



氮掺杂介孔碳催化过硫酸盐氧化降解盐酸四环素

付朝庭, 周倩, 邢波, 杨郭, 宋翔, 刘兴勇

(四川轻化工大学化学工程学院, 四川自贡 643000)

[摘要] 以白酒糟为碳源、纳米 SiO_2 为模板剂, 通过调控三聚氰胺添加量一步法制备了系列氮掺杂介孔碳(NMCs)。采用 N_2 吸附/脱附、XPS、XRD、FT-IR、Raman 等手段对 NMCs 的结构与表面性质进行表征, 并将 NMCs 用于催化过硫酸盐(PS)处理盐酸四环素(TC)废水。结果表明, 三聚氰胺投加量的不同, 对 NMCs 的孔结构影响不大, 孔径集中分布在 3.8 nm 附近, 比表面积在 138 ~ 184 m^2/g 之间; NMCs 催化降解 TC 的活性随着三聚氰胺投加量的增大而增强, 其增强与表面吡啶氮和石墨氮 2 种含氮官能团密切相关。NMCs 活化 PS 降解 TC 符合准二级动力学, 反应活化能为 20.29 kJ/mol; 当三聚氰胺添加量为白酒糟质量的 14.5% 时, 其催化活性最好。在反应温度为 25 $^\circ\text{C}$, 催化剂投加量为 0.4 g/L, PS 投加量为 0.4 g/L 和较宽的 pH 范围(4.0~11.0)条件下, 50 mg/L 的 TC 溶液在反应 60 min 后, 降解率可达 82.9%。自由基掩蔽结果表明, 表面自由基反应起主要作用。催化剂循环使用 4 次后, 通过高温再生, 催化活性可恢复至原来的 86.9%。

[关键词] 白酒糟; 氮掺杂; 介孔碳; 过硫酸盐; 抗生素

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0136-07

Oxidative degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate catalyzed by nitrogen-doped mesoporous carbon

FU Chaoting, ZHOU Qian, XING Bo, YANG Guo, SONG Xiang, LIU Xingyong

(School of Chemical and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A series of nitrogen-doped mesoporous carbons(NMCs) were prepared by using liquor grains as carbon source, nano-silica as template and different amount of melamine as nitrogen source. N_2 adsorption/desorption, XPS, XRD, FT-IR and Raman were used to characterize the structure and surface properties of NMCs, and NMCs were used to catalyze persulfate(PS) oxidation for treating tetracycline hydrochloride(TC) wastewater. The results showed that the difference in the amount of melamine had little effect on the pore structure of NMCs. The pore size was concentrated around 3.8 nm, and the specific surface area was 138–184 m^2/g . The activity of NMCs increased with the increase of melamine, and this enhancement was closely related to the surface pyridine nitrogen and graphitic nitrogen. The reaction of PS activation to degrade TC met with the pseudo-second-order kinetic model, and the activation energy was 20.29 kJ/mol. When the added amount of melamine was 14.5%, its catalytic activity was the best. Under the conditions of 25 $^\circ\text{C}$, 0.4 g/L catalyst, 0.4 g/L PS, and wide pH range(4.0–11.0), the degradation efficiency of TC (50 mg/L) reached 82.9% after 60 min of reaction. The results of free radical masking indicated that surface free radical reactions played a major role. After 4th cycles, the catalytic activity recovered to 86.9% by high-temperature regeneration.

Key words: liquor grains; nitrogen-doping; mesoporous carbon; persulfate; antibiotics

基于强氧化性硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术是一种常见的有机废水处理技术, 可深度去除

[基金项目] 四川省科技厅重点研发项目(2020YFS0341); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(2018FTSZ12, 2018FTSZ18); 西华师范大学化学合成与污染控制四川省重点实验室开发课题(CSPC202107); 四川轻化工大学人才引进项目(2020RC03); 自贡市重点科技计划项目(2020MZGC07)

水体中难生物降解有机污染物,如农药、抗生素、染料等^[1]。 SO_4^{2-} 主要通过活化过一硫酸盐(PMS, HSO_5^-)或过硫酸盐(PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)产生,常见活化方式包括紫外光活化^[2]、超声活化^[3]、高温热活化^[4]、过渡金属及金属氧化物(铜、钴、铁等)活化^[5-7]、多孔碳活化等方式^[8]。

