

综述

以废治废：活化亚硫酸盐降解水中新兴有机污染物研究进展

胡程杰¹, 韩佳乐¹, 封舜清¹, 王国华^{1,2}, 黄仕元^{1*}

(1. 南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 随着工业的发展, 越来越多的新兴有机污染物进入水体环境, 对人类健康和生态环境造成威胁。传统的过硫酸盐高级氧化技术存在应用成本较高、残留物生态毒性等问题, 寻找低成本的环保替代品成为新的研究方向。亚硫酸盐本身是工业副产物, 因其低成本且环保的优点被认为是过硫酸盐良好的替代品。该文从均相和非均相角度综述了近年来活化亚硫酸盐的研究进展, 归纳了各种活化方式的优缺点, 总结了亚硫酸盐处理水中新兴有机污染物的应用以及主要的影响因素, 指出了现有成果在无机与有机污染物共氧化机制及有机污染物降解路径上的研究空白, 均相与非均相活化材料在实际应用中的局限性。最后, 提出未来的研究方向, 应探索非均相活化材料的发展新趋势、实际废水处理 and 有机污染物的降解途径。

关键词: 亚硫酸盐; 高级氧化; 活化; 有机污染物; 降解

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1871-12

Treating waste with waste: Advances in activated sulfite degradation of emerging organic pollutants in water

HU Chengjie¹, HAN Jiale¹, FENG Shunqing¹, WANG Guohua^{1,2}, HUANG Shiyuan^{1*}

(1. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: Along with industrial development, more and more emerging organic pollutants enter the water environment and pose a threat to human health and ecological environment. The traditional advanced persulfate oxidation technology has the problems of high application cost and residue ecotoxicity, thus finding new low-cost and environmentally friendly alternatives has become a new research direction. Sulfite itself is an industrial by-product and is considered a good alternative to persulfate due to its low cost and more environmentally friendly advantages. Here, the research progress on activated sulfites in recent years were reviewed from the perspective of homogeneous and heterogeneous phases, with the advantages and disadvantages of different activation modes introduced. The application of sulfites in the treatment of emerging organic pollutants in water as well as the main influencing factors was summarized. The existing research gaps in the co-oxidation mechanism of inorganic and organic pollutants, the degradation path of organic pollutants and the limitations of homogeneous and heterogeneous activated materials in practical applications were pointed out. Finally, the future research direction was discussed, suggesting exploration should be focused on the new trend of heterogeneous activated material development, the actual wastewater treatment and the degradation of organic pollutants.

Key words: sulfite; advanced oxidation; activation; organic pollutants; degradation

收稿日期: 2024-09-24; 定用日期: 2024-11-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240731

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51904155); 湖南省教育厅重点科研课题 (16A183)

作者简介: 胡程杰 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 614096643@qq.com。联系人: 黄仕元 (1967—), 男, 副教授, E-mail: 550903597@qq.com。

新兴污染物 (CEC) 是指具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征的有毒有害化学物质, 对生态环境或人体健康存在较大的危害, 但尚未纳入环境管理或者现有管理措施仍不足。随着对化学物质危害环境和健康的认识不断深入和环境监测技术的不断发展, 被识别出的 CEC 还会持续增加^[1-3]。近年来, CEC 在环境中被高频地检出, 其中新兴有机污染物占比较高, 包括持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素和微塑料等^[4-5]。面对日益严峻的新兴有机污染物, 开发高效的降解技术已迫在眉睫。近年来的研究发现, 高级氧化技术 (AOP) 不仅可高效分解新兴有机污染物, 还兼具强大的消毒功能, 极大地提升了水处理效率与安全性, 降低了水处理成本^[6-7]。相较于基于羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的 AOP, 基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的高级氧化技术 (SR-AOP) 具有更广的 pH 适用范围、更快的初始反应速率、对反应底物的选择性更强等优势, 是近年来水处理领域的研究热点^[8-9]。然而, 直接利用各种硫酸盐降解有机污染物的效果有限, 因此, 研究活化硫酸盐的方法是 SR-AOP 的关键, 主要活化方式有光活化、热活化、超声波活化、过渡金属活化和碳质材料活化等^[10-13]。研究表明, 活化过二硫酸盐 (PDS) 和过一硫酸盐 (PMS) 可产生多种活性氧物种 (ROS), 从而实现污染物的高效降解。而 PMS 稳定性较差, 且溶于水后溶液的 pH 降低, 实用性较低; 使用 PDS 后残余的过氧化物离子较稳定, 且在环境中会产生慢性生物毒性, 加之过硫酸盐 (PS) 成本较高, 实际应用受到限制^[14]。开发基于低成本、高效的 SR-AOP 用于水污染治理具有重要的意义。亚硫酸盐 [S(IV)] 也可通过硫物种的链式反应产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 并且 S(IV) 是常见的工业副产物, 具有原料来源广泛、生物毒性低和成本低廉的优势, 由此可见, S(IV) 更具有潜在的应用价值, 开发基于 S(IV) 的高级氧化还原法治理水环境污染, 有望达到“以废治废”的目的^[15-16]。

活化 S(IV) 的方式可分为均相与非均相, 本文拟从均相、非均相以及多种方式联合活化的角度, 综述活化 S(IV) 处理水中有机污染物的最新研究进展 (图 1), 总结现存基于 S(IV) 水处理技术的不足与实际应用的限制, 归纳基于 S(IV) 处理水中各类有机污染物的研究现状以及其影响因素, 进而展望基于 S(IV) 水处理技术的发展方向。

1 均相活化

从均相活化亚硫酸盐的物理原理出发, 可将活化方式分为能量转换型活化和电子转移型活化。本

文拟从外加能量活化和过渡金属离子活化这两方面总结 S(IV) 的均相活化方式。

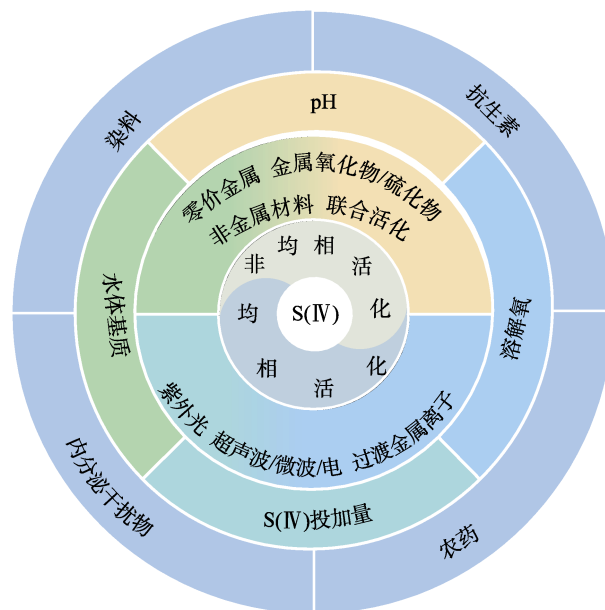


图 1 均相与非均相活化 S(IV) 降解水中新兴有机污染物的主要方式、影响因素及应用

Fig. 1 Main modes, influence factors and applications of homogeneously and heterogeneously activated S(IV) degradation of emerging organic pollutants in water

1.1 外加能量活化

常见的外加能量活化 S(IV) 的方式有光活化、超声波活化和电活化等。

1.1.1 紫外线活化

光催化是一种典型的 AOP, 具有高效与环保的优点, 近年来受到了广泛关注, 利用紫外线 (UV) 活化 S(IV) 降解污染物的研究正逐步展开。与几种常见的还原剂 (如连二亚硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物和亚铁) 相比, S(IV) 与 UV 的结合是有效的高级还原技术 (ARP)^[17]。亚硫酸盐有较强的紫外吸收能力^[18], 在 UV 照射下能产生亚硫酸根自由基 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$)、水合电子 (e_{aq}^-)、氢自由基 ($\text{H}\cdot$) 等还原性较强的活性物种^[19]。LIU 等^[20]将 UV/ S(IV) 体系用于降解磺胺甲噁唑 (SMX), 与只有 UV 照射下的 SMX 光解作用相比, 在 UV/ S(IV) 体系中 SMX 的去除率显著提升, 这主要归因于在溶解氧 (DO) 存在下, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 通过链式反应生成强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。ZHANG 等^[21]利用真空紫外 (VUV) 活化 S(IV) 降解废水中一系列的卤代乙酸 (HAA), 原位生成的 e_{aq}^- 是完成一氯乙酸 (MCAA) 初始降解和脱氯的主要物种, 而 $\cdot\text{OH}$ 有助于 MCAA 的矿化, 这意味着 VUV/ S(IV) 体系是 ARP 和 AOP 的结合。UV 活化 S(IV) 处理水体中有机污染物效果好, 而实际应用中, UV/ S(IV) 体系存在能源效率低和成本高的问题亟需解决。

