

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.12.003

多掺杂生物炭活化过一硫酸盐降解酸性橙 G

刁海东, 崔康平, 刘彤, 许向阳, 李辰轩

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以酵母细胞为模板,通过一锅法成功制备多杂原子(氮、磷、硫)掺杂的多孔碳微球(multi-heteroatoms (nitrogen, phosphorus, and sulfur) doped porous carbon microspheres, MHPCS),并将其用于活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)降解酸性橙 G(orange G, OG)。实验结果表明, MHPCS₈₀₀(在 800 °C 下热解)+PMS 体系在 30 min 内对 OG 的去除率可以达到 100%。猝灭实验、电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)实验、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和电化学表征结果表明: MHPCS₈₀₀+PMS 体系中的主要活性物质是表面络合物;实际废水中常见的阴离子 SO₄²⁻(浓度为 78 mmol/L)对 MHPCS₈₀₀+PMS 体系去除 OG 几乎没有影响,而相同浓度的 Cl⁻和 HCO₃⁻却有促进作用,5 min 内 OG 被完全去除。该材料可通过简单的热处理(350 °C、2 h)循环使用,具有一定的应用潜力。研究结果可为设计合成多杂原子掺杂碳催化剂及其污水处理应用提供理论指导和技术支持。

关键词:酵母细胞;生物炭;多杂原子;过一硫酸盐(PMS);表面络合物

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2023)12-1602-08

Activation of peroxymonosulfate by multi-heteroatoms doped biochar for degradation of acid orange G

DIAO Haidong, CUI Kangping, LIU Tong, XU Xiangyang, LI Chenxuan

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, multi-heteroatoms (nitrogen, phosphorus, and sulfur) doped porous carbon microspheres (MHPCS) were successfully prepared via one-pot strategy using yeast cells as a template, and they were used to activate peroxymonosulfate (PMS) to degrade orange G (OG). The experimental results show that the MHPCS₈₀₀ (pyrolysis at 800 °C) + PMS system can achieve 100% OG removal within 30 min. The results of quenching experiments, electron spin resonance (ESR), electrochemical characterization and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed that the main active species in the MHPCS₈₀₀ + PMS system were surface reactive complexes. The common SO₄²⁻ (78 mmol/L) in wastewater had little effect on the catalytic activity of MHPCS₈₀₀ + PMS system, while the same concentration of Cl⁻ and HCO₃⁻ promoted the degradation of OG, which was completely degraded within 5 min. The material can be recycled through a simple thermal recovery (350 °C, 2 h), which has a certain potential for environmental applications. This study is expected to provide theoretical guidance and technical support for the design and synthesis of multi-heteroatoms doped carbon catalysts and their application in wastewater treatment.

Key words: yeast cells; biochar; multi-heteroatoms; peroxymonosulfate (PMS); surface reactive complex

收稿日期: 2022-03-28; 修回日期: 2022-06-13

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC0408500); 安徽省科技重大专项资助项目(201903a07020009)

作者简介: 刁海东(1996—), 男, 安徽马鞍山人, 合肥工业大学硕士生;

崔康平(1969—), 男, 安徽合肥人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师;

李辰轩(1993—), 男, 安徽阜阳人, 博士, 合肥工业大学讲师, 通信作者, E-mail: cxli@hfut.edu.cn.

近年来,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)的高级氧化技术因其氧化能力强和适用性广而受到广泛关注^[1]。 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可通过活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)或过二硫酸盐来产生;相对而言,具有不对称结构的 PMS 更容易被活化,因而受到越来越多研究人员的关注^[2]。传统的 PMS 活化方法主要包括热活化、紫外线照射活化、超声波活化及过渡金属活化等^[3-6],其中过渡金属活化法虽然操作简单、经济性好,但是存在金属浸出和产生大量金属铁泥等问题,其实际应用受到很大限制。碳材料具有绿色、廉价的特点,但由于原始碳材料具有惰性碳网结构,其催化性能往往不理想,需要通过化学修饰,如杂原子(N、P、S 或 B)掺杂,打破其惰性碳网结构,进而提升 PMS 活化性能和增强污染物的降解^[7]。文献^[8]证明 N 掺杂石墨烯可以活化 PMS,并在 240 min 内实现 91.7%的磺胺甲恶唑降解;文献^[9]发现 S 掺杂活性炭/PMS 体系可以有效去除各种有机污染物;文献^[10]提出一种新型 P 掺杂碳纤维,其对 PMS 活化表现出卓越的催化性能。然而,受到杂原子类型的限制,单杂原子掺杂碳材料的催化性能难以继续提升。

与单杂原子掺杂相比,多杂原子掺杂可以带来更大的碳原子不对称电荷和自旋密度,并产生更多的活性位点^[11-13],从而提高碳材料的催化性能。文献^[14]使用 ZIF-8 和植酸作为前体,合成 N、P 共掺杂多孔碳材料用于活化 PMS,发现 NPC/PMS 体系降解苯酚的效率达到 98%,是 N 掺杂多孔碳效率的 6.3 倍;文献^[15]利用 ZIF-67 和聚环三磷腈-4,4'-磺酰基二苯酚聚合物为前体,在 700 °C 下热解得到的 N、P、S 三掺杂碳催化剂表现出优异的活化 PMS 性能,该体系对双酚 A 的去除率达到 90.1%。值得注意的是,尽管多杂原子掺杂碳催化剂具有较高的催化性能,但其制备过程往往涉及外源掺杂剂和较复杂的步骤。因此,需要开发一种环保、廉价、简单的多杂原子掺杂碳质材料的合成路线。