相比于其他几种活化方式,无金属多孔碳活化一方面可有效避免高能量输入以及金属溶出的二次污染问题,另一方面具有成本低、比表面积发达、表面活性易于调控、绿色环保等优异性质,因而得到广泛关注^[9-10]。此外,研究发现N掺杂改性处理是一种有效提升多孔碳催化活性的策略。Xiaoguang DUAN等^[11]以三聚氰胺为氮源,制备了高效氮掺杂石墨烯,其催化活性比不掺杂氮的石墨烯高80倍,是传统四氧化三钴催化剂的18倍。因此,制备新型氮掺杂多孔碳材料用于活化PS降解有机污染物具有重要现实意义。

酒糟是酿造工业中常见的大宗固体废物,其资源化处置已成为制约白酒行业绿色发展的重要因素。而且,酒糟富含粗蛋白、粗纤维、粗脂肪、淀粉、维生素和其他营养物质^[12],是一种制备生物质碳材料的良好前驱体,而生物质碳材料可用于催化PS降解水体中有机污染物,实现“以废治废”。因此,本研究将以三聚氰胺为氮源,纳米 SiO_2 为模板剂,白酒糟为碳源,制备N掺杂的介孔碳(NMCs),用于降解盐酸四环素(TC),并重点研究N掺杂改性对 SO_4^{2-} 生成的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 SiO_2 (纯度99.5%)和TC(USP)均购自阿拉丁有限公司(中国上海);氢氟酸(HF)、叔丁醇(TBA)、三聚氰胺、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、甲醇(MeOH)和苯酚均为分析级试剂,购自科隆化学试剂有限公司(中国成都)。白酒糟购置于五粮液宜宾有限公司(中国宜宾)。紫外可见分光光度计(UV-1100)购自上海美谱达仪器有限公司。

1.2 材料制备

用去离子水将白酒糟洗涤除杂后,在80℃下干燥24h;将干燥的白酒糟、纳米 SiO_2 、三聚氰胺混合球磨至粒径处于1~5 μm范围,此过程中固定纳米 SiO_2 和白酒糟的质量比为0.15:1;将球磨后样品置于管式炉中,在 N_2 氛围下850℃煅烧1h后,用40%

(质量分数)的HF处理12h,去除纳米 SiO_2 ;最后,用去离子水洗涤后于100℃干燥12h,得到最终产品,将其标记为xNMC(其中x表示三聚氰胺与白酒糟的质量比,其值分别为2.5%、6.5%、10.5%、14.5%)。为对照分析,同样操作条件下制备的不添加三聚氰胺的样品用MC表示。

1.3 材料表征

N_2 吸附/脱附等温线由贝士德仪器科技(北京)有限公司的3H-200PM2型仪器测定。比表面积(S_{BET})根据BET方程计算;总孔容积(V_t)是 P/P_0 为0.995时所吸附 N_2 的体积;介孔孔径分布和介孔体积(V_{meso})根据BJH模型计算。使用D8先进X射线衍射仪(XRD)(德国布鲁克), Cu-K_α 辐射($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)确定X射线衍射图。用JobinYvon的LabRAM HR 800获得拉曼散射光谱(Raman)。X射线光电子能谱(XPS)(Escalab 250Xi, Thermo Fisher Scientific)用于研究NMCs的表面化学组成。用Tensor 27(布鲁克光学公司)测量NMCs的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。

1.4 催化过硫酸盐降解TC实验

在250 mL三口烧瓶中进行催化过硫酸盐降解TC实验。首先,使用0.1 mol/L H_2SO_4 溶液或NaOH溶液调节TC初始溶液(50 mg/L, 200 mL)pH至设定值,然后加热至指定温度并在磁力搅拌(600 r/min)下添加PS和NMCs以引发反应。反应后水样经0.45 μm滤膜过滤后,采用紫外可见分光光度法(特征波长为354 nm)测定TC浓度。单独PS氧化和单独氮掺杂介孔碳吸附的对照实验在相同操作条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附/脱附等温线

不同三聚氰胺添加量的氮掺杂介孔碳结构性质如表1所示。

表1 NMCs的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of NMCs

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{meso}/V_t	D_{BJH}/nm
MC	168.75	0.35	0.30	0.86	3.84
2.5%NMC	157.43	0.37	0.31	0.84	3.83
6.5%NMC	183.87	0.30	0.24	0.80	3.85
10.5%NMC	137.67	0.31	0.27	0.87	3.81
14.5%NMC	158.32	0.30	0.25	0.83	3.84