1.1.2 电活化

电化学 AOP 是在外部电场作用下将电能转变为化学能,通过电化学反应产生的强氧化性物质或通过直接电子转移作用降解污染物^[22]。介质阻挡放电等离子体 (DBD) 技术因应用范围广、处理效果好、成本效益高,被认为是前景广阔的 AOP^[23]。其工作原理是在脉冲放电过程中产生的高能电子与水分子碰撞,使其被激发分裂或电离,并伴有物理效应和其他活性粒子产生。WANG 等^[24]使用水膜介质阻挡放电等离子体 (WFDBD) 活化 S(IV) 去除水中的布洛芬 (IBP),反应装置示意图如图 2 所示。与单独使用 DBD 相比,WFDBD/S(IV) 对 IBP 有更好的降解效果。当 S(IV) 添加量为 0.10 mmol/L 时,WFDBD/S(IV) 能更有效地降解 IBP,与投加 PS 相比,只需投加少量的 S(IV) 便可达到相同的效果,PS 的成本是 S(IV) 的 120 倍, S(IV) 代替 PS 可减少药剂消耗、节省成本。

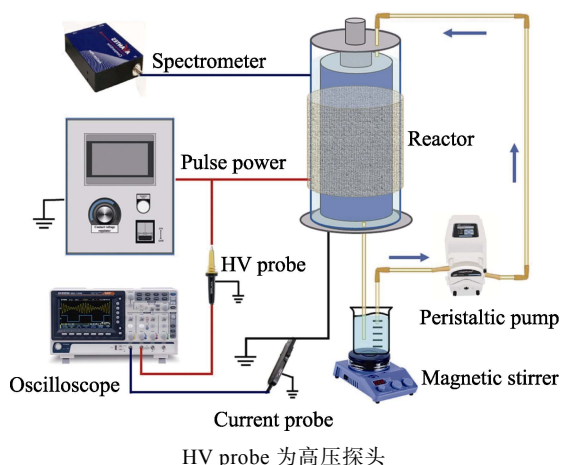


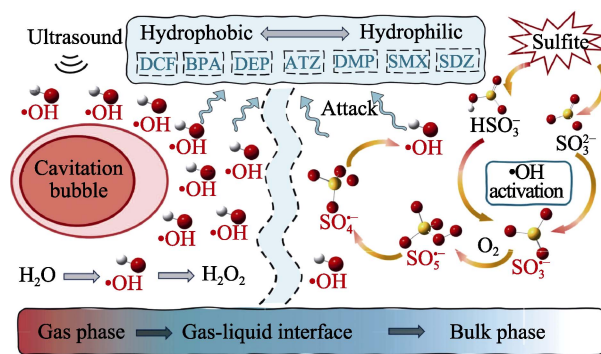
图2 电活化亚硫酸盐实验系统示意图^[24]

Fig. 2 Schematic diagram of experimental system flow chart for electrically activated sulfite^[24]

1.1.3 超声波活化

超声波 (US) 活化是安全、清洁且无金属的技术,可产生声空化,水分子在 US 的穿透诱导下发生压缩和膨胀,从而形成微气泡,气泡不断地重复着成核、生长和快速内爆的过程^[25]。水分子在空化气泡坍塌过程中,在极端温度 (约 4200 K) 和压力 (50 MPa) 条件下可直接解离为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ ^[26],极端条件下可保证 S(IV) 活化的能量。LU 等^[27]利用 US 活化 S(IV) 降解 CEC,如图 3 所示,在 US/S(IV) 的过程中,主要降解机制是 $\cdot\text{OH}$ 氧化 S(IV) 而不是热氧化。 SO_3^- 为 S(IV) 活化的主要 ROS,并进一步转化生成 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 而降解污染物。S(IV) 的投入不仅可抑制超声波过程中 $\cdot\text{OH}$ 的复合,而且能增加反应液中 ROS 的数量。但超声波工艺的降解效率对污染物疏水性具有强依赖性,对疏水性更强的污染物表现出更高的去

除率^[28]。此外,US/S(IV) 工艺还可在污染区域投加 S(IV),并将 US 单元推入不受环境限制的区域,就地氧化有机污染物^[29]。US 活化技术显示出较强的灵活适用性,但 US 对自然水体生态的影响风险尚未有深入的研究,在实际应用前应考虑该风险。



DEP 为邻苯二甲酸二乙酯; DMP 为邻苯二甲酸二甲酯; SDZ 为磺胺嘧啶; DCF 为双氯芬酸; BPA 为双酚 A; ATZ 为阿特拉津

图3 超声波活化亚硫酸盐反应机理示意图^[27]

Fig. 3 Schematic diagram of reaction mechanism of ultrasonic activated sulfite reaction^[27]

1.2 过渡金属离子活化

过渡金属离子活化 S(IV) 反应条件温和,常温下即可反应, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 等是常见的 S(IV) 活化剂^[30]。主要反应机制为自由基途径、非自由基途径及两者的共同作用。自由基途径:金属催化的 S(IV) 自氧化过程是类芬顿反应,涉及不同价态金属离子循环转化和通过自由基链式反应演化出含氧硫物种的循环,从而产生一系列 ROS 用于降解污染物;非自由基途径:无需生成自由基中间体,直接进行氧化还原反应,金属离子作为催化剂,促进 S(IV) 与 DO 或其他氧化剂之间的电子转移^[31]。

WANG 等^[32]比较了在自然富氧条件下, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 活化亚硫酸盐去除有机污染物的性能和机理,以典型新兴污染物双酚 A (BPA) 为模拟降解对象。结果表明,与其他金属相比, Fe^{2+} 和 Ce^{4+} 能在更宽的 pH 范围内有效地活化 S(IV)。在最佳 pH 为 4.26 时, Ce^{4+} /S(IV) 工艺的 BPA 降解率最高,而 Mn^{2+} /S(IV) 和 Cu^{2+} /S(IV) 工艺则难以有效去除 BPA。金属- SO_3 复合物的形成对 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 的催化反应十分重要,而 Ce^{4+} 的催化反应直接由电子传递引发。竞争性淬灭实验表明, SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 主导了 BPA 的降解。此外, Ce^{4+} 也有助于 BPA 的降解,而 Cu^+ 则作为自由基清除剂抑制 BPA 的降解。ZHAO 等^[33]测试了 S(IV) 和过渡金属离子 [$\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ce}(\text{III})$] 组合去除碘乙醇的性能,在 pH=8.0

条件下, 过渡金属离子对碘乙醇降解的催化活性顺序为 $\text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Fe(III)} \approx \text{Ce(III)} \approx \text{Ag(I)}$, 在酸性条件下使用 Mn(II) 和 Fe(II) 催化或在微碱性条件下使用 Co(II) 和 Cu(II) 催化, 能提高对碘乙醇的氧化率。

1.3 金属含氧酸盐活化

高铁酸盐 $[\text{Fe(VI)}]$ 、高锰酸盐 $[\text{Mn(VII)}]$ 是水处理领域常见的氧化剂, 可用作氧化剂、混凝剂、吸附剂和消毒剂, 具有易于存储运输、适应 pH 范围广、稳定性强等特点, 而且其还原产物低价铁离子和 MnO_2 具有吸附、助凝和催化的作用, 可进一步提高降解污染物的效能^[34-36]。 Fe(VI) 、 Mn(VII) 作为强氧化剂, 可降解大部分有机污染物, 但对低浓度有机污染物降解效果有限, 而高铁酸盐、高锰酸盐与亚硫酸盐联用时, 可将其高效降解^[37]。

Fe(VI)/S(IV) 体系可于 30 s 内快速降解多种污染物^[38]。与 Fe(III)/S(IV) 体系相比, Fe(VI)/S(IV) 体系的 pH 范围更广^[37]。ACOSTA-RANGEL 等^[39]通过降解磺胺甲基嘧啶 (SMM), 评估了不同氧化态的铁物种对 S(IV) 活化的影响。结果表明, 铁物种的存在可加速 SMM 的降解, 其降解效果依次为 $\text{Fe(VI)} > \text{Fe(0)} > \text{Fe(II)} > \text{Fe(III)}$, 但降解反应机理存在争议。FENG 等^[38]推测 Fe(V) 为主要活性物质, 导致甲氧苄啶加速氧化。相关研究也表明, Fe(V) 比 Fe(VI) 的反应性高出 3~5 个数量级^[40]。

