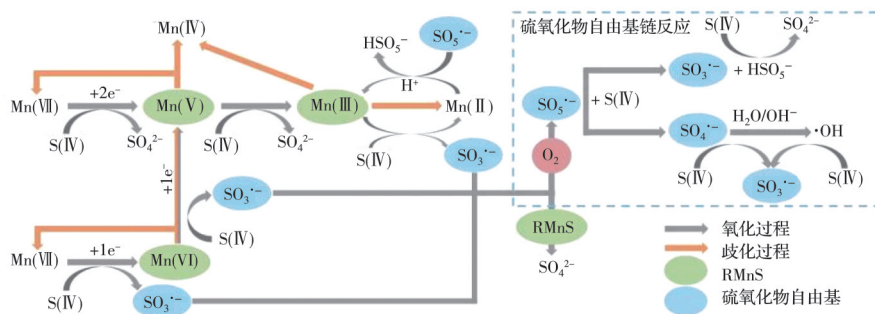
图1 还原性金属离子强化Mn(VII)

Fig. 1 Enhanced Mn(VII) by reducing metal ions

有机污染物的氧化^[14]。自然水体中铁锰离子广泛存在,实际应用中需考虑水体中共存离子的影响,目前缺乏对水体中存在铁锰时氧化体系的系统研究。

1.2 无机非金属还原物质

亚硫酸(氢)盐(S(IV), $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$)可以活化

图2 S(IV)强化Mn(VII)的反应过程^[19]Fig. 2 Enhanced Mn(VII) by S(IV)^[19]

为克服Mn(VII)/S(IV)体系在pH值和S(IV)浓度上的局限性,Rao等^[20]使用 CaSO_3 作为S(IV)的缓释源, CaSO_3 中S(IV)的缓慢释放可以减少S(IV)与有机污染物竞争自由基的情况,该体系在5.0~9.0的宽pH值范围内能有效降解有机污染物。与Mn(VII)/S(IV)体系相比,在 $\text{pH} \geq 7.0$ 时,Mn(VII)/ CaSO_3 体系去除有机污染物的效率更高,Mn残留更少。例如,在pH值为8.0时,6 min内Mn(VII)/ CaSO_3 体系对SMX、硝基苯和BA等的去除率是Mn(VII)/S(IV)体系的2.1~48倍^[20]。与S(IV)类似,硫代硫酸盐也可以活化Mn(VII),产生中间态锰(即Mn(V)/Mn(VI)),从而快速降解污染物^[21]。Mn(VII)/S(IV)体系由于有非选择性自由基的生成,拓宽了可氧化污染物类型,同时S(IV)的产物为环境友好的硫酸盐,因此,可进一步研究其实际应用,但应用中需关注硫酸盐浓

度超标问题。

Mn(VII)并产生中间态锰(即Mn(III)、Mn(V)和Mn(VI))以及自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$)。在pH值为5.0时, HSO_3^- 的存在使Mn(VII)体系可在30 s内氧化95%以上的DCF和苯酚以及60%以上的4-氯酚(4-CP)和苯甲酸(BA),极大地提高了Mn(VII)体系的降解效能^[15]。与还原性金属离子及过氧化氢等还原物不同,S(IV)不仅是还原物质,而且还具有络合Mn(III)的能力,从而增强对有机污染物的氧化^[15],其反应机理如图2所示。此外,在S(IV)/Mn(VII)体系中,pH值主要决定了中间态锰与自由基对有机污染物降解的相对贡献。当初始pH值从3.0增加到5.0时, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献分别增加到12%与71%,而中间态锰的贡献下降到17%^[16],这可能是由于RMnS的反应活性随着pH值的增加而降低。因此,可以针对污染物对不同活性物质的反应性,通过调节适宜的pH值快速去除。随着pH值进一步升高, HSO_3^- 向 SO_3^{2-} ($\text{pK}_a=7.2$)转化,Mn(VII)和S(IV)之间的反应速率降低,此时活性物种的生成减少,导致Mn(VII)/S(IV)体系的反应活性大幅下降^[17-18]。此外,Mn(VII)/S(IV)体系中,高浓度的S(IV)反而会淬灭中间态锰和自由基,降低体系的氧化效能。

度超标问题。

过氧化氢(H_2O_2)作为单电子氧化剂时会被还原为相应的氧化性自由基($\cdot\text{OH}$),作为单电子还原物质时可以从特定的强氧化剂中原位产生高反应性自由基($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$)。研究发现,在水处理的预氧化过程中引入Mn(VII),之后添加 H_2O_2 ,可以拓宽Mn(VII)对有机污染物不同官能团的氧化能力,该体系产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 可以增强对顽固性亲电有机污染物(如碘造影剂^[22])的去除,如图3所示。在近中性pH值条件下, H_2O_2 的存在可使Mn(VII)对环丙沙星(CF)的去除率在30 min内从10%提高到100%,由于 Ba^{2+} 存在时CF的去除被完全抑制,基于 BaMnO_4 的低溶度积,推测Mn(VI)是氧化CF的关键物质^[23]。 H_2O_2 对Mn(VII)的还原可以通过形成中间络合物 $[\text{H}_2\text{O}_2\text{-OMnO}_3]^-$ 来实现^[23],该络合物通

过单电子转移分解生成 $Mn(VI)$ 和 $HO_2\cdot$, 在摩尔比 $[H_2O_2]_0:[Mn(VII)]_0 \leq 1$ 时, $Mn(VII)$ 被 H_2O_2 单电子还原生成 $Mn(VI)$ 和 $O_2^{\cdot-}$, 当 $[H_2O_2]_0:[Mn(VII)]_0 > 1$ 时, 体系中可能生成价态为 2~6 的中间态锰, 并且由于中间态锰与 H_2O_2 的反应, 产生了更多的 $O_2^{\cdot-}$ [24-25]。然而, $O_2^{\cdot-}$ 的氧化还原电位极低 ($E^0(O_2^{\cdot-}/O_2) = -0.28$ eV) [26], 有学者认为其对有机物降解的氧化贡献可以忽略不计 [27]。目前关于 $H_2O_2/Mn(VII)$ 体系的研究较少, 主要活性物质还存在争议, 其机制有待进一步阐明。

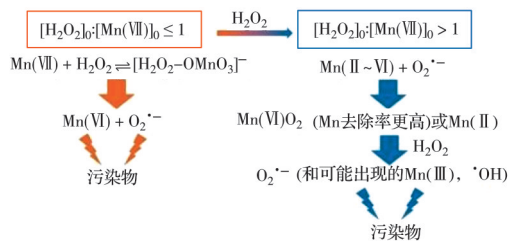


图 3 H_2O_2 强化 $Mn(VII)$ 的反应过程 [23]