由 S_{BET} 结果可知,各样品比表面积在137.67~183.87 m^2/g 之间,三聚氰胺添加量对NMCs比表面

积影响不大,这主要是由于氮原子半径和碳原子相近,氮掺杂不会引起碳材料孔道扩孔或坍塌。此外,各样品的 N_2 吸附/脱附等温线都具有IV型吸附等温线和H3型滞后环,说明所得多孔碳材料确实是以介孔结构为主,介孔体积占比(V_{meso}/V_t)达到0.80以上,介孔孔径集中分布在3.80 nm附近。

2.2 XRD 分析

不同NMCs的XRD图谱见图1。

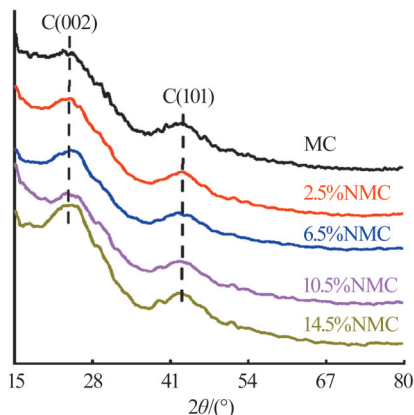


图1 NMCs的XRD

Fig. 1 XRD pattern of NMCs

由图1可知,三聚氰胺添加量的不同对NMCs晶体结构的影响不明显,所有NMCs均在 24° 和 43.1° 处出现2个宽泛的衍射峰,分别对应为C(002)晶面和C(101)晶面,说明所得NMCs以无定型碳为主^[13]。

2.3 Raman 光谱

为确定不同NMCs的表面缺陷结构,对不同NMCs进行Raman光谱测试,结果见图2。

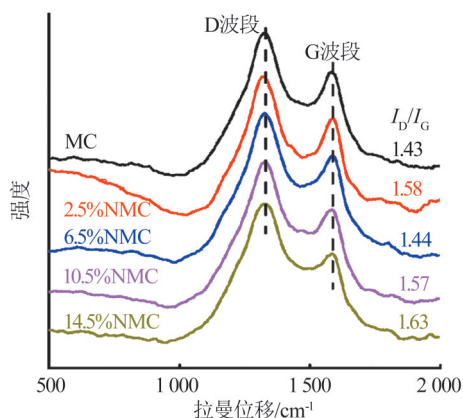


图2 NMCs的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of NMCs

由图2可知,所有NMCs都在 1580 cm^{-1} 附近显示G波段,在 1350 cm^{-1} 附近显示D波段。D波段与G波段强度之比(I_D/I_G)往往可用来表示碳材料的无序程度^[14]。可以看出所有NMCs均具有较高的 I_D/I_G (1.43~1.63),且随三聚氰胺添加量的增加而上升,这表明氮掺杂改性处理使得碳材料表面无序程度增大,形成更多的缺陷结构,这往往被认为有助于催化活性的提升^[15]。

2.4 FT-IR 光谱

不同三聚氰胺添加量的NMCs的FT-IR光谱见图3。

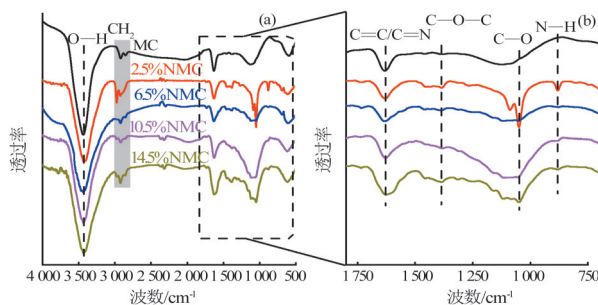


图3 NMCs的FT-IR光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of NMCs

在图3(a)的FT-IR光谱中可以观察到氮前驱体添加量对NMCs表面官能团的影响。所有样品在 3430 cm^{-1} 附近有吸收峰,这与—OH或—NH₂的伸缩振动有关; $2920\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ 范围内的振动峰与—CH₂的伸缩振动有关^[16]。从相应的局部放大图[图3(b)]中可知,所有样品均在 1626 cm^{-1} 、 1383 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 、 881 cm^{-1} 附近存在特征峰,分别与芳香环中C—C拉伸或C=N伸缩振动、C—O—C不对称振动、C—O振动和N—H形变密切相关^[17-18]。这表明所得NMCs均存在类似的含氮和含氧官能团,且随着三聚氰胺添加量的增大,含氮官能团相对应的吸收峰呈增大趋势。