高锰酸钾对于酚类化合物和一些含有富电子基团的新兴有机污染物都有非常好的降解效果^[41]。DUAN 等^[42]研究发现, Mn(VII)/S(IV) 体系在氧化降解甲霜灵 (MTL) 的过程中, 具有 MTL 降解速度快、高矿化和反应体系对水基质的适应良好的优势, 这归因于高浓度自由基物种 (如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$) 和高价锰中间体 [如 Mn(III) 和 Mn(V)] 的快速产生。而 ZHONG 等^[43]进一步揭示了 Mn(VII)/S(IV) 体系在高效降解有机污染物的过程中, Mn(III) 在 NaHSO_3 和 O_2 反应中的重要催化作用, 在催化循环中, Mn(III) 非常活跃, 在几毫秒内就可氧化有机化合物, 同时也不成比例地生成 Mn^{2+} 和 MnO_2 。

金属含氧酸盐与亚硫酸盐联用降解有机污染物的效果极强, 可在秒级时间内完成反应, 具有极高的应用价值, 而高昂的成本制约其广泛的应用, 但在小范围内或突发污染应急处置上是良好的选择。

均相活化亚硫酸盐的反应条件温和、效果好, 但金属离子浸出、催化剂难以回收、各种外加能量的活化方式由于所需高额的能量和较高的设备成本, 使其在实际应用中受到限制。

2 非均相活化

2.1 过渡金属材料活化

2.1.1 零价金属

纳米零价铁 (nZVI) 因其特殊的反应性被作为有效的还原剂或催化剂, 广泛地应用于修复地下水、去除地表水中的有机污染物和土壤修复^[44-46]。XIE 等^[47]提出了 Fe(0)/S(IV) 体系, 实现了对活性艳红 X-3B 的脱色和提升实际染料废水的可生化性。单独的 nZVI/S(IV) 体系对有机污染物有很好的降解效果, 但 nZVI 粉末很难回收再利用。ZHAO 等^[48]制备了零价铁琼脂复合膜 (nZVI/AM) 用于活化亚硫酸盐降解甲硝唑, 对反应液中的铁离子含量进行检测, 发现 nZVI/AM/S(IV) 体系的铁离子浸出量为 4.78 mg/L, 远低于 nZVI/S(IV) 体系的铁离子浸出量 (9.77 mg/L), 表明该复合膜可减少金属离子的浸出, 具有更好的耐腐蚀性, 防止对环境的二次污染。此外, Cu(0)/S(IV) 对碘乙醇、苯甲酸和对氯苯甲酸的去除率可达 90%, 比 Fe(0)/S(IV) 和 Al(0)/PS 体系更有效^[49]。而 Fe(0) 和 Cu(0) 同时联用, Cu 的负载导致 Fe 和 Cu 之间的协同效应, $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 之间的氧化还原循环显著地促进了 Fe(III) 向 Fe(II) 的转化, 大大提高了 Fe-Cu 催化剂的催化性能, Fe-Cu/S(IV) 体系比 Fe(0)/S(IV) 体系具有更好的性能^[50]。

2.1.2 金属氧化物

零价金属易氧化, 在合成过程和保存环境上要求较为严格, 而金属氧化物则易于保存, 且催化效果好, 被认为是更具有实用价值的催化材料。 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 和 Mn_2O_3 等过渡金属氧化物均已被用于活化 S(IV) 处理水中的有机污染物。WU 等^[51]对比了 Co_3O_4 、 CoO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CuO 和 Cu_2O 激活 S(IV) 降解碘海醇的性能。结果表明, 金属氧化物对 S(IV) 的反应活性顺序为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 < \text{Cu}_2\text{O} \approx \text{CoO} \approx \text{Co}_3\text{O}_4 \approx \text{CuO}$ 。电子顺磁共振 (EPR) 谱和淬灭实验确定, 在 $\text{Cu}_2\text{O/S(IV)}$ 和 CuO/S(IV) 的体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是去除碘海醇的主要活性物种。LIU 等^[52]采用水解驱动氧化还原法制备的铜锰复合金属氧化物对亚硫酸盐进行活化, 在 $\text{Mn(II)} \leftrightarrow \text{Mn(III)} \leftrightarrow \text{Mn(IV)}$ 和 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 循环以及铜锰双金属离子的协同作用下, 当盐酸氯四环素 (CTC) 初始质量浓度为 60 mg/L、亚硫酸钠浓度为 4 mmol/L、催化剂质量浓度为 0.8 g/L、温度 $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 、溶液 $\text{pH} = 5.41 \pm 0.2$ 时, 可在 30 min 内降解 90% 以上的 CTC。而 ZHAO 等^[53]通过金属有机框架 (MOF) 模板法制得铜铁氧体 (CuFe_2O_4), 在活化 S(IV) 的过程中, 其表面 Cu(II) 位点产生球内络合, 以及 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ 氧化还原循环高效产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 在 $\text{pH} = 8.0$ 时, 用

$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-MOF}$ (0.1 g/L) 活化亚硫酸盐 (500 mmol/L) 可在 2 min 内高效去除 80% 以上的难降解有机污染物碘己醇 (10 mmol/L)。

2.1.3 金属硫化物

金属硫化物可有效活化亚硫酸盐降解水中有机污染物, 实际反应过程类似于金属离子活化方式, 反应后溶液中的金属离子浸出是有效的证明。WU 等^[54]报道了一种简单有效的 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{S(IV)}$ 工艺去除碘己醇的方法, 基于 Cu 优越的活化性能和低价硫物质优良的供电子能力, 与典型的铜氧化物相比, Cu_2S 可以显著地加速亚硫酸盐自氧化生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 从而快速去除碘己醇。还原性硫物种促进了 CoS 对亚硫酸盐的快速活化, CoS 与 S(IV) 之间的球内络合加速了活化过程, 多价硫 (包括 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}/\text{S}_n^{2-}$) 的参与增强了 Co(III)/Co(II) 的氧化还原循环, 从而实现了碘己醇的高效降解^[55]。CHEN 等^[56]比较了 FeS 活化 PDS、PMS 和 S(IV) 降解普萘洛尔 (PRO) 的性能, 结果表明, FeS/PS 和 FeS/PMS 在 20 min 内对 PRO 的去除率分别为 36% 和 35%, 远低于 FeS/S(IV) 的去除率 (95%), 有力地证明了 S(IV) 在 FeS 活化过程中可以很好地替代 PS 和 PMS。

零价金属、金属氧化物、金属硫化物对 S(IV) 的活化均类似于过渡金属离子的活化方式, 反应液中的金属离子浓度升高是有力的证明。而单一金属的活化效果有限, 将某 2 种金属联用, 如铁钴、铁锰和钴铜等, 能达到双金属离子循环相互促进、增加反应活性位点和提升催化活性的效果。双金属氧化物、双金属硫化物以及低价双金属复合材料是目前开发高效催化剂的重要研究方向。

2.2 非金属光敏材料活化

新型可见光光敏活化剂的开发为可见光的有效利用开辟了新途径。光活化剂一般都是半导体, 通过光激发作用形成光生电子-空穴对 ($\text{e}^- \cdot \text{h}^+$), h^+ 能够直接氧化有机污染物或者与 OH^- 和 H_2O 反应形成 $\cdot\text{OH}$; e^- 被 O_2 捕获, 形成的超氧阴离子自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)、 $\cdot\text{OH}$ 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 协同参与有机污染物的降解, 将有机污染物分解为 CO_2 、 H_2O 和无机离子。WEI 等^[57]利用石墨氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 原位可见光活化 S(IV), 用于降解甲基橙 (MO) 和其他有机污染物, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有良好的催化活性和优异的稳定性, 可在广泛的反应条件下进行, 基本反应机理如图 4 所示, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 被确认是该系统的主要活性物种。CAO 等^[58]利用氮空位改性的石墨氮化碳 (NV- $\text{g-C}_3\text{N}_4$) 作为可见光光催化剂, 建立了 NV- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系, 该光催化体系被证实可有效地降解卡马西平 (CBZ), 在 120 min 内 CBZ 的去除率达到 97%, 远

高于未改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系 (56%)。通过光致发光光谱和瞬态光电流响应的表征, 发现引入氮空位可有效地捕获光生电子, 从而抑制光生载流子的重组, 并存活更多的空穴, 用于激活 S(IV) 产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 。NIE 等^[59]报道了光敏有机染料对 HSO_3^- 进行光化学活化作为有机污染物降解的 AOP 方法, 罗丹明 B (RhB) 受到可见光的激发, 形成具有高能量的三重态, 然后能量转移到 HSO_3^- , 使其产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 又用于分解 RhB。在混合染料溶液中, 观察到 RhB 和酸性橙 7 (AO7) 同时降解, 当 RhB 与 CBZ (质量浓度均为 5 mg/L) 混合进行降解时, 在相同条件下, 90 min 内 CBZ 的去除率为 34%, 而单独的 CBZ 是不可光降解的。