Fig. 3 Enhanced $Mn(VII)$ by H_2O_2 [23]

1.3 有机氧化还原介体

氧化还原介体是一类能够将电子从电子供体逆传递给电子受体, 加速电子传递的化合物。在 $Mn(VII)$ 体系中, 氧化还原介体可以加速原位生成 MnO_2 且自身转化为高活性中间体, 协同降解污染

物。目前已经报道天然氧化还原介体(如丁香醛(SYD)、香草醛(VAN)和 4-羟基香豆素(4HC)等)以及合成氧化还原介体(如 2, 2'-噻基-双(3-乙基苯并噻唑啉)-6-磺酸盐(ABTS)、1-羟基苯并三唑(HBT)、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-N-氧基(TEMPO)、9-氮杂双环[3. 3. 1]壬烷-N-氧基自由基(ABNO)和 2-苯基-4, 4, 5, 5-四甲基咪唑啉-3-氧代-1-氧(PTIO)等)均能有效激活 $Mn(VII)$ [28-32]。TEMPO (>N-O·类介体) 强化 $Mn(VII)$ 体系的机理为: TEMPO 首先在 $Mn(VII)$ 作用下失去一个电子, 得到 $TEMPO^+$, 然后 $TEMPO^+$ 通过夺氢反应加速有机污染物的降解, 同时 $TEMPO^+$ 本身被还原成 $TEMPOH$, $TEMPOH$ 可以被体系中过量的 $Mn(VII)$ 或剩余的 $TEMPO^+$ 氧化为 $TEMPO$ [30], 如图 4(a) 所示。ABTS 与 HBT (>N-OH 类介体) 强化 $Mn(VII)$ 体系的机理是: $Mn(VII)$ 与中间态锰均可使 ABTS/HBT 失去一个电子, 生成高反应活性的 $ABTS^{\cdot+}/HBT^{\cdot+}$, 从而加速有机污染物的降解 [28-29], 如图 4(b)、(c) 所示。氧化还原介体/ $Mn(VII)$ 体系可以在 pH 值 5~9 的范围内高效去除酚类有机污染物, 但污染物的矿化程度低, 且对于更加顽固的污染物没有强化去除效果。此外, 合成氧化还原介体虽然强化效果显著, 但直接投加会增加水体污染负荷, 因此, 非均相催化剂还需进一步研究和开发 [31]。

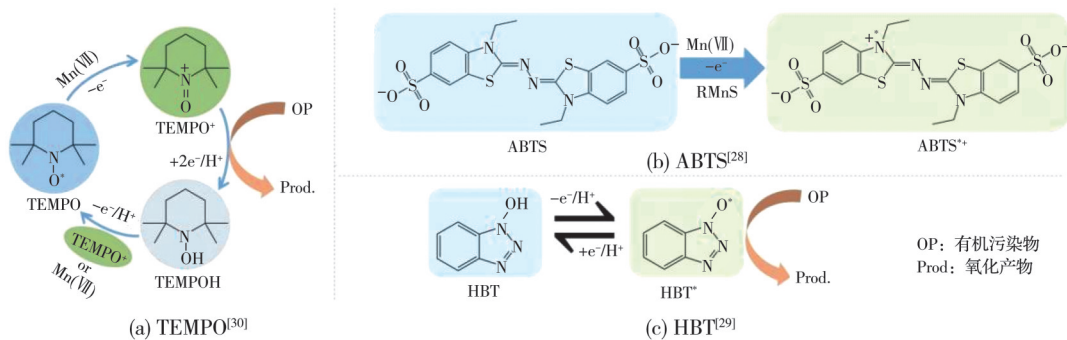


图 4 氧化还原介体强化 $Mn(VII)$ 的反应过程

Fig. 4 Enhanced $Mn(VII)$ by redox mediators

$Mn(VII)$ 单独氧化有机物时, 所需氧化剂投加量较高, 水体色度会显著升高, 应用局限性较大。在实际生产中, 常选用高锰酸钾进行预氧化, 联合其他技术来强化常规处理工艺对有机物、藻类等的去除。其中 $Mn(VII)$ 与还原性介体的联用有效提高了对污染物的氧化效能, 但还原性介体的引入可能会带来一些环境风险, 如 Ru 浸出和含 N 有机副产物的形成。因此, 在今后的工作中, 应对这些技术进行环境风险评价。表 1 总结了上述技术的特点。

2 高铁酸盐

单独 $Fe(VI)$ 的处理效率受反应条件影响很大, 甚至难以去除某些有机污染物 [33]。 $Fe(VI)$ 氧化污染物过程中会生成高活性铁物种, 如四价铁 $Fe(IV)$ 和五价铁 $Fe(V)$, 加速其生成和稳定可以强化 $Fe(VI)$ 同步去除水中的金属离子或有机污染物。因此, 寻找合适的单电子或双电子还原物质, 以促进 $Fe(VI)$ 瞬时生成 $Fe(IV)$ 和 $Fe(V)$ 并实现强化有机污染物氧化过程至关重要。

表 1 还原性介体强化 Mn(VII)技术特点

Table 1 Technology characteristics of reducing mediators enhanced Mn(VII)

氧化剂	还原性介体	技术优点	缺点	参考文献
Mn(VII)	还原性金属离子	Ru(III)、Pb(II) 生成高活性的 Ru(VII)、Pb(III),宽 pH 值范围内有效快速去除污染物	重金属污染	[9] [12]
		Fe(II)、Mn(II) 生成原位 MnO ₂ ,显著强化酸性条件下污染物的氧化,同步去除水中铁锰离子	出水色度高	[14]
	无机非金属还原物	S(IV) 迅速生成中间态锰和自由基,适用多种污染物	硫酸盐浓度可能超标	[20]
		H ₂ O ₂ 生成 Mn(VI)和 O ₂ ^{•-} ,可氧化部分顽固性污染物	活性物质目前存在争议	[23]
	有机氧化还原介体	TEMPO 生成 TEMPO ⁺ 、HBT [•] 和 ABTS ^{•+} 等活性物质,可高效去除酚类污染物,受水基质影响小,实际水体中效果优良	造成水体二次污染,仅对富电子污染物有效,局限性大	[30] [29]
		ABTS		[28]

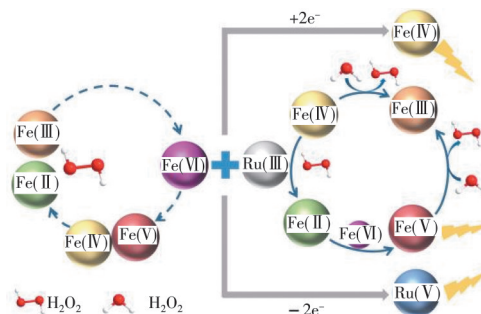
2.1 还原性金属离子

低价还原性金属离子可以增强 Fe(VI)对有机污染物的氧化效能^[34-36],主要作用机制为 Fe(VI)能迅速将其氧化,转化为高活性中间体,同时生成更多的 Fe(IV)或 Fe(V)活性物种,这些活性物种协同作用可显著促进有机污染物的降解。