2.5 XPS 分析

为进一步明晰NMCs上表面官能团的类型结构,对所有NMCs进行XPS测试分析,结果见图4。

对图4进行分析可知,所有样品表面均存在4种含氮官能团,分别对应于吡啶N(N-py, 398.3 eV)、吡咯N(N-pyr, 400.7 eV)、石墨N(N-g, 401.6 eV)和氮氧化物(N-O_x, 403.5 eV)^[19-20],表明N元素已被成功掺杂进了碳骨架结构中,与FT-IR光谱结果相互

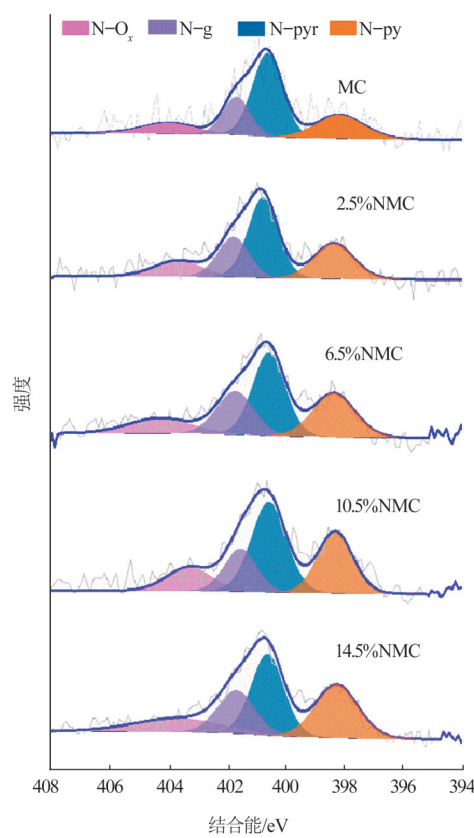


图4 氮掺杂材料N 1s分谱
Fig. 4 XPS spectra of N 1s

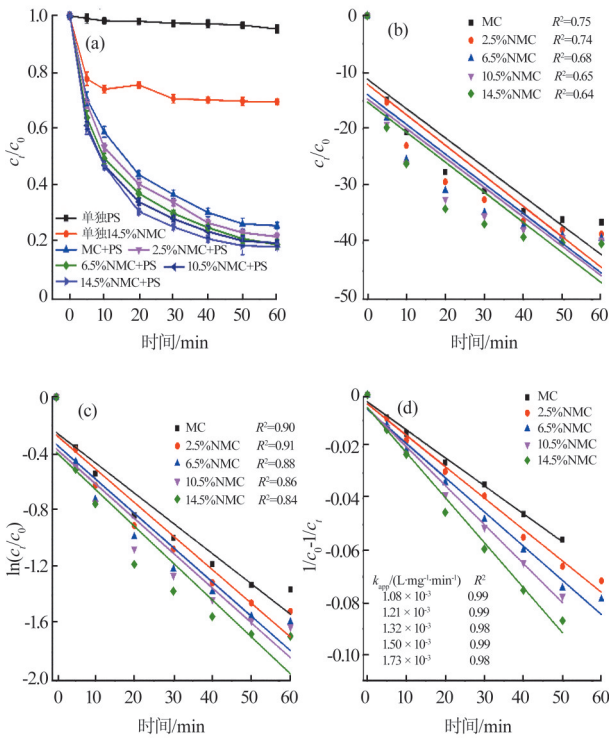
佐证。进一步分析NMCs表面不同元素的组成,结果如表2所示。

表2 NMCs的表面元素组成及不同氮结构原子分数							
Table 2 Surface elemental composition of NMCs and atom fraction of different nitrogen structures							
试样	C	O	N	N 1s			
				N-py	N-pyr	N-g	N-O _x
MC	93.94	4.99	1.07	0.23	0.50	0.21	0.12
2.5%NMC	93.83	4.49	1.68	0.41	0.69	0.36	0.22
6.5%NMC	93.15	4.48	2.37	0.61	0.89	0.53	0.33
10.5%NMC	92.78	4.67	2.55	0.71	1.03	0.45	0.36
14.5%NMC	91.89	5.11	3.00	0.88	1.02	0.63	0.47