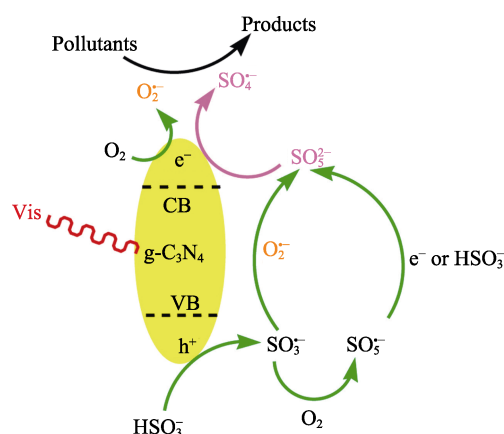


图4 光催化活化亚硫酸盐降解CBZ机理示意图^[57]
Fig. 4 Schematic diagram of photocatalytic activated sulfite degradation mechanism of CBZ^[57]

2.3 联合活化

为弥补单一活化方式的诸多缺陷, 各种 S(IV) 活化方法的联用可形成互补作用或协同促进作用, 显著地从时间、降解率、浓度等多个方面提升处理有机污染物的效果。

LI 等^[60]将纳米尺寸的 Fe_2O_3 团簇沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上, 并用于活化 S(IV) 对 CBZ 的降解。一般来说, Fe_2O_3 是通过 Fe^{3+} 来活化 S(IV) 的, 而可见光照射后, 光生空穴可将 S(IV) 转化为 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, 同时光生电子可加速 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 的循环, 从而形成协同效应, 显著地增强了对 CBZ 的降解性能。ZHANG 等^[61]采用 MOF-模板法制备了磁性铁碳复合材料 ($\text{FeO}_x@\text{C}$), 并将其作为稳定的光催化剂, 在 UVA 光下活化 S(IV), 在 45 min 内对 20 $\mu\text{mol/L}$ 氧氟沙星 (OFL) 的降解率 > 93.6%, 且降解速率常数高达 0.073 min^{-1} 。催化剂的多孔碳结构促进了底物向活性位点的迁移, 缩短了活性物种与污染物之间的扩散距离。吸附的 S(IV) 向光生空穴提供 1 个电子以及暴露了 Fe(III) 位点的单电子转移是引发光驱动活化 S(IV) 的

原因, 并产生多种 ROS [$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 Fe(IV) 和 $^1\text{O}_2$]。且 FeO_x/C 金属离子浸出很低, 具有良好的可重复利用性, 使用 1,10-菲咯啉 ($<1 \mu\text{mol/L}$) 分光光度法测定可知, 第 2~5 个循环处理的溶液中, 浸出的 Fe 浓度低于检测阈值。SONG 等^[62]针对非均相电芬顿 (Hetero-EF) 体系 pH 应用范围较窄的问题, 引入 S(IV)构建的 Hetero-EF/S(IV)工艺与 Hetero-EF 工艺、均相和非均相电催化亚硫酸盐工艺、无催化剂 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S(IV)}$ 工艺相比, 双氯芬酸 (DCF) 的去除率明显提高, 反应速率常数可提高 2.63~9.75 倍。在 Hetero-EF/S(IV)体系中加入金属有机框架 (MOF) 衍生的催化剂 FeMn@C , 其表面的金属离子活化了 S(IV), 产生了 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 同时 S(IV)也促进了 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 和 $\text{Mn(II)}/\text{Mn(III)}$ 的循环。 FeMn@C 活化阴极产生 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 进一步转化为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$, 这些活性物种的共同作用促进了 DCF 的脱氯和降解。XU 等^[63]采用软模板法合成了介孔碳-

nZVI 复合材料, 并将其作为铁源应用于活化 S(IV)降解活性艳红 X-3B。处理 60 min 后, 在 nZVI 和碳材料的共同作用下, 活性艳红 X-3B 的去除率为 90%。

非均相催化解决或改善了均相催化的主要问题, 但许多体系还不完善, 不能应用到实际有机废水处理中。使用零价金属、金属氧化物和金属硫化物对亚硫酸盐进行活化时仍存在金属离子浸出造成二次污染的风险, 同时催化剂稳定性也会下降。相关研究表明, 构筑纳米限域催化膜, 即将催化剂精确固定在膜结构中或在膜表面负载具有限域结构的催化材料, 耦合纳米限域催化和膜分离, 可有效地解决上述问题。

目前, 大部分研究均处于实验室模拟降解研究阶段, 实际应用研究较少。表 1 总结了不同方式活化 S(IV)的特性。总之, S(IV)-AOP 技术应用于处理水中有机污染物的关键在于环保、低成本、可规模化应用和可持续性利用。

表 1 活化亚硫酸盐的方式
Table 1 Ways of activated sulfites

催化类型	活化方式	特性
均相活化	紫外光活化	活化效果好、降解率高; 水质条件要求高, 受溶液 pH 影响, 需要持续的能量投入
	超声波/微波/电活化	能适应复杂水质、反应条件可控、活化效果好、安全清洁; 需要持续的能量投入, 应用成本较高, 规模化处理实际废水存在困难
	过渡金属离子活化	能耗低、反应条件温和、传质效率高、设备简单; 受溶液 pH 和水基质影响, 可能产生大量的含金属污泥, 金属离子浸出产生二次污染
非均相活化	零价金属活化	可持续作用, 反应活性高; 制备保存条件严格, 成本较高
	金属氧化物活化/金属硫化物活化	催化氧化效果好, 制备和保存相对容易, 便于回收, 重复利用性好, 污泥金属含量低; 存在金属离子浸出
	非金属材料活化	无金属离子浸出, 二次污染风险小; 回收重复利用存在困难
	联合活化	去除污染物效果好, 有效地降低金属材料活化风险

3 活化亚硫酸盐处理水中有机污染物的应用及影响因素

3.1 应用

在酸雨形成的过程中, 大气中的 SO_2 是重要的因素之一, SO_2 经过一系列氧化反应生成亚硫酸盐和硫酸盐, 最终导致酸雨的产生^[64-65]; 在工业生产烟气脱硫过程中, 与亚硫酸盐结合的有机酸被降解, 在亚硫酸盐的自氧化过程中产生高氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 中间体^[66], 最初只将其应用于废水中无机离子的氧化。受此启发, 可利用亚硫酸盐降解水中的各种有机污染物^[30,67]。表 2 归纳了不同体系活化亚硫酸盐降解水中几类典型新兴有机污染物 (染料废水、内分泌干扰物、抗生素和农药等)

的应用。

3.2 影响因素

3.2.1 DO

DO 直接参与 S(IV)-AOP 氧硫循环, 对反应有重要的影响。在零价铁/焦亚硫酸钾 (ZVI/PPS) 体系中, 经曝气实验证明, 连续通入 O_2 可加快 CBZ 的降解; 反之, 连续通入 N_2 则形成缺氧环境, 会严重抑制 CBZ 的降解, 表明 DO 在 ZVI/PPS 体系中起着关键的作用; 而在空气和氧气的曝气下, CBZ 的降解基本没有差异。已有研究表明, 造成这一现象的原因是 DO 在 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 的链式反应过程中存在 1 个临界值, 超过临界值, DO 不再起决定性作用^[85]; 而通过控制 DO 的浓度, 不仅可控制工艺降解水污染物性能, 还可控制降解机制。如在亚硫酸盐/二价过渡金属离子 [S(IV)/M(II)] 体系中, 使用 S(IV)/Fe(II)

体系去除溴酸盐 (BrO_3^-) 和腐植酸 (HA), 在低 DO 条件下 (DO 质量浓度 $< 8.0 \text{ mg/L}$), BrO_3^- 的快速还原主要是由 SO_3^- 和 Fe^{2+} 引起的; 在高 DO 条件下 (DO $> 8.0 \text{ mg/L}$), SO_4^- 和 $\bullet\text{OH}$ 是 HA 快速降解的主要原因^[86]。同样, 在 UV/S(IV) 体系中缺乏 DO 时, 被认为是高效的 ARP, 而在充氧条件下, 主要发生高级氧化反应^[87]。实际上, UV/S(IV) 是 AOP 或 ARP 耦合体系, SO_4^- 的产率受到 SO_3^- 和 O_2 浓度的限制^[17]。

表 2 S(IV)-AOP 降解水中新兴有机污染物的性能
Table 2 Properties of S(IV)-AOP in degradation of emerging organic pollutants in water