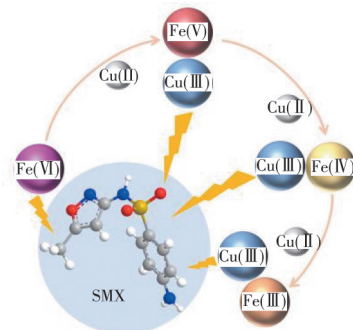
Zhao 等^[34]研究了 5 种过渡金属 (Ru(III)、Fe(II)、Cr(III)、Mn(II)和 Fe(III))活化 Fe(VI)降解 SMX 的性能,结果显示,Ru(III)对 Fe(VI)的活化效果最显著,Ru(III)强化 Fe(VI)的机制为:Ru(III)作为双电子还原物质能够有效地激活 Fe(VI)生成活性 Ru(V)和 Fe(IV),其中 Fe(IV)歧化生成高活性 Fe(V),同时 Fe(IV)的分解产物 (Fe(II)、Fe(III)和 H₂O₂)会诱导 Fe(VI)生成 Fe(V)/Fe(IV)活性物种。Fe(V)/Fe(IV)和 Ru(V)等活性中间体显著增强了 Ru(III)/Fe(VI)体系对有机污染物的降解效率,最后被还原为三价铁(氢)氧化物和 Ru(III),如图 5(a)所示。在 pH 值为 8.0 时,9 μmol/L Ru(III)的存在可使 Fe(VI)氧化 SMX 的去除率在 5 min 内从 46% 提高到 85%。但 Ru(III)浓度过高时,会消耗活性金属中间体而导致反应速率达到瓶颈^[34]。考虑到经济成本和二次污染,均相 Ru(III)/Fe(VI)工艺距离实际应用还很远,研发绿色高效的钉负载材料将是今后的研究热点。

与 Ru(III)相似,Cu(II)离子在中性至碱性条件下可被氧化生成高活性单电子氧化剂 Cu(III),进而促进有机物的强化去除^[37-38]。在 pH 值为 8.0 时 Cu(II)的存在可将 Fe(VI)体系中 SMX 的 k_{obs} 值提高近 18 倍,Cu(II)强化 Fe(VI)的机制为:Fe(VI)以及原位形成的 Fe(IV)/Fe(V)均可以将 Cu(II)转化为 Cu(III),Cu(III)和 Fe(IV)/Fe(V)是反应中的主要活性物种^[35],其转化过程如图 5(b)所示。此外,Cu(II)/Fe(VI)体系在 pH 值 7.0~9.0 范围内对有机污染物均有较高降解效能,但水体中 HCO₃⁻和腐殖酸的存在会抑制污染物的降解。在铜污染和有机污染同时存在的场景下,Cu(II)/Fe(VI)体系具有良好的应

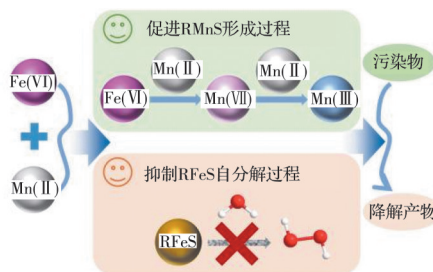
用潜力,但如何提高实际水体中控制联合污染的效能还需进一步研究。



(a) Ru(III)强化 Fe(VI)的反应机理^[34]



(b) Cu(II)强化 Fe(VI)的反应机理^[35]



(c) Mn(II)强化 Fe(VI)的反应机理^[36]

图 5 还原性金属离子强化 Fe(VI)的反应过程
Fig. 5 Enhanced Fe(VI) by reducing metal ions

Mn(II)离子的存在可以提高 Fe(VI)对有机污染物的氧化效率,在 pH 值为 7.0 时,在引入等量的 Mn(II)后,Fe(VI)可以显著提高 Fe(VI)体系对多种酚类污染物的氧化效率,Mn(II)强化 Fe(VI)的机制

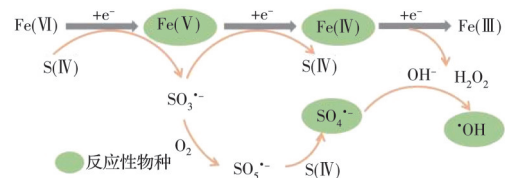
是:Fe(VI)的自衰变减弱且稳定性增强,以及高活性Mn(VII)/Mn(III)的生成^[36]。随着Mn(II)/Fe(VI)摩尔比的增加,Mn(II)/Fe(VI)体系中活性物种从高价铁逐渐转化为原位生成的Mn(VII)和Mn(VII)转化的Mn(III),如图5(c)所示。因此,Mn(II)/Fe(VI)体系实现了氧化能力从Fe(VI)向Mn(III)的转移(即Fe(VI)→Mn(VII)→Mn(III)),从而明显提高了单位Fe(VI)在氧化有机物时的利用效率。但目前缺少区分活性铁和锰形态的分析方法,铁锰联合氧化中高价锰和铁的互补性仍需进一步研究、明确。

2.2 无机非金属还原性物质

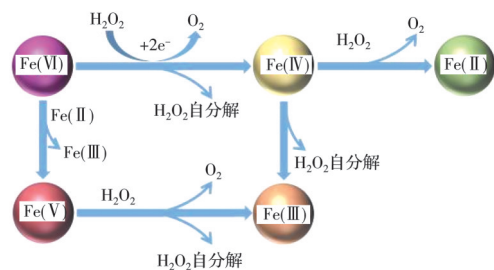
S(IV)具有活化Fe(VI)的能力,Fe(VI)/S(IV)体系可以产生RFeS(即Fe(V)和Fe(IV))及自由基(SO₄^{·-}和·OH),能显著提高其对水中有机污染物的氧化能力^[39-45],反应机理如图6(a)所示。然而,一次性投加高浓度的Na₂SO₃会迅速消耗体系中的活性物质,低浓度的Na₂SO₃则可能不足以诱导产生足够的活性物质。因此,采用CaSO₃作为S(IV)的缓释源,可实现连续性投加低浓度S(IV)^[46]。CaSO₃溶解产物直接与Fe(VI)快速反应,经由单电子转移途径产生SO₃^{·-}和Fe(V)^[47],Fe(V)与SO₃^{·-}经由双电子转移生成Fe(III)和SO₄²⁻^[48],SO₃^{·-}随后通过单电子转移步骤被Fe(VI)或Fe(V)氧化,分别产生Fe(V)或Fe(IV)^[39, 48]。在CaSO₃/Fe(VI)体系中,由于SO₃^{·-}与Fe(VI)的摩尔比值始终很低,其主要活性物种为Fe(V)和Fe(IV)。研究表明,Fe(VI)/S(IV)和Fe(VI)/S₂O₃²⁻体系中的最终产物是无毒的Fe(OH)₃和SO₄²⁻^[44-45, 49]。此外,生成的Fe(OH)₃可以显著去除金属和磷酸盐,目前,Fe(VI)/S(IV)体系在实际应用上的性能是当前研究热点。相似地,其他双电子(或氧原子转移)还原物质(如羟胺(NH₂OH)、亚砷酸盐(AsO₃³⁻)、亚硒酸盐(SeO₃²⁻)、亚磷酸盐(PO₃³⁻)、亚硝酸根(NO₂⁻)、碘化物(I⁻)和硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)也能调控Fe(VI)的反应性能,其最初均通过双电子转移生成Fe(IV)^[47-48]。但这些还原物的添加可能会导致二次污染,目前相应的研究还很少。