由表2可知,随着含氮前驱体三聚氰胺添加量的增大,表面含氧量差别并不明显,但表面含氮量随之增大,其原子分数由1.07%(MC)增大到3.00%(14.5%NMC),相应不同含氮官能团的原子分数也随之出现增大。含氮官能团往往被认为在催化氧化反应中起到增强催化活性的作用,尤其是对N-py、N-pyr、N-g这3种含氮官能团而言^[17]。

2.6 催化过硫酸盐降解TC

在pH=7,温度为(25±1)℃,PS、NMCs和TC的初始质量浓度分别0.4、0.4、50 mg/L工艺条件下,不同NMCs催化PS降解TC的效果和相应的动力学模型拟合曲线见图5。



(a)NMCs对TC的降解;(b)零级动力学拟合;
(c)准一级动力学拟合;(d)准二级动力学拟合

图5 不同NMCs催化PS降解TC的效果和相应的动力学模型拟合曲线

Fig. 5 Degradation of TC by NMCs and corresponding kinetic model fitting curves

不同NMCs催化PS降解TC的结果如图5(a)所示。在反应60 min后,单独PS氧化仅能去除4.7%的TC,单独14.5%NMC吸附过程仅能吸附30.4%的TC,但是“NMCs+PS”的催化氧化过程使得TC的去除率出现明显增大,且随着含氮前驱体三聚氰胺添加量的增大,相应TC的去除率呈上升趋势,表明氮掺杂改性有利于催化活性的提升。因而相比于MC的催化氧化而言,14.5%NMC的催化氧化呈现最高的TC去除率,在反应60 min后达到81.5%。

此外,为进一步分析不同NMCs的催化活性,分别采用零级、准一级和准二级动力学模型对TC的降解曲线进行拟合,拟合结果如图5(b)~(d)所示。

NMCs 催化氧化降解 TC 符合准二级动力学模型, 拟合相关性 R^2 大于 0.97, 高于零级和准一级动力学模型的拟合相关性 ($R^2 < 0.91$)。14.5%NMC 催化氧化降解的二级反应表观反应速率常数 (k_{app}) 最大, 为 $1.73 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, 是 MC 催化氧化降解 k_{app} 的 1.60 倍。因此, 由动力学分析可直观看出氮掺杂改性是有效提升其催化活性的手段。

结合表征数据可知, 虽然 6.5%NMC 具有最大的比表面积 ($183.87 \text{ m}^2/\text{g}$), 但其催化活性并非最佳, 说明比表面积并不是影响其活性的关键因素, 主要取决于表面活性官能团的数量和类型。已有研究表明碳材料表面上的碱性含氮官能团 (N-py、N-pyr 和 N-g) 对催化活化 PS 起到关键作用^[13, 21], 这些碱性含氮官能团可有效促进 PS 分子中 O—O 键断裂形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。图 6 为催化 PS 氧化去除 TC 的 k_{app} 与 N-py、N-g、N-pyr 原子分数的相关性。

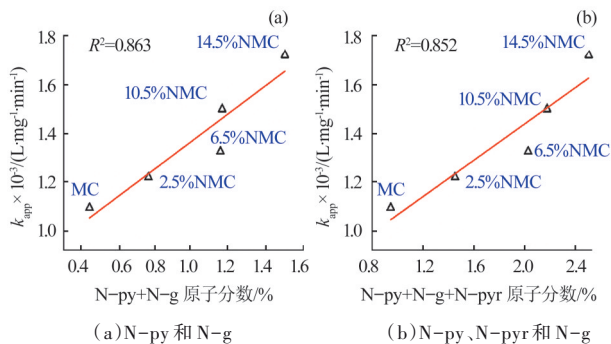


图 6 催化 PS 氧化去除 TC 的 k_{app} 与 N-py、N-g、N-pyr 原子分数的相关性

Fig. 6 Correlation between k_{app} and atom fraction of N-py, N-g, N-pyr in catalyzing PS oxidation to remove TC