应用	目标污染物	反应体系	反应条件	活性物种	影响因素	降解率/%	参考文献
染料	AO7	RMBC2-800/S(IV)	pH=6、AO7 质量浓度为 60 mg/L、S(IV)浓度为 2.5 mmol/L、60 min	$\bullet\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 SO_4^- 、 O_2^-	催化剂投量、 NaHSO_3 、 CO_3^{2-}	95.3	[68]
	MO	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{S(IV)}/$ 可见光	催化剂质量浓度为 0.4 g/L、S(IV)浓度为 5 mmol/L、MO 质量浓度为 10 mg/L、60 min	O_2^- 、 SO_3^-	pH、催化剂投量、 Cl^- 、 NO_3^- 、HA	97	[69]
	RhB	$\text{FeMnO}_x/\text{S(IV)}$	pH=4、催化剂质量浓度为 109 $\mu\text{mol/L}$ 、S(IV)浓度为 10 mmol/L、RhB 浓度为 20.9 $\mu\text{mol/L}$ 、10 min	$\bullet\text{OH}$	pH、催化剂投量、 Na_2SO_3 投量	90	[70]
	活性艳红 X-3B	碳-nZVI 复合材料/S(IV)	pH=7、催化剂质量浓度为 0.3 g/L、S(IV)浓度为 5 mmol/L、温度 20 $^\circ\text{C}$ 、X-3B 质量浓度为 5 mg/L、60 min	SO_4^- 、 $\bullet\text{OH}$	pH、催化剂投量、 Na_2SO_3 投量	93.8	[63]
	金橙 II (Orange II)	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S(IV)}$	pH=8、催化剂投加量为 200 mg、S(IV)浓度为 50 mmol/L、Orange II 浓度为 0.2 mmol/L、20 min	SO_4^-	pH、催化剂投量、 NaHSO_3 投量、温度	90	[71]
抗生素	四环素 (TC)	NBCs-MnFe ₂ O ₄ /S(IV)/UV	pH=6、催化剂投加量为 10 mg、S(IV)浓度为 1 mmol/L、TC 质量浓度为 30 mg/L、120 min	SO_3^-	pH、催化剂投量、 NaHSO_3 投量	84	[72]
	CTC	$\text{CuMnO}_y/\text{S(IV)}$	催化剂质量浓度为 0.8 g/L、S(IV)浓度为 4 mmol/L、CTC 质量浓度为 60 mg/L、10 min	SO_4^- 、 O_2^-	H_2PO_4^- 、 CO_3^{2-} 、DO	94.4	[52]
	SMX	Co-MOF/S(IV)	pH= 8.4、催化剂质量浓度为 0.1 g/L、S(IV)浓度为 0.5 mmol/L、SMX 浓度为 15 $\mu\text{mol/L}$ 、30 min	Co(IV) 、 $^1\text{O}_2$	pH、温度、 Na_2SO_3 投量、SMX 投量	95	[73]
	MNZ	$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{S(IV)}$	pH= 6.7、催化剂质量浓度为 0.3 g/L、S(IV) 浓度为 3 mmol/L、MNZ 质量浓度为 10 mg/L、30 min	SO_4^- 、 $\bullet\text{OH}$	pH、催化剂投量、 Na_2SO_3 投量、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^-	94	[74]
	环丙沙星 (CIP)	UV/S(IV)	pH=8.5、UV 功率为 18 W、S(IV)浓度为 1 mmol/L、CIP 浓度为 60.42 $\mu\text{mol/L}$ 、30 min	e_{aq}^-	pH、 Na_2SO_3 投量、UV 功率	99	[75]
内分泌干扰物	BPA	UV/S(IV)	pH=9.2、催化剂浓度为 8 mmol/L、DO 质量浓度为 1.0~2.5 mg/L、BPA 浓度为 0.01 mmol/L、120 min	e_{aq}^- 、 $\bullet\text{OH}$	pH、 Na_2SO_3 投量、BPA 投量、DO	99	[76]
	CBZ	$\text{Fe/Mn@CF}/\text{S(IV)}$	pH=7、电流密度为 1 mA/cm ² 、S(IV)浓度为 1 mmol/L、 Na_2SO_4 浓度为 50 mmol/L、CBZ 质量浓度为 10 mg/L、20 min	$\bullet\text{OH}$ 、 SO_4^- 、 SO_4^- 、 $^1\text{O}_2$	电流密度、电解质浓度、 Na_2SO_3 投量、 Cl^- 、 NO_3^-	95	[77]
	对乙酰氨基酚 (APAP)	$\text{Co(OH)}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4/\text{S(IV)}/\text{O}_2$	催化剂质量浓度为 0.5 g/L、S(IV)浓度为 5.0 mmol/L、APAP 浓度为 0.005 mmol/L、30 min	$\bullet\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 SO_4^- 、 $^1\text{O}_2$	pH、 Na_2SO_3 投量、APAP 投量、DO	92	[78]
	PRO	$\text{FeS}/\text{S(IV)}$	pH=6、催化剂质量浓度为 20 mg/L、S(IV) 浓度为 1 mmol/L、PRO 浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 、20 min	SO_4^-	pH、 Na_2SO_3 投量、DO、 Cl^- 、 HCO_3^- 、HA	95	[56]
农药	草甘膦	$\text{Cu(II)}/\text{S(IV)}$	pH=9、催化剂浓度为 25 $\mu\text{mol/L}$ 、S(IV)浓度为 0.25 mmol/L、草甘膦浓度为 6 $\mu\text{mol/L}$ 、30 min	SO_4^- 、 $\bullet\text{OH}$	pH、催化剂投量、 Cl^- 、 NO_3^- 、HA	81	[79]
	ATZ	$\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{BC}/\text{S(IV)}$	pH=7.1、催化剂质量浓度为 0.6 g/L、S(IV)浓度为 3 mmol/L、ATZ 质量浓度为 1 mg/L、10 min	$\bullet\text{OH}$ 、 SO_4^-	pH、 Na_2SO_3 投量、DO、HA、 Cl^-	82	[80]
	乐果 (DT)	$\text{Ag@CNG}/\text{S(IV)}/$ 可见光	pH=7、催化剂质量浓度为 0.2 g/L、S(IV)浓度为 2 mmol/L、DT 质量浓度为 10 mg/L、60 min	O_2^- 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 h^+	pH、 Na_2SO_3 投量、催化剂投量、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^-	93	[81]
	MTL	$\text{Mn(VII)}/\text{S(IV)}$	pH=5.0、S(IV)浓度为 250 $\mu\text{mol/L}$ 、Mn(VII)浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 、MTL 浓度为 5.0 $\mu\text{mol/L}$ 、15 s	SO_4^- 、 $\bullet\text{OH}$ 、 Mn(III) 、 Mn(V)	pH、 Na_2SO_3 投量、DO、 NO_3^- 、 Cl^-	100	[42]

续表 2

应用	目标污染物	反应体系	反应条件	活性物种	影响因素	降解率/%	参考文献
其他有机污染物	碘帕醇 (IPM)	UV/S(IV)	pH=9、S(IV)浓度为 500 $\mu\text{mol/L}$ 、IPM 浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 、2.5 min	e_{aq}^-	pH、 Na_2SO_3 投量、IPM、UV 强度、 HCO_3^- 、HA	100	[82]
	碘海醇 (Iohexol)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S(IV)}/$ 可见光	pH=6、催化剂质量浓度为 0.1 g/L、S(IV)浓度为 0.5 mmol/L、Iohexol 质量浓度为 10 mg/L、15 min	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	pH、 Na_2SO_3 投量、 PO_4^{3-}	90	[83]
	苯酚	$\text{Mn}_2\text{O}_3@$ $\text{Mn}_5\text{O}_8/\text{S(IV)}$	pH=4.0、催化剂质量浓度为 0.2 g/L、S(IV)浓度为 0.7 mmol/L、苯酚浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 、150 min	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$	pH、 CO_3^{2-} 、催化剂投量、 Na_2SO_3 投量	100	[84]
	氨基苯甲酸 (ASA)	$\text{Mn(VII)}/\text{S(IV)}$	pH=5.0、S(IV) 浓度为 250 $\mu\text{mol/L}$ 、 Mn(VII) 浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 、ASA 浓度为 5 $\mu\text{mol/L}$ 、15 s	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	pH、 Mn(VII) 投量	71	[41]

注：RMBC2-800 为 800 $^{\circ}\text{C}$ 的热解温度下，以赤泥与银杏叶质量比为 2 : 1 合成的零价铁生物炭复合材料；NBCs 为氮掺杂生物炭；Fe/Mn@CF 为铁锰碳毡复合电极；Ag@CNG 为银纳米粒子修饰的氧化石墨烯负载的石墨相氮化碳复合材料。

3.2.2 溶液 pH

溶液 pH 是 S(IV)-AOP 降解有机污染物的关键参数之一，可影响催化剂、S(IV)与目标污染物之间的相互作用以及活性物质的产率，从而影响污染物的降解效率。

首先，亚硫酸盐的存在形式受溶液的 pH 影响。如图 5 所示，在 pH 为 1.76~7.20 的条件下，主要以 HSO_3^- 的形式存在；当 pH>7.20 后， SO_3^{2-} 成为主要的存在形式；在 pH<4.00 的环境中， HSO_3^- 会逐渐转化为 H_2SO_3 ，部分 H_2SO_3 分解为 H_2O 和 SO_2 气体^[88]。