Fe(VI)自衰变产生的原位H₂O₂可以进一步将Fe(VI)和Fe(IV)转化为Fe(IV)和Fe(II)^[50],表明了H₂O₂的双电子还原性质。Luo等^[51]考察了原位和异位H₂O₂活化Fe(VI)的作用,发现在pH 8.0下,相比于Fe(VI)体系,H₂O₂/Fe(VI)体系对SMX、双酚A(BPA)和卡马西平(CBZ)等污染物的氧化速率提升了3.75~18.39倍^[51],活化机理为:异位H₂O₂双电子还原Fe(VI)生成Fe(IV),然后Fe(IV)被H₂O₂还原生成Fe(II)或自衰变生成Fe(III),再次促进Fe(VI)

对有机污染物的降解;同时,新生成的Fe(II)可与Fe(VI)反应生成Fe(V),而Fe(VI)、Fe(V)和Fe(IV)不断分解,以释放原位H₂O₂,其与非原位H₂O₂产生相同的效果,快速生成Fe(IV)和Fe(V)以提高目标有机污染物的去除率,如图6(b)所示。与其他还原物相比,H₂O₂的最终产物是O₂,更加绿色环保,未来可进一步评估H₂O₂/Fe(VI)体系的经济效益和环境风险。



(a) S(IV)强化Fe(VI)的反应过程^[46]



(b) H₂O₂强化Fe(VI)的反应过程^[51]

图6 S(IV)和H₂O₂强化Fe(VI)的反应过程

Fig. 6 Enhanced Fe(VI) by S(IV) and H₂O₂

2.3 有机氧化还原介体

已有报道中有机氧化还原介体ABTS和HBT可以显著增强Fe(VI)氧化体系对有机污染物的降解^[52-55]。Fe(VI)/ABTS体系可在pH值为6.0~10.0的范围内有效去除85%以上DCF,ABTS强化Fe(VI)的机理为:ABTS先后通过单电子转移和双电子(氧原子)转移,诱导体系中Fe(IV)和Fe(V)的快速生成^[52],如图7(a)所示。

在该体系中,改变[ABTS]₀/[Fe(VI)]₀摩尔比则可调控主要氧化活性物种为Fe(IV)或Fe(V)^[52]。Fe(VI)/HBT体系对SMX、BPA和DCF等富电子污染物的k_{obs}值比单独Fe(VI)体系高1.5~7.9倍,HBT强化Fe(VI)的机理为:HBT协助Fe(VI)单电子转移形成Fe(V),同时Fe(VI)自分解产生Fe(IV)/Fe(V)^[53],HBT/Fe(VI)体系活性物种氧化污染物的相对贡献如图7(b)所示。尽管氧化还原介体/Fe(VI)体系表现出良好的氧化效能,但该体系在不同pH值下的作用机理和活性物种的变化及贡献仍欠缺,有必要开展进一步深入研究。

Fe(VI)能够有效去除水中有毒有害污染物,还原产物Fe(OH)₃无毒害且对水体具有絮凝作用,是

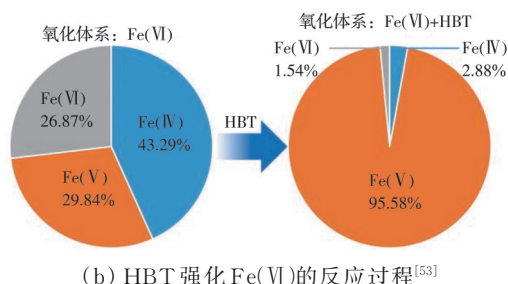
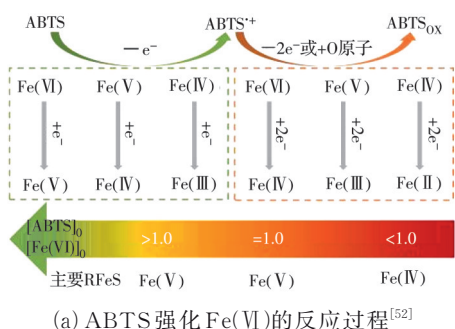


图 7 氧化还原介体强化 Fe(VI) 的反应过程
Fig. 7 Enhance Fe(VI) by redox mediators

一种“绿色氧化剂”。但 Fe(VI) 自分解速率快, 现场制备成本高, 在实际应用中投加量高于预期。为弥补 Fe(VI) 在应用上的缺陷, 目前的研究聚焦在与其他技术的联合上, 联合工艺能够有效提高污染物去除率且减少 Fe(VI) 用量。表 2 总结了上述技术的特点。

3 高碘酸盐

高碘酸盐(PI, IO₄⁻)作为高级氧化工艺中的新兴固体氧化剂, 以其优异的稳定性、易活化能力和高效去污等优点而受到越来越多的关注。然而, 与过硫酸盐类似, 单独的 PI 在氧化有机污染物方面的反应性相当有限, 因此需要添加额外的试剂或能量来活化 PI。

3.1 还原性金属离子

具有不同氧化态的金属离子是活化 PI 的理想选择之一。Li 等^[56] 比较了 Ru(III) 与一系列过渡金属离子(Mn(II)、Cu(II)、Zn(II)、Ni(II)、Fe(II)、Co(II)、