结合 XPS 结果分析可知, k_{app} 与 N-py 和 N-g 这 2 种碱性含氮官能团原子分数之间呈现正相关变化趋势 [图 6(a), $R^2=0.863$], 证实 N-py 和 N-g 这 2 种碱性含氮官能团是 NMCs 活性增强的关键所在。加入 N-pyr 后, R^2 值略有下降 [图 6(b), $R^2=0.852$], 说明 N-pyr 对于催化活性的增强作用相比于 N-py 和 N-g 较弱。

2.7 反应工艺参数对 TC 降解的影响

2.7.1 反应温度的影响

催化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物, 还与反应温度、PS 用量和 pH 等反应工艺参数密切相关。以 14.5%NMC 为研究对象, 在 pH=7, PS、14.5%NMC

和 TC 的初始质量浓度分别为 0.4、0.4、50 mg/L 工艺条件下, 研究了反应温度 (20~35 °C) 对催化氧化降解 TC 的影响及 Arrhenius 拟合曲线, 结果见图 7。

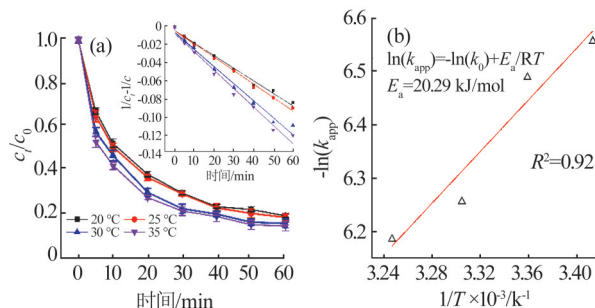


图 7 不同反应温度对降解 TC 的影响 (a) 和 Arrhenius 拟合 (b)

Fig. 7 The effect of different reaction temperature on TC degradation (a) and Arrhenius fitting (b)

由图 7(a) 可知, 当反应温度从 20 °C 提高到 35 °C, 反应 60 min 时 TC 去除率由 80.7% 提高到 85.6%。这主要归因于温度越高越有利于热活化 PS 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 加快 TC 的降解。相应动力学拟合结果表明, 不同反应温度下, 催化降解 TC 过程依然符合准二级动力学 ($R^2 > 0.98$), 且 k_{app} 随着反应温度的增大而增大。利用 Arrhenius 公式计算反应活化能 [图 7(b)] 为 20.29 kJ/mol, 低于文献中采用 Fe_2O_3 作为催化剂时所对应的活化能 (53.37 kJ/mol)^[22], 进一步证实了 14.5%NMC 的良好催化活性。

2.7.2 PS 浓度的影响

在 pH=7, 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 14.5%NMC 和 TC 的初始质量浓度分别为 0.4、50 mg/L 工艺条件, 当 PS 质量浓度从 0.2 g/L 增加到 0.5 g/L, 在 60 min 内, TC 去除率从 80.4% 增加到 82.5%, 这是因为增加 PS 剂量时会产生更多的硫酸根自由基或羟基自由基, 从而导致更高的 TC 去除率。但是, 降解效率没有显著提高, 可归因于过量 PS 之间也会发生相互猝灭, 无法产生足量的活性自由基, 以及 14.5%NMC 表面缺乏 PS 活化的活性位点。因此, 适宜的 PS 质量浓度为 0.4 g/L。

2.7.3 pH 的影响

通常, PS 在酸性条件下比在中性和碱性条件下具有更高的性能, 开发在宽 pH 范围内具有高活性的碳基催化剂对于催化 PS 活化非常重要。在反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, PS、14.5%NMC 和 TC 的初始质量浓度分别为 0.4、0.4、50 mg/L 条件下, 考察了 pH 分别为

4、7、11时所制备材料的催化活性。反应60 min后,14.5%NMC在酸性(TC去除率81.6%,下同)、中性(82.5%)和碱性(80.3%)条件下均表现出高的催化活性,只是当初始pH为11时,反应速率较中性和酸性出现轻微下降,这可能是由于14.5%NMC表面更多的是以碱性含氮官能团为主,在中性及酸性溶液中更有利于与有机物相互作用,从而进一步提高反应的速率。总之,制备得到的氮掺杂多孔碳在宽pH操作窗口下具有良好催化活性。

2.8 机理考察

为探索该过程催化氧化降解TC的反应机理,分别添加TBA、MeOH和苯酚进行自由基掩蔽实验,其中TBA主要用于掩蔽溶液中 $\text{HO}\cdot$,MeOH可同时掩蔽 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$,苯酚主要用于掩蔽表面自由基^[23],结果见图8。