其次，pH 会影响催化剂的性能及活性物种的产生。在过渡金属/亚硫酸盐体系中，溶液 pH 是决定催化效率的关键。如图 6 所示，金属离子 (Me^{n+}) 活化亚硫酸盐在酸性和碱性条件下表现出不同的活化机制^[30]。酸性条件对 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ce^{4+} 的亚硫酸盐活化更有利，而 $\text{Co}^{2+}/\text{S(IV)}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{S(IV)}$ 工艺在碱性条件下表现出更好的性能。相较于其他金

属， Fe^{2+} 和 Ce^{4+} 能适应更宽的 pH 范围^[32]。在 VUV/S(IV) 体系降解废水中的 MCAA 过程中，pH 从 6.0 增加到 10.0，去除率显著增强，随着 pH 的变化，反应速率常数与 SO_3^{2-} 的比例有很好的相关性。这可以解释为由 VUV 照射 SO_3^{2-} 产生的 e_{aq}^- 在碱性条件下更稳定^[21]。

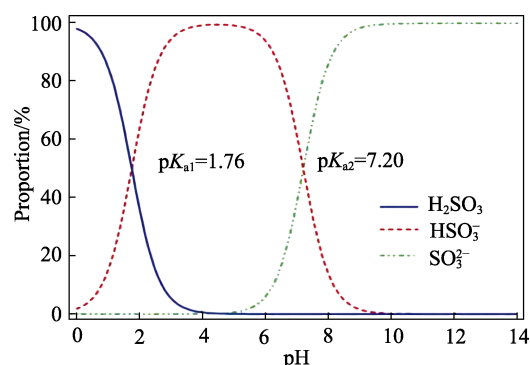


图 5 水体中亚硫酸的形态分布^[88]

Fig. 5 Morphological distribution of sulfite in water^[88]

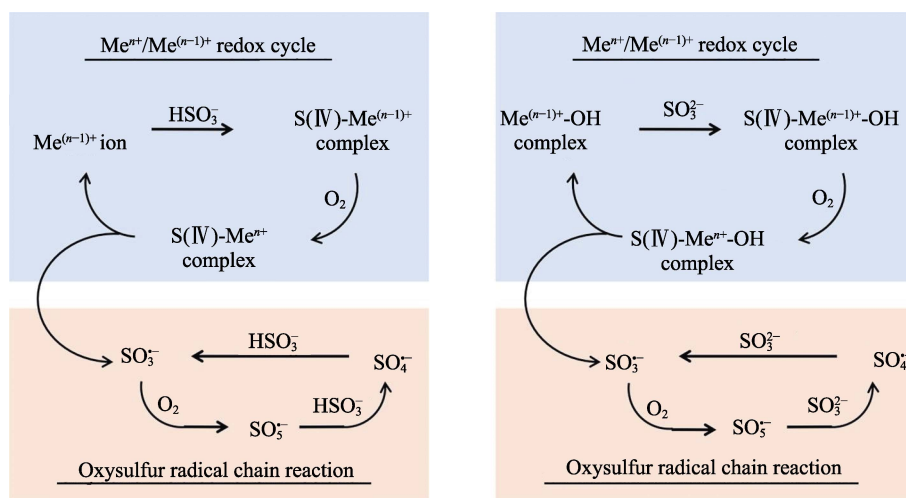


图 6 金属离子活化亚硫酸盐体系在酸性和碱性水体中的反应机理示意图^[30]

Fig. 6 Schematic diagram of reaction mechanism of metal ions activated sulfite systems in acidic and alkaline water^[30]

再次, pH 对污染物的存在形式也有影响。SMX 在 UV/S(IV)作用下的光解速率常数随 pH 从 4.0 增加到 6.9 明显下降,但在 pH 为 6.9~9.3 时变化不大,中性 SMX 的摩尔吸光系数高于去质子化 SMX,这是因为,SMX 在 pH 为 4.0 时主要以中性形式存在,而在 pH>5.8 后以去质子化形式存在。表明,中性 SMX 比去质子化的 SMX 更容易发生光解,所以 pH 对 SMX 物种分布有重要的影响,进而影响 SMX 的光解,导致体系降解性能变化^[20]。

3.2.3 水体基质

天然水体中存在各种无机阴离子(如碳酸氢盐、氯化物、硝酸盐、磷酸盐和亚硝酸盐等)和天然有机质(NOM),二者与体系内不同的 ROS 或底物有不同程度上的反应,从而影响氧化降解性能。在 Co(II)/S(IV)体系中, HCO_3^- 与 Co(II)之间的络合作用可加速 Co(II)/Co(III)之间的转化,同时促进 Co(IV)、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成,进而大幅提升体系降解碘海醇的效率^[89]。同样, HPO_4^{2-} 也可以促进 Co(II)/Co(III)的价态转化,且 HPO_4^{2-} 的存在拓宽了 Co(II)/S(IV)系统对去除异己醇的 pH 适应范围。此外,共存的 Cl^- 对异己醇的消减具有抑制作用^[90]。然而,在多数研究中,磷酸盐、碳酸盐均表现出阻碍降解的效果,例如:在 US/S(IV)体系中,磷酸盐表现出很强的抑制作用^[91],低浓度(1 mmol/L)下,无机阴离子对盐酸四环素(TCH)降解的抑制顺序为 $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$ 。

同样,水体中的 HA(NOM 的主要成分)与目标污染物竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$,从而降低体系中 ROS 的稳态浓度,进而阻碍污染物降解。在 UV/S(IV)体系中,HA 质量浓度高于 1.0 mg/L 后对 BrO_3^- 的去除会产生轻微抑制作用,但在低浓度时又有促进效果^[92]。HA 除了具有淬灭作用外,还可作为络合剂与金属离子或多相金属催化剂络合,间接影响污染物的去除能力^[56]。

3.2.4 S(IV)投加量

S(IV)的浓度及其与催化剂的投料比对降解过程至关重要,与生成的活性物质的数量和种类密切相关。在 UV/S(IV)体系中,增加 S(IV)用量,将促进 IPM 的降解,存在 1 个阈值。当 S(IV)投加量从 300 $\mu\text{mol/L}$ 提升到 500 $\mu\text{mol/L}$ 时,IPM 降解速率从 0.56 min^{-1} 增加到 2.08 min^{-1} ,但进一步增加 S(IV)的投加量时,降解率不再呈上升趋势^[82]。也有研究表明,过量投入 S(IV)会作为自由基清除剂(超量的 HSO_3^- 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应,同时 HSO_3^- 作为还原剂也会竞争体系内生成的 $\cdot\text{OH}$) 或者引起 SO_3^- 的自清除作用,反而降低了污染物的去除率^[93-95]。而使用微溶的 CaSO_3 ,能缓慢、连续地释放 SO_3^{2-} ,可不断补

充所需的 SO_3^{2-} ,并在系统中保持适当的 SO_3^{2-} 浓度。 SO_3^{2-} 初始浓度不高,但足以诱导足够的 ROS,以实现有机污染物的有效降解。合理的 S(IV)浓度不仅可大大降低 ROS 的自耗,而且可持续产生 ROS 用于污染物降解^[96-97]。

4 结束语与展望

相对环保和低成本的优势使 S(IV)具有成为 PMS 和 PDS 替代物的可能,其活化过程中产生的 ROS 种类多、氧化性强,在水处理领域有着很强的应用潜力。然而,目前 S(IV)-AOP 技术仍存在一些关键的问题亟待研究:

(1) S(IV)存在的工业场景常伴随有高浓度有机物与重金属离子共存的情况,未来研究应与实际工业废水关联,增加使用 S(IV)对无机与有机污染物共氧化系统的研究,以期达到“以废治废”的目的。

(2) 多数研究中有机污染物虽表现降解完全,但矿化率极低,缺乏对降解产物的研究,降解过程是不确定的,可能产生更多有毒的副产品,对环境构成威胁。因此,今后的研究中对降解途径和中间体的探究应更加完善,需要关注基于 S(IV)的 AOP 降解有机污染物的毒性评估。

(3) 目前,常见的过渡金属离子均相活化 S(IV)技术处理效果好,但均存在催化剂回收难和金属离子浸出造成的二次环境污染等问题,今后的研究可向更经济环保的非均相催化活化工艺发展。

(4) 多相活化 S(IV)降解水体中的有机污染物受到几个问题的阻碍,如传质限制、短寿命 ROS 的有限扩散、纳米催化剂的聚集及其在处理水中的损失。这些问题有望通过纳米限域技术与膜技术结合起来解决,在催化膜的纳米孔隙中执行非均相 AOP,增强 ROS 的产率和传质、改善反应动力学和降低基质效应。

参考文献:

- [1] MOFIJUR M, HASAN M M, AHMED S F, *et al.* Advances in identifying and managing emerging contaminants in aquatic ecosystems: Analytical approaches, toxicity assessment, transformation pathways, environmental fate, and remediation strategies[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 122889.
- [2] TING J T, YONG W W, MENG M, *et al.* Occurrence and distribution of emerging contaminants in wastewater treatment plants: A globally review over the past two decades[J]. *Science of the Total Environment*, 2024: 951: 175664.
- [3] LI L Y (李林云), DUAN Y J (段宇婧), HOU J (侯捷). Research progress on source, risk assessment, and management of emerging pollutants in drinking water[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology (应用生态学报)*, 2023, 34(12): 3447-3456.
- [4] SALEEM M H, MFARREJ M F B, KHAN K A, *et al.* Emerging trends in wastewater treatment: Addressing microorganic pollutants and environmental impacts[J]. *Science of the Total Environment*,

- 2024, 913: 169755.
- [5] ZHAN F W (占发旺). Classification of emerging pollutants and progress of research on their detection[J]. *Technologies Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2023, 46(S1): 81-87.
 - [6] SARAVANAN A, DEIVAYANAI V C, KUMAR P S, *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136524.
 - [7] PRIYADARSHINI M, DAS I, GHANGREKAR M M, *et al.* Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115295.
 - [8] GIANNAKIS S, LIN K Y A, GHANBARI F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
 - [9] ZHOU X Q, GUO Z C, TANG X, *et al.* Sulfate radical-based advanced oxidation processes for simultaneous removal of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic resistance genes and the affecting factors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155149.
 - [10] LI H B, QIN X F, WANG K X, *et al.* Insight into metal-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate activation: A critical review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125900.
 - [11] YUAN H Q (袁瀚钦), DONG W (董雯), WU X L (吴兴良), *et al.* Progress in the degradation of organic pollutants in water by carbon nitride activated persulfate in modified graphite phase[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2022, 42(6): 645-653.
 - [12] LI L, YUAN X P, ZHOU Z P, *et al.* Research progress of photocatalytic activated persulfate removal of environmental organic pollutants by metal and nonmetal based photocatalysts[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 372: 133420.
 - [13] LI S Y (李顺阳), DAI C M (代朝猛), ZHANG J B (张峻博), *et al.* Progress of activated persulfate degradation of organic pollutants by carbonaceous materials[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240442.
 - [14] DUAN X D, YANG S S, WACLAWEK S, *et al.* Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103849.
 - [15] ZHAO G S, DING J, REN J Y, *et al.* Treasuring industrial sulfur by-products: A review on add-value to reductive sulfide and sulfite for contaminant removal and hydrogen production[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129462.
 - [16] CHEN L, PENG X Z, LIU J H, *et al.* Decolorization of orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: Replacement of persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(42): 13632-13638.
 - [17] CAO Y, QIU W, LI J, *et al.* Review on UV/sulfite process for water and wastewater treatments in the presence or absence of O₂[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142762.
 - [18] LI X C, MA J, LIU G F, *et al.* Efficient reductive dechlorination of monochloroacetic acid by sulfite/UV process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7342-7349.
 - [19] ZHANG J, LI J J, TANG W J, *et al.* Highly efficient reduction of bromate by vacuum UV/sulfite system[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140875.
 - [20] LIU S L, FU Y S, WANG G S, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by UV/sulfite in presence of oxygen: Efficiency, influence factors and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 268: 118709.
 - [21] ZHANG J, ZHANG H, LIU X, *et al.* Efficient reductive and oxidative decomposition of haloacetic acids by the vacuum-ultraviolet/sulfite system[J]. *Water Research*, 2022, 210(Suppl C): 117974.
 - [22] MARTÍNEZ-HUITLÉ C A, PANIZZA M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, 11: 62-71.
 - [23] FANG C, SHAO C S, WANG S H, *et al.* Simultaneous removal of levofloxacin and sulfadiazine in water by dielectric barrier discharge (DBD) plasma: Enhanced performance and degradation mechanism[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 171: 459-469.
 - [24] WANG Y W, XIANG L R, LI Z, *et al.* Sulfite activation by water film dielectric barrier discharge plasma for ibuprofen degradation: Efficiency, comparison of persulfate, mechanism, active substances dominant to pathway, and toxicity evaluation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125531.
 - [25] DEHGHANI M H, KARRI R R, KODURU J R, *et al.* Recent trends in the applications of sonochemical reactors as an advanced oxidation process for the remediation of microbial hazards associated with water and wastewater: A critical review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 94: 106302.
 - [26] NIE G, HU K S, REN W, *et al.* Mechanical agitation accelerated ultrasonication for wastewater treatment: Sustainable production of hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117124.
 - [27] LU W, DONG D, XU L J, *et al.* Sulfite activation by ultrasound for the degradation of emerging contaminants: The dependence of pollutant property and mechanistic study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126738.
 - [28] XU L J, CHU W, GRAHAM N. Sonophotolytic degradation of phthalate acid esters in water and wastewater: Influence of compound properties and degradation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 288: 43-50.
 - [29] WEI Z, VILLAMENA F A, WEAVERS L K. Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: An *in situ* EPR spin trapping study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3410-3417.
 - [30] ZHOU D, CHEN L, LI J J, *et al.* Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 726-738.
 - [31] TAN J L (谭江琳). Study on the performance and mechanism of carbamazepine degradation in water using green nanoscale zero-valent iron activated sulfite[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University (重庆交通大学), 2024.
 - [32] WANG C Y, HUO Y D, LU W Y, *et al.* A comparative study of sulfite activation using different transition metal ions for the degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112432.
 - [33] ZHAO X D, WU W J, YAN Y G. Efficient abatement of an iodinated X-ray contrast media iohexol by Co(II) or Cu(II) activated sulfite autoxidation process[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(24): 24707-24719.
 - [34] ZHANG J (张静). Performance and mechanism of Ru(III)-catalyzed permanganate oxidation of emerging micropollutants in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2014.
 - [35] WU S H, LIU H Y, LIN Y, *et al.* Insights into mechanisms of UV/ferrate oxidation for degradation of phenolic pollutants: Role of superoxide radicals[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125490.
 - [36] WU S H, LI H R, LI X, *et al.* Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxymonosulfate and ferrate as oxidants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 533-541.
 - [37] ZHANG J, ZHU L, SHI Z Y, *et al.* Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 576-579.
 - [38] 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]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(19): 11319-11327.
 - [39] ACOSTA-RANGEL A, SÁNCHEZ-POLO M, ROZALEN M, *et al.*