Ce(III)和 Fe(III)) 及贵金属(Ag(I)、Pd(II)、Pt(II)和 Ir(III)) 活化 PI 时降解 CBZ 的性能, 结果表明, Ru(III) 是最有效的 PI 激活剂。Ru(III) 活化 PI 的原理为: 首先, [Ru(H₂O)₆]³⁺ 通过氢键相互作用, 与一个 IO₄⁻ 和一个 H₂O 结合形成复合物 [Ru(H₂O)₆]³⁺[IO₄⁻][H₂O]; 随后, 与 Ru(III) 配位的一个 H₂O 分子与 IO₄⁻ 发生交换, 形成内壳复合物 [Ru(H₂O)₅-(OIO₃⁻)²⁺][H₂O]; 然后, 经过 I-O 键断裂, 最终生成 [Ru=O(H₂O)₅]³⁺ [IO₃⁻][H₂O] (即 Ru(V)=O 和 IO₃⁻)^[56]。Ru(V)=O 能够通过单电子转移和双电子转移过程来加速有机污染物的降解, 如图 8(a) 所示。该体系在宽 pH 值范围(3.0~11.0)内能有效降解有机污染物, 特别是在低 pH 值条件下, Ru(III) 的氧化还原电位更高, 其反应性更强。但 CBZ 的降解溶液表现出一定的生物毒性, 毒性评估结果显示, 该体系生成了毒性很强的降解产物。在今后的研究中, 除考虑 Ru(III)

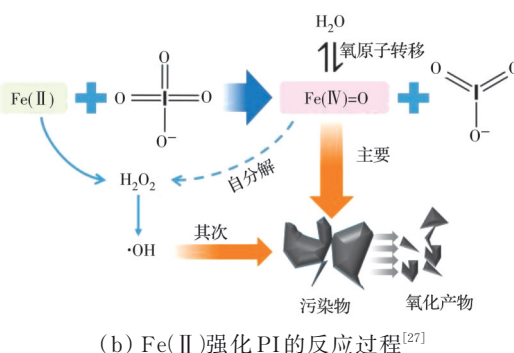
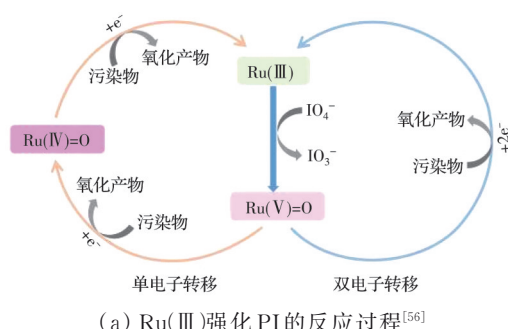


图 8 还原性金属离子强化 PI 的反应过程
Fig. 8 Enhance PI by reducing metal ions

表 2 还原性介体强化 Fe(VI) 技术特点

Table 2 Technology characteristics of reducing mediators enhanced Fe(VI)

氧化剂	还原性介体	技术优点	缺点	参考文献
Fe(VI)	还原性金属离子	Ru(III) 生成高活性的 Ru(V)、Cu(III), 中性 pH 范围内即可高效降解微污染物	重金属污染	[34]
		Cu(II)		[35]
		Mn(II)	生成 Mn(VII)/Mn(III) 同时稳定 Fe(VI), 提高了 Fe(VI) 的利用效率	活性铁锰难以区分
Fe(VI)	无机非金属还原物	S(IV) 迅速生成中间态铁和自由基, 体系氧化能力强	硫酸盐浓度可能超标	[48]
		H ₂ O ₂	生成 Fe(V)/Fe(IV), H ₂ O ₂ 最终变为无害的 O ₂	对腐殖酸的抵抗能力弱
Fe(VI)	有机氧化还原介体	ABTS 通过电子转移快速生成 Fe(V)/Fe(IV), 高效降解污染物, 适用水质范围广	对水体产生二次污染	[52]
		HBT	单电子转移形成 Fe(V), 氧化性能优良且稳定	对腐殖酸抵抗性很弱

本身的毒性,如何识别和控制降解产物的生物毒性也是研究的重点。

Fe(II)离子也是增强PI对多种有机污染物氧化的有效过渡金属之一,但Fe(II)/PI体系仅在酸性条件时表现出高反应性^[27]。Fe(II)活化PI的反应路径为:首先,Fe(H₂O)₆²⁺和IO₄(H₂O)⁻反应生成氢键配合物Fe(H₂O)₆²⁺IO₄(H₂O)⁻,然后,Fe(II)结合的一个水分子与IO₄⁻交换形成内壳复合物Fe(H₂O)₅²⁺-OIO₃(H₂O)⁻,之后通过氧原子转移生成Fe=O(H₂O)₅²⁺IO₃(H₂O)⁻(即Fe(IV)和IO₃⁻),同时Fe(IV)自分解产生·OH^[27],如图8(b)所示。与芬顿/类芬顿体系相比,Fe(II)/PI工艺降解SMX等代表性污染物的性能更强,但也存在适宜pH值范围小、Fe(II)投加大和利用率低等问题。

研究表明,与Fe同系的Mn也具有较好的PI活化性能,且Mn(II)/PI体系具有宽pH值适用性,体系气氛对主要活性物种具有较强的调控作用^[57]。Mn(II)/PI过程中发挥关键作用的是随着Mn²⁺的加入体系中产生的胶体MnO₂^[58],胶体MnO₂通过表面络合作用催化有机污染物氧化,与有机污染物形成前体络合物,通过氢键在胶体MnO₂边缘与活性取代基(通常是富电子基团)之间形成带手性复合体^[59],这比其他相对物种更容易受到氧化剂的作用^[60]。Yu等^[61]则提出,表面介导的电子转移机制主导了Mn(II)/PI过程中磺胺类抗生素的高效氧化,苯胺基团被确定为主要活性位点。然而Mn(II)/PI体系原位生成的胶体MnO₂氧化不同类型有机污染物的内在作用仍不清楚,需进一步深入研究。

3.2 无机非金属还原性物质

H₂O₂与PI一起使用时,可以作为还原物质来强化PI,实现对有机污染物的降解^[62],·OH和¹O₂在有机污染物的降解中起主要作用^[63]。Chen等^[64]研究发现,在H₂O₂和PI浓度均为500 μmol/L时,随着pH值从3.0增加到9.0,萘普生(NPX)的去除速率排序为pH值为9.0>pH值为6.0>pH值为3.0,而5 min内NPX的去除量排序则为pH值为3.0>pH值为9.0>pH值为6.0,笔者推测,这样的活性差异是由于不同pH值下PI的种类及占比不同。在pH值为2~5的条件下,H₂O₂单电子还原IO₄⁻生成·OH;在pH值大于7的条件下,H₂O₂则优先与H₂L₂O₁₀⁴⁻发生双电子还原反应,生成¹O₂^[64]。目前基于PI的高级氧化工艺大多忽略了不同pH值下PI存在形态与氧化体系反应物种之间的关联,这一点在未来的研究中应该得到更多关注。