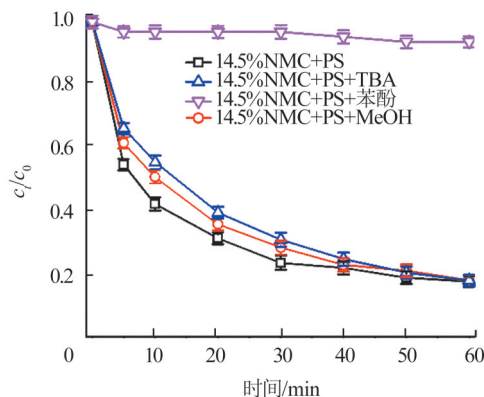


图8 自由基猝灭剂对14.5%NMC去除TC的影响

Fig. 8 Effect of free radical quenching agent on TC removal by 14.5%NMC

自由基掩蔽实验结果表明,当分别添加TBA和MeOH后,TC去除率仅仅出现轻微下降,催化活性并未受到抑制,而当添加苯酚后,TC去除率明显下降,在反应60 min时TC去除率仅为6.25%,表明催化剂表面产生的表面自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 在氧化降解TC过程中起主要作用,溶液自由基氧化过程作用较弱,与文献报道结果相一致^[24-25]。

基于材料表征和自由基掩蔽实验结果,14.5%NMC催化PS产生表面自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$)的可能过程如下:首先, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在14.5%NMC表面聚集,形成吸附态 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,之后氮掺杂AC表面上富含电子的活性基团(如吡啶氮、石墨氮等)将电子传

递给吸附态 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,使得其分子中O—O键断裂,并形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;另外,一部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可与 H_2O 反应生成 $\text{HO}\cdot$ 。随后,吸附的TC分子被活性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 降解并矿化为 H_2O 和 CO_2 。

2.9 稳定性考察

催化剂稳定性是催化剂性能的重要评价指标之一,是其能够良好应用的前提条件。在pH=7,温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$,PS、NMCs和TC的初始质量浓度分别为0.4、0.4、50 mg/L工艺条件下,使用14.5%NMC进行连续套用实验处理TC废水,以评价其催化稳定性。催化剂在连续使用4次后,TC在60 min内的去除率从82.9%减小到45.9%,催化剂出现了一定程度的失活。但是,在 N_2 气氛下经 550°C 热处理1 h后,14.5%NMC的催化活性得到部分恢复,TC在60 min内去除率达到72%,催化活性可恢复至原来的86.9%。这可能是由于催化剂在使用过程中,一些有机小分子会掩盖活性位点和堵塞孔道,进而导致多孔碳失活^[10];通过热再生处理能使覆盖活性位的有机物脱落,催化活性得到恢复。

3 结论

(1)采用球磨共混+高温碳化的方式成功制备了白酒糟基N掺杂介孔碳,其中含氮量最高的14.5%NMC表现出更高的催化PS活化能力。

(2)当温度为 25°C ,pH为7.0,14.5%NMC质量浓度为0.4 g/L,PS质量浓度为0.4 g/L时,TC降解率可达82.9%。催化活性的增强可以归因于N掺杂产生的碱性含氮活性表面官能团。

(3)自由基掩蔽实验表明该过程受表面自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$)氧化过程控制。

参考文献

- [1] 张凌星,肖鹏飞.活化过硫酸盐氧化处理抗生素废水的研究进展[J].工业水处理,2021,41(5):29-35.
ZHANG Lingxing, XIAO Pengfei. Research progress on treatment of antibiotic wastewater by activated persulfate oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(5): 29-35.
- [2] AO Xiuwei, LIU Wenjun. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 629-637.
- [3] XU Lijie, WANG Xiaotian, SUN Yang, et al. Mechanistic study on the combination of ultrasound and peroxymonosulfate for the decom-