- Comparative study of the oxidative degradation of different 4-aminobenzene sulfonamides in aqueous solution by sulfite activation in the presence of Fe(0), Fe(II), Fe(III) or Fe(VI)[J]. *Water*, 2019, 11(11): 2332.
- [40] SHARMA V K, O'CONNOR D B. Ferrate(V) oxidation of thiourea: A premix pulse radiolysis study[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 311(1): 40-44.
- [41] HU L H, MARTIN H M, ARCE-BULTED O, *et al.* Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction kinetics and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2): 509-515.
- [42] DUAN S L, HOU P, YUAN X J, *et al.* Homogeneous activation of bisulfite by transition metals for micro-pollutant degradation: Mn(VII) versus Cr(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124814.
- [43] ZHONG S F, ZHANG H C. New insight into the reactivity of Mn(III) in bisulfite/permanaganate for organic compounds oxidation: The catalytic role of bisulfite and oxygen[J]. *Water Research*, 2019, 148: 198-207.
- [44] LI Y R, ZHAO H P, ZHU L Z. Remediation of soil contaminated with organic compounds by nanoscale zero-valent iron: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143413.
- [45] CHEN H L, QIAN L B. Performance of field demonstration nanoscale zero-valent iron in groundwater remediation: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 169268.
- [46] LI Q, CHEN Z S, WANG H H, *et al.* Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 792: 148546.
- [47] XIE P C, GUO Y Z, CHEN Y Q, *et al.* Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 240-248.
- [48] ZHAO Z X, HOU Y L, WANG C, *et al.* Sulfite activated by *in situ* preparation of zero-valent iron agar composite membrane for the removal of metronidazole: Synergistic effect of radical and nonradical pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 334: 125964.
- [49] ZHAO X D, WU Y L, XING D Y, *et al.* Enhanced abatement of organic contaminants by zero-valent copper and sulfite[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(1): 237-241.
- [50] DONG Q X, DONG H R, LI Y J, *et al.* Degradation of sulfamethazine in water by sulfite activated with zero-valent Fe-Cu bimetallic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128601.
- [51] WU W J, ZHAO X D, JING G H, *et al.* Efficient activation of sulfite autoxidation process with copper oxides for iohexol degradation under mild conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133836.
- [52] LIU M Y, CHEN H C, XIAO P F, *et al.* Sulfite activation by Jahn-teller-driven oxygen vacancies Cu-Mn composite oxide for chlortetracycline degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461: 132658.
- [53] ZHAO X D, WU W J, JING G H, *et al.* Activation of sulfite autoxidation with CuFe₂O₄ prepared by MOF-templated method for abatement of organic contaminants[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114038.
- [54] WU Y, XING D, ZHANG L N, *et al.* Application of a novel heterogeneous sulfite activation with copper(I) sulfide (Cu₂S) for efficient iohexol abatement[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(13): 8009-8018.
- [55] WU Y, XING Y, ZHAO X D, *et al.* Mechanistic insights into rapid sulfite activation with cobalt sulfide towards iohexol abatement: Contribution of sulfur conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132404.
- [56] CHEN Y Q, TONG Y, XUE Y W, *et al.* Degradation of the β -blocker propranolol by sulfite activation using FeS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123884.
- [57] WEI Y, ZOU Q C, YE P, *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater with g-C₃N₄/sulfite system under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 358-365.
- [58] CAO J, NIE W S, HUANG L, *et al.* Photocatalytic activation of sulfite by nitrogen vacancy modified graphitic carbon nitride for efficient degradation of carbamazepine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 18-27.
- [59] NIE G, XIAO L. New insight into wastewater treatment by activation of sulfite with photosensitive organic dyes under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123446.
- [60] LI Y Y, GAN P F, JIANG R H, *et al.* Insight into the synergetic effect of photocatalysis and transition metal on sulfite activation: Different mechanisms for carbamazepine and diclofenac degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 787: 147626.
- [61] ZHANG H H, LIU S, DING W, *et al.* UVA light assisted activation of sulfite by metal-organic framework-derived FeO_x@C catalyst for organic degradation: Formation and role of non-radical species[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 154136.
- [62] SONG G, ZHENG Y, ZHOU M H. The electro-Fenton/sulfite process with Fe-Mn bimetallic catalyst for diclofenac degradation at neutral pH[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112299.
- [63] XU J, WANG X R, PAN F, *et al.* Synthesis of the mesoporous carbon-nano-zero-valent iron composite and activation of sulfite for removal of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 542-549.
- [64] ZHANG Y, LI J H, TAN J Y, *et al.* An overview of the direct and indirect effects of acid rain on plants: Relationships among acid rain, soil, microorganisms, and plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 873: 162388.
- [65] YUN J N, ZHU C, WANG Q, *et al.* Catalytic conversions of atmospheric sulfur dioxide and formation of acid rain over mineral dusts: Molecular oxygen as the oxygen source[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 18-25.
- [66] LEE Y J, ROCHELLE G T. Oxidative degradation of organic acid conjugated with sulfite oxidation in flue gas desulfurization: Products, kinetics, and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(3): 266-272.
- [67] NISHIMURA T, WANG Q, UMETSU Y. Removal of arsenic from process liquors by oxidation of iron(II), arsenic(III) and sulfur(IV) with oxygen[J]. *Iron Control and Disposal*, 1996: 535-548.
- [68] LI Y, WU Z, ZHAO C, *et al.* Facile fabrication of zero-valent-iron biochar from red mud for bisulfite activation in wastewater treatment: Performance and mechanism[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 30: 103110.
- [69] ZHU L, LUO C X, SUN Z N, *et al.* Addition of sulfite significantly enhanced the photocatalytic degradation performance of Bi₂MoO₆[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 182: 108714.
- [70] ZHANG H F, GUAN W J, ZHANG L H, *et al.* Degradation of an organic dye by bisulfite catalytically activated with iron manganese oxides: the role of superoxide radicals[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(29): 18007-18012.
- [71] MEI Y, ZENG J C, SUN M Y, *et al.* A novel Fenton-like system of Fe₂O₃ and NaHSO₃ for Orange II degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115866.
- [72] CHENG L, JI Y H. Photocatalytic activation of sulfite by N-doped porous biochar/MnFe₂O₄ interface-driven catalyst for efficient degradation of tetracycline[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(3): 481-494.
- [73] LIU S, LIU C, ZHANG H J, *et al.* Sulfite induced degradation of sulfamethoxazole by a silica stabilized ZIF-67(Co) catalyst via non-radical pathways: Formation and role of high-valent Co(IV) and singlet oxygen[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133888.

- [74] WANG K, LU X Y, WU D D, *et al.* Sustainable activation of sulfite by oxygen vacancies-enriched spherical $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ composite catalyst for efficient degradation of metronidazole[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111053.
- [75] MILH H, YU X, CABOOTER D, *et al.* Degradation of ciprofloxacin using UV-based advanced removal processes: Comparison of persulfate-based advanced oxidation and sulfite-based advanced reduction processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 144510.
- [76] CHU Y Y, XU L J, GAN L, *et al.* Efficient destruction of emerging contaminants in water by UV/S(IV) process with natural reoxygenation: Effect of pH on reactive species[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117143.
- [77] ZHANG E, GUAN S Y, FAN H J, *et al.* Boosting organics degradation *via* sulfite activation by Fe/Mn@CF composite electrode: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152342.
- [78] WANG L D, LI X Z, CHEN H X, *et al.* Optimizing Co site electron structure by construction of heterogeneous interface for efficient sulfite activation on paracetamol removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108660.
- [79] CHEN L, HUANG X Y, TANG M, *et al.* Rapid dephosphorylation of glyphosate by Cu-catalyzed sulfite oxidation involving sulfate and hydroxyl radicals[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(4): 1507-1511.
- [80] FENG L Z, YUAN Y J, HE X Q, *et al.* Efficient degradation of atrazine through *in-situ* anchoring NiCo_2O_4 nanosheets on biochar to activate sulfite under neutral condition[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 126: 81-94.
- [81] DENG X Y, CHEN R, ZHAO Z W, *et al.* Graphene oxide-supported graphitic carbon nitride microflowers decorated by silver nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of dimethoate *via* addition of sulfite: Mechanism and toxicity evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131683.
- [82] GU Y R, SONG Z, DONG Z J, *et al.* Efficient degradation and deiodination of iopamidol by UV/sulfite process: Assessment of typical process parameters and transformation paths[J]. *Environment International*, 2022, 167: 107383.
- [83] WANG C, ZHOU S J, WANG X M, *et al.* Photocatalytic activation of sulfite by maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) for iohexol degradation and alleviation effect of HCO_3^- on water acidification[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 346: 123557.
- [84] KHAN A, FENG X, YIN C K, *et al.* $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@Mn}_5\text{O}_8$ as an efficient catalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous media through sulfite activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121717.
- [85] LIU T, LIU Y, ZHOU P, *et al.* New insight of zero-valent iron activation S(IV) in absence of external hydrogenation ions for decomposing micropollutants: Two radical generation pathways depending on O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129809.
- [86] XIAO Q, YU S L. The role of dissolved oxygen in the sulfite/divalent transition metal ion system: Degradation performances and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129115.
- [87] CAO Y, LI J, ZHAO Y X, *et al.* Degradation of metoprolol by UV/sulfite as an advanced oxidation or reduction process: The significant role of oxygen[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 128: 107-116.
- [88] YUAN Y C (袁杨春), DONG H Y (董红钰), GUAN X H (关小红). Recent advances of sulfite-based advanced oxidation processes and their reaction mechanisms[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2024, 43(3): 1-18.
- [89] SHAO S J (邵舒静). Efficiency and mechanism of bicarbonate enhanced sulfite activation with cobalt ion for iohexol abatement in water[D]. Xiamen: Huaqiao University (华侨大学), 2023.
- [90] SONG Y F, HONG J S, SHAO S J, *et al.* Effect and mechanism of phosphate enhanced sulfite activation with cobalt ion for effective iohexol abatement[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2024, 31(1): 857-870.
- [91] FANG L, CHEN H S, LIAO P B, *et al.* Enhanced degradation of tetracycline hydrochloride by microwave-activated sulfites: Influencing factors and mechanisms[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 60: 105153.
- [92] YU Y H, FENG L Y, QIAO J L, *et al.* New insights into bromate removal by UV/sulfite process: Influencing factors, mechanism, and energy efficiency[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102917.
- [93] YUE S Y (岳思阳), YI W Y (易文宇), CAO L S (曹礼三), *et al.* Study on removal of TBBPA from water by transition metal/sulfite system[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2023, 46(11): 180-186.
- [94] ZHANG D S, HE L Y, SHEN S T, *et al.* A novel natural iron-rich tourmaline activated bisulfite system for the efficient degradation of aqueous imidacloprid[J]. *ACS ES & T Water*, 2023, 3(12): 4043-4055.
- [95] ZHANG Y L, CHU W. Enhanced degradation of metronidazole by cobalt doped TiO_2 /sulfite process under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120900.
- [96] LI G, WANG C, YAN Y P, *et al.* Highly enhanced degradation of organic pollutants in hematite/sulfite/photo system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 124007.
- [97] 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.