羟胺(HA)能提供一个电子或氢原子^[65-66],是一种广泛用于加速类芬顿反应中Fe(II)/Fe(III)或Cu(I)/Cu(II)氧化还原循环的有效还原物质^[67-68]。PI/HA体系中,由于羟胺氧化释放质子,反应数秒后体系pH值立即降至3.2,同时PI/HA体系可在60 s内降解超过70%的4-氯酚(4-CP)(单独使用PI或HA无法降解)^[69]。PI与HA迅速反应生成的·OH、O₂⁻和¹O₂,可以快速灭活水中的细菌并去除水中多种有机污染物^[69]。然而,PI/HA体系在实际应用中存在许多局限性,比如HA的毒性、水体被迅速酸化以及可能产生的有害副产物等。因此,其不适合作为一般处理技术,但可用于需要紧急去除有毒污染物和病原微生物的特殊情况。

3.3 有机氧化还原介体

ABTS可以通过单电子转移激活PI,产生ABTS^{·+}和IO₃[·],两者协同促进BPA等有机污染物的氧化^[70]。同时,ABTS与PI间的电子转移可被磷酸盐加速,进而产生更多的ABTS^{·+}和IO₃[·]。此外,可通过一步水热反应将ABTS嵌入ZnAl-LDH层中,制备非均相ABTS(ABTS/ZnAl-LDH)催化剂,其在pH值为7.0下可至少连续3次重复使用并稳定去除80%以上BPA^[70]。非均相ABTS的研究有效克服了对水体的二次污染问题,进一步提高了该工艺在实际水处理中的可行性。

邻醌类有机物被认为可以参与磺胺类抗生素的转化,而PI能够靶向氧化邻二羟基结构(如邻苯二酚(CAT)),通过形成IO₄⁻-CAT中间体,进而生成邻苯醌(*o*-BQ)和IO₃⁻,PI/CAT体系可在近中性pH值下10 min内几乎完全降解SMX^[71]。*o*-BQ在污染物降解过程中占主导地位,迈克尔加成反应为第1阶段,其中电子从*o*-BQ流向SMX并在苯胺基团上形成共价键。儿茶酚及其衍生物在实际水体中广泛存在,同时,该研究为开发更全面的异质系统奠定了基础,例如通过改性材料回收*o*-BQ可能会促使其进一步应用。

值得注意的是,上述还原性介体强化PI的体系中,均可通过调节反应物的摩尔比,使IO₄⁻全部转化为无毒的IO₃⁻。但在复杂的实际水体中,IO₃⁻可能在多种因素影响下转化为有害的反应性碘物种,未来仍需进一步详细研究。此外,由于成本较高,对于大规模水处理来说,PI体系不够经济,目前仅适合小规模应急水处理。但基于PI的高级氧化技术在去除有机污染物方面表现出不容忽视的优异效果,电化学再生PI可能降低基于PI的可持续水净化技术的成本^[72]。表3总结了几种技术的特点。

表3 还原性介体强化PI技术特点

Table 3 Technology characteristics of reducing mediators enhanced PI

氧化剂	还原性介体	技术优点	缺点	参考文献
	还原性金属	Ru(III) 生成Ru(V),宽pH值范围内高效去污	价格昂贵,重金属污染	[56]
	离子	Fe(II) 生成Fe(IV),与芬顿/类芬顿体系相比,降解污染物的性能更强	pH适用范围小、Fe(II)投加大和利用率低	[27]
		Mn(II) 生成原位胶体MnO ₂ ,多种富电子污染物适用	Mn(II)投加大,需后处理	[61]
PI	无机非金属	H ₂ O ₂ 生成 [•] OH和 ¹ O ₂ ,体系氧化能力强	试剂投加大	[64]
	还原物	HA 生成 [•] OH、O ₂ ⁻ 和 ¹ O ₂ ,可在数秒内有效除污	试剂投加大,水体酸化	[69]
	有机氧化还	ABTS 生成ABTS ^{•+} 和IO ₃ [•] ,对水基质的抗性更强	成本高,试剂投加大	[70]
	原介体	CAT 生成邻苯醌,对水基质变化抗性强,CAT及其衍生物在自然界中广泛存在	酸或碱性条件下降解能力明显下降	[71]

4 结论与展望

Mn(VII)、Fe(VI)和PI被还原性介体强化时表现出一些相似的特性,比如,均可活化Ru(III)、H₂O₂和ABTS等。其中,Mn(VII)和Fe(VI)均为过渡金属的最高价态含氧酸盐,化学性质上更为相似,在与还原性介体反应时自身均可还原成高活性的中间态,另外,由于Fe(VI)的氧化还原电位高于Mn(VII),Fe(VI)可将Mn(II)氧化为Mn(VII)。Mn(VII)与PI的中心元素均为+7价,结构特点更为相似,当有机氧化还原介体引入时,体系中的主要活性物质是生成的有机自由基,而Fe(VI)则主要是电子转移产生的Fe(IV)或Fe(V)。

还原性介体可有效强化Mn(VII)、Fe(VI)和PI氧化体系,具有极大的实际应用潜力。然而,目前仍存在以下问题:

1)氧化体系中的关键活性物种仍存在一些争议,如H₂O₂/Mn(VII)体系中O₂⁻的氧化贡献,氧化还原介体活性中间体和高价金属的相对贡献,这些还需进一步研究论证。

2)还原性介体的引入可能产生的生态环境风险。铁、锰等常见金属离子的引入可以加强氧化污染物同时同步去除铁、锰,但铅、钒等可能产生重金属污染;无机非金属还原物的引入极大地提高了反应效能和氧化能力,但羟胺、亚砷酸盐等本身的毒性可能对水生环境产生不利影响;有机氧化还原介体的引入在强化氧化的同时还提高了体系的可生化性,但其可能产生含N有机副产物,导致二次污染。因此,在实际应用前,需对其进行环境风险评估,同时注重水处理单元集成设计、多元污染物协同去除工艺开发、绿色高效非均相可回收催化剂优化合成等,实现潜在风险的有效控制。