- position of endocrine disrupting compounds[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 60: 104749.
- [4] DENG Jing, SHAO Yisheng, GAO Naiyun, et al. Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 765-771.
- [5] HUANG Ying, YANG Fei, AI Luoyan, et al. On the kinetics of organic pollutant degradation with Co^{2+} /peroxymonosulfate process: When ammonium meets chloride [J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 331-336.
- [6] LI Yangju, ZHAO Xiuge, YAN Yan, et al. Enhanced sulfamethoxazole degradation by peroxymonosulfate activation with sulfidemodified microscale zero-valent iron (S-mFe^0): Performance, mechanisms, and the role of sulfur species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 121302.
- [7] ZHOU Peng, ZHANG Jing, ZHANG Yongli, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1209-1219.
- [8] LIU Ying, MIAO Wei, FANG Xian, et al. MOF-derived metal-free N-doped porous carbon mediated peroxydisulfate activation via radical and non-radical pathways: Role of graphitic N and CO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122584.
- [9] DUAN Xiaoguang, SUN Hongqi, KANG Jian, et al. Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(8): 4629-4636.
- [10] WANG Jun, DUAN Xiaoguang, DONG Qi, et al. Facile synthesis of N-doped 3D graphene aerogel and its excellent performance in catalytic degradation of antibiotic contaminants in water [J]. *Carbon*, 2019, 144: 781-790.
- [11] DUAN Xiaoguang, AO Zhimin, SUN Hongqi, et al. Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4169-4178.
- [12] HEILMANN S M, JADER L R, SADOWSKY M J, et al. Hydrothermal carbonization of distiller's grains [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(7): 2526-2533.
- [13] DUAN Xiaoguang, SUN Hongqi, WANG Yuxian, et al. N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(2): 553-559.
- [14] JIA Nengqin, WANG Zhiyong, YANG Guofeng, et al. Electrochemical properties of ordered mesoporous carbon and its electroanalytical application for selective determination of dopamine [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(2): 233-238.
- [15] 郭晓娜. 氮掺杂活性炭材料的制备及性能研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2016.
- GUO Xiaona. Preparation and properties of nitrogen-doped activated carbon material [D]. Guizhou: Guizhou University, 2016.
- [16] PUZİY A M, PODDUBNAYA O I, MARTÍNEZ-ALONSO A, et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin [J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2857-2868.
- [17] SONG Xiang, XING Bo, FENG Jing, et al. Degradation of organic dyes by persulfate using liquor grain-derived N, P-codoped mesoporous carbon as metal-free catalyst [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101407.
- [18] 徐赞, 于薛刚, 单妍, 等. 一步法合成磷掺杂石墨相氮化碳及其光催化性能 [J]. *无机材料学报*, 2017, 32(2): 155-162.
- XU Zan, YU Xuegang, SHAN Yan, et al. One-pot synthesis of phosphorus doped G-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(2): 155-162.
- [19] WANG Na, MA Wenjie, REN Ziqiu, et al. Prussian blue analogues derived porous nitrogen-doped carbon microspheres as high-performance metal-free peroxymonosulfate activators for non-radical-dominated degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 884-895.
- [20] HUO Xiaowei, ZHOU Peng, ZHANG Jing, et al. N, S-doped porous carbons for persulfate activation to remove tetracycline: Non-radical mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122055.
- [21] SUN Hongqi, KWAN C, SUVOROVA A, et al. Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155: 134-141.
- [22] 李玲. 纳米铁基材料的制备及其催化降解有害污染物机理的研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2018.
- LI Ling. Preparation of nanosized iron-based materials and their catalytic degradation performance of harmful pollutants [D]. Guangdong: South China University of Technology, 2018.
- [23] 王莹, 魏成耀, 黄天寅, 等. 氮掺杂碳纳米管活化过一硫酸盐降解酸性橙AO7 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(7): 2583-2590.
- WANG Ying, WEI Chengyao, HUANG Tianyin, et al. Activation of peroxymonosulfate by nitrogen-doped carbon nanotubes to decolorize acid orange 7 [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(7): 2583-2590.
- [24] FOROUZESH M, EBADI A, AGHAEINEJAD-MEYBODI A. Degradation of metronidazole antibiotic in aqueous medium using activated carbon as a persulfate activator [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 145-151.
- [25] YANG Shiyong, XIAO Tuo, ZHANG Jun, et al. Activated carbon fiber as heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of acid orange 7 in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 143: 19-26.

[作者简介] 付朝庭(1995—), 硕士研究生。E-mail: chaotingfu123@163.com。通讯作者: 邢波, 博士。E-mail: xingbo0216@163.com。

[收稿日期] 2021-12-22(修改稿)