3)当前的氧化工艺大多只能有效降解富电子有机污染物,且矿化程度不高,如何提高有机污染物的矿化率以及降解缺电子有机污染物,是今后研

究的重点方向。

总之,尽管还原物质强化固体氧化剂的有机污染物氧化控制体系在处理新兴有机污染物方面表现出很好的应用潜力,但仍需进一步研究,以解决实际应用中面临的瓶颈问题。

参考文献

- [1] CAO Q, SANG L, TU J C, et al. Rapid degradation of refractory organic pollutants by continuous ozonation in a micro-packed bed reactor [J]. Chemosphere, 2021, 270: 128621.
- [2] WU Z H, GUO K H, FANG J Y, et al. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process [J]. Water Research, 2017, 126: 351-360.
- [3] YAN J C, TANG H Q, LIN Z F, et al. Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 2012, 87(2): 111-117.
- [4] HUANG Q, MENG G Y, ZHANG X W, et al. Natural manganese sand activates sodium hypochlorite to enhance ionic organic contaminants removal: Optimization, modeling, and mechanism [J]. The Science of the Total Environment, 2023, 866: 161310.
- [5] KIM J, ZHANG T Q, LIU W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(22): 13312-13322.
- [6] YUN E T, YOO H Y, BAE H, et al. Exploring the role of persulfate in the activation process: Radical precursor versus electron acceptor [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(17): 10090-10099.
- [7] WANG Y S, QIU W, LU X H, et al. Nitrilotriacetic acid-assisted Mn(II) activated periodate for rapid and long-lasting degradation of carbamazepine: The importance of Mn(IV)-oxo species [J]. Water Research, 2023, 241: 120156.
- [8] TIAN S Q, WANG L, LIU Y L, et al. Degradation of

- organic pollutants by ferrate/biochar: Enhanced formation of strong intermediate oxidative iron species [J]. *Water Research*, 2020, 183: 116054.
- [9] ZHANG J, SUN B, GUAN X H, et al. Ruthenium nanoparticles supported on CeO₂ for catalytic permanganate oxidation of butylparaben [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 13011-13019.
- [10] ZHANG J, SUN B, XIONG X M, et al. Removal of emerging pollutants by Ru/TiO₂-catalyzed permanganate oxidation [J]. *Water Research*, 2014, 63: 262-270.
- [11] MOSSERI S, HENGLEIN A, JANATA E. Trivalent lead as an intermediate in the oxidation of lead(II) and the reduction of lead(IV) species [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(6): 2722-2726.
- [12] DONG L, XIE P, ZHANG X, et al. Co-present Pb(II) accelerates the oxidation of organic contaminants by permanganate: Role of Pb(III) [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, 16(8): 109.
- [13] SUN B, RAO D D, SUN Y H, et al. Auto-accelerating and auto-inhibiting phenomena in the oxidation process of organic contaminants by permanganate and manganese dioxide under acidic conditions: Effects of manganese intermediates/products [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(67): 62858-62865.
- [14] HUANG R, GUAN C T, GUO Q, et al. Oxidation of diclofenac by permanganate: Kinetics, products and effect of inorganic reductants [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(4): 107610.
- [15] DUAN S L, DONG H Y, HOU P, et al. Is Mn(III) a principal oxidant for trace organic contaminant abatement in permanganate/bisulfate process? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134548.
- [16] CHEN J, RAO D D, DONG H Y, et al. The role of active manganese species and free radicals in permanganate/bisulfite process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121735.
- [17] SUN B, GUAN X H, FANG J Y, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: The involvement of Mn(III) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12414-12421.
- [18] GAO Y, JIANG J, ZHOU Y, et al. Unrecognized role of bisulfite as Mn(III) stabilizing agent in activating permanganate (Mn(VII)) for enhanced degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 418-422.
- [19] GUAN C T, GUO Q, WANG Z, et al. Bisulfite activated permanganate for oxidative water decontamination [J]. *Water Research*, 2022, 216: 118331.
- [20] RAO D D, CHEN J, DONG H Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by Mn(VII)/CaSO₃ under environmentally relevant conditions: Performance and mechanisms [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116481.
- [21] GAO Y, ZHOU Y, PANG S Y, et al. New insights into the combination of permanganate and bisulfite as a novel advanced oxidation process: importance of high valent manganese-oxo species and sulfate radical [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3689-3696.
- [22] JEONG J, JUNG J, COOPER W J, et al. Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of X-ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes [J]. *Water Research*, 2010, 44(15): 4391-4398.
- [23] XU K, VON GUNTEN U. Permanganate reduction by hydrogen peroxide: Formation of reactive manganese species and superoxide and enhanced micropollutant abatement [J]. *ACS ES & T Engineering*, 2021, 1(10): 1410-1419.
- [24] SIMOYI R H, DE KEPPEL P, EPSTEIN I R, et al. Reaction between permanganate ion and hydrogen peroxide: Kinetics and mechanism of the initial phase of the reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 1986, 25(4): 538-542.
- [25] VAN BENSCHOTEN J E, LIN W, KNOCKE W R. Kinetic modeling of manganese(II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26(7): 1327-1333.
- [26] WANG M X, TAN W F, FENG X H, et al. One-step synthesis of sea urchin-like α -MnO₂ using KIO₄ as the oxidant and its oxidation of arsenite [J]. *Materials Letters*, 2012, 77: 60-62.
- [27] ZONG Y, SHAO Y F, ZENG Y Q, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron(II)-activated periodate: The significance of high-valent iron-oxo species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7634-7642.
- [28] SONG Y, JIANG J, MA J, et al. ABTS as an electron shuttle to enhance the oxidation kinetics of substituted phenols by aqueous permanganate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11764-11771.
- [29] SHI Z Y, JIN C, BAI R P, et al. Enhanced transformation of emerging contaminants by permanganate in the presence of redox mediators [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1909-1919.
- [30] ZHANG H L, SHI Z Y, BAI R P, et al. Role of TEMPO in enhancing permanganate oxidation toward organic contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7681-7689.
- [31] ZHANG H L, MA J, ZHANG J, et al. ABNO-functionalized silica as an efficient catalyst for enhancing permanganate oxidation of emerging contaminants [J].

- Environmental Science & Technology, 2023, 57(1): 635-642.
- [32] ZHAO L, ZHANG J, MA J. PTIO as a redox mediator to enhance organic contaminants oxidation by permanganate [J]. Water Research, 2023, 244: 120500.
- [33] YANG B, YING G G, ZHAO J L, et al. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents [J]. Water Research, 2012, 46(7): 2194-2204.
- [34] ZHAO J, ZHANG H, SHI Y, et al. Efficient activation of ferrate by Ru(III): Insights into the major reactive species and the multiple roles of Ru(III) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 458: 131927.
- [35] SHI Z Y, WANG D X, GAO Z Q, et al. Enhanced ferrate oxidation of organic pollutants in the presence of Cu(II) Ion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 433: 128772.
- [36] ZHAO X N, HUANG Z S, WANG G J, et al. Highly efficient utilization of ferrate(VI) oxidation capacity initiated by Mn(II) for contaminant oxidation: Role of manganese species [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(6): 2527-2537.
- [37] FENG Y, QING W H, KONG L J, et al. Factors and mechanisms that influence the reactivity of trivalent copper: A novel oxidant for selective degradation of antibiotics [J]. Water Research, 2019, 149: 1-8.
- [38] WANG L H, XU H D, JIANG N, et al. Trace cupric species triggered decomposition of peroxymonosulfate and degradation of organic pollutants: Cu(III) being the primary and selective intermediate oxidant [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 4686-4694.
- [39] FENG M B, SHARMA V K. Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate(VI)-sulfur(IV) system: Elucidating multi-oxidant mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 137-145.
- [40] SUN S F, PANG S Y, JIANG J, et al. The combination of ferrate(VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 11-19.
- [41] SUN M Y, HUANG W Y, CHENG H, et al. Degradation of dye in wastewater by homogeneous Fe(VI)/NaHSO₃ system [J]. Chemosphere, 2019, 228: 595-601.
- [42] GAO Y, ZHOU Y, PANG S Y, et al. Quantitative evaluation of relative contribution of high-valent iron species and sulfate radical in Fe(VI) enhanced oxidation processes via sulfur reducing agents activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124077.
- [43] SHAO B B, DONG H Y, FENG L Y, et al. Influence of [sulfite]/[Fe(VI)] molar ratio on the active oxidants generation in Fe(VI)/sulfite process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121303.
- [44] SPELLMAN C D Jr, DA'ER S, IKUMA K, et al. Sulfite-activated ferrate for water reuse applications [J]. Water Research, 2022, 216: 118317.
- [45] YANG T, WU S S, MAI J M, et al. Activation of ferrate(VI) by sulfite for effectively degrading iodinated contrast media and synchronously controlling I-DBPs formation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136011.
- [46] SHAO B B, DONG H Y, SUN B, et al. Role of ferrate(IV) and ferrate(V) in activating ferrate(VI) by calcium sulfite for enhanced oxidation of organic contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(2): 894-902.
- [47] SHARMA V K. Oxidation of inorganic compounds by Ferrate(VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(13): 5148-5152.
- [48] SHARMA V K, CABELLI D. Reduction of oxyiron(V) by sulfite and thiosulfate in aqueous solution [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(31): 8901-8906.
- [49] FENG M B, JINADATHA C, MCDONALD T J, et al. Accelerated oxidation of organic contaminants by ferrate(VI): The overlooked role of reducing additives [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(19): 11319-11327.
- [50] ZHU J H, YU F L, MENG J R, et al. Overlooked role of Fe(IV) and Fe(V) in organic contaminant oxidation by Fe(VI) [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(15): 9702-9710.
- [51] LUO M F, ZHOU H Y, ZHOU P, et al. Insights into the role of in situ and ex-situ hydrogen peroxide for enhanced ferrate(VI) towards oxidation of organic contaminants [J]. Water Research, 2021, 203: 117548.
- [52] LUO C, SADHASIVAN M, KIM J, et al. Revelation of Fe(V)/Fe(IV) involvement in the Fe(VI) - ABTS system: Kinetic modeling and product analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(6): 3976-3987.
- [53] XIE Z J, SHI Y, ZHANG H, et al. Enhanced removal of sulfamethoxazole by a Fe(VI)/redox mediator system: Insights into the key role of Fe(V) [J]. ACS ES & T Engineering, 2023, 3(11): 1728-1737.
- [54] LEE Y, KISSNER R, VON GUNTEN U. Reaction of ferrate(VI) with ABTS and self-decay of ferrate(VI): Kinetics and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9): 5154-5162.
- [55] DONG H Y, QIANG Z M, LIAN J F, et al. Promoted oxidation of diclofenac with ferrate(Fe(VI)): Role of ABTS as the electron shuttle [J]. Journal of Hazardous

- Materials, 2017, 336: 65-70.
- [56] LI D, PAN C, ZONG Y, et al. Ru(III)-periodate for high performance and selective degradation of aqueous organic pollutants: important role of Ru(V) and Ru(IV) [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(32): 12094-12104.
- [57] DU J K, TANG S G, FAHEEM, et al. Insights into periodate oxidation of bisphenol A mediated by manganese [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 1034-1039.
- [58] ZONG Y, SHAO Y F, JI W J, et al. Trace Mn(II)-catalyzed periodate oxidation of organic contaminants not relying on any transient reactive species: The substrate-dependent dual roles of in situ formed colloidal MnO₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139106.
- [59] ZHAO W, CHENG H F, TAO S. Structure-reactivity relationships in the adsorption and degradation of substituted phenylarsonic acids on birnessite (δ -MnO₂) [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(3): 1475-1483.
- [60] YU M D, HE X S, XI B D, et al. Dissolved silicate enhances the oxidation of chlorophenols by permanganate: Important role of silicate-stabilized MnO₂ colloids [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(16): 10279-10288.
- [61] YU Y H, DONG H Y, CHEN T S, et al. Unraveling the intrinsic mechanism behind the selective oxidation of sulfonamide antibiotics in the Mn(II)/periodate process: The overlooked surface-mediated electron transfer process [J]. Water Research, 2023, 244: 120507.
- [62] CHADINE, MEROUANI S, HAMD AOUI O, et al. H₂O₂/periodate (IO₄⁻): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5(6): 1113-1123.
- [63] KIM Y, LEE H, OH H, et al. Revisiting the oxidizing capacity of the periodate-H₂O₂ mixture: Identification of the primary oxidants and their formation mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(9): 5763-5774.
- [64] CHEN T S, SUN Y K, DONG H Y, et al. Understanding the importance of periodate species in the pH-dependent degradation of organic contaminants in the H₂O₂/periodate process [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(14): 10372-10380.
- [65] JOHNSON H D, COOPER W J, MEZYK S P, et al. Free radical reactions of monochloramine and hydroxylamine in aqueous solution [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4/5): 317-326.
- [66] JOHNSON M D, HORNSTEIN B J. The kinetics and mechanism of the ferrate(VI) oxidation of hydroxylamines [J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42(21): 6923-6928.
- [67] LEE H, LEE H J, SEO J, et al. Activation of oxygen and hydrogen peroxide by copper(II) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(15): 8231-8238.
- [68] ZOU J, MA J, CHEN L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [69] SUN H W, HE F, CHOI W. Production of reactive oxygen species by the reaction of periodate and hydroxylamine for rapid removal of organic pollutants and waterborne bacteria [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 6427-6437.
- [70] GUO X, YANG F, DENG S Y, et al. Activation of periodate by ABTS as an electron shuttle for degradation of aqueous organic pollutants and enhancement effect of phosphate [J]. Chemosphere, 2024, 349: 140793.
- [71] YANG S, SHI Y, WANG X H, et al. Selective elimination of sulfonamide antibiotics upon periodate/catechol process: Dominance of quinone intermediates [J]. Water Research, 2023, 242: 120317.
- [72] ARNDT S, WEIS D, DONSBACH K, et al. The "green" electrochemical synthesis of periodate [J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(21): 8036-8041.