本文以酵母细胞作为前驱体,在不添加任何掺杂剂条件下,通过一锅法制备多杂原子(氮、磷、硫)掺杂多孔碳微球(multi-heteroatoms (nitrogen, phosphorus, and sulfur) doped porous carbon microspheres, MHPCS),通过活化 PMS 去除典型的偶氮染料酸性橙 G (orange G, OG) 评估 MHPCS 的催化性能;系统考察溶液初始 pH 值、催化剂用量、PMS 质量浓度、废水中常见的阴

离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和不同水体对体系催化性能的影响;通过淬灭实验、电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)实验、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和电化学表征探索体系中的活性物种。

1 实验材料与方法

1.1 材料准备

高活性干酵母粉购自安琪酵母股份有限公司;OG、碳酸氢钠($\geq 99.8\%$)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP, $\geq 98\%$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, $\geq 98\%$)、糠醇(FFA, $\geq 98\%$)、戊二醛($\geq 50\%$)购自上海易恩化学技术有限公司;PMS($\geq 47\%$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙酮($\geq 99.5\%$)、氯化钠($\geq 99.5\%$)、硫酸钠($\geq 99\%$)、氢氧化钠($\geq 96\%$)、硫酸($\geq 95\%$)购自国药集团化学试剂有限公司;二甲基亚砜(DMSO)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇(MeOH)购自上海星可高纯溶剂有限公司。实验所用水均为去离子水(电阻率 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 催化剂合成

1) 2.5 g 酵母用 5 mL 丙酮漂洗 2 次,然后溶于 50 mL 去离子水,超声 30 min 形成淡黄色悬浮液。

2) 在悬浮液中加入 5 mL 去离子水和 5 mL 戊二醛,并磁力搅拌 30 min,然后将溶液转移至 100 mL 反应釜中,在 180 °C 反应 24 h 后冷却至室温。

3) 所得产物先真空过滤,并用去离子水清洗数次,然后在 80 °C 烘箱中烘干 12 h。

4) 烘干后的棕色粉末首先放到马弗炉中,在 300 °C 下煅烧 6 h (预先氧化),再将所得黑色粉末置于刚玉方舟中,在管式炉氮气的保护下以 5 °C/min 分别升温至 600、700、800 °C 并各保温 5 h,所得产物分别标记为 MHPCS₆₀₀、MHPCS₇₀₀、MHPCS₈₀₀。

1.3 催化性能测试

1) 降解实验。降解实验在 50 mL 锥形瓶中进行,反应温度为室温,未调节初始溶液 pH 值。首先将 40 mg 催化剂加入 40 mL OG 溶液(50 $\mu\text{mol/L}$)中,磁力搅拌数秒使其分散,然后加入 48 mg PMS 启动反应。每隔一段时间取出 0.9 mL 溶液,通过 0.45 μm 滤头过滤后装入有 0.1 mL 甲醇的离心管中。利用 754 型紫外-可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)在波长

476 nm 处测定 OG 浓度。

OG 去除率计算公式为:

$$T = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: T 为 OG 去除率; c_0 为 OG 的初始浓度; c_t 为 OG 在某个时刻的浓度。

反应过程准一级动力学常数计算公式为:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (2)$$

其中: k_{obs} 为准一级动力学常数; t 为反应时间。

2) 反应参数影响实验。在研究 MHPCS₈₀₀+PMS 体系去除 OG 的影响因素时,除影响因素外,其他条件都不变。在 pH 值的影响实验中,用 0.1 mol/L H₂SO₄ 或 NaOH 调整 OG 溶液的初始 pH 值。

3) 可循环实验。每次循环后收集的 MH-PCS₈₀₀ 先用去离子水洗涤数次,然后在 60 °C 下烘干用于重复性实验。经过 3 个循环后,采用热处理(350 °C、2 h)恢复 MHPCS₈₀₀ 的催化性能。

对照实验条件如下:PMS 质量浓度为 1.2 g/L, MHPCS₈₀₀ 用量为 1.0 g/L,未调节溶液初始 pH 值。

每组实验进行 2 次,结果用(平均值±误差)表示。

1.4 分析方法

采用 Gemini 500 场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)(卡尔蔡司(上海)管理有限公司)和 JEM-2100F 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(日本电子株式会社)获取催化剂形貌结构。利用 FESEM 配备的能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)来确认是否获得 N、P、S 掺杂催化剂。催化剂表面官能团用 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛

默飞世尔科技公司)测定,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。利用 JES-FA200 电子自旋共振波谱仪(日本电子株式会社),分别以 TEMP、DMPO 为自由基捕获剂,捕获体系中的活性物质。

线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)实验在 CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行。首先将 Nafion 溶液(质量分数为 5.0%, 0.2 mL)、20 mg 催化剂与 2 mL 乙醇混合,超声 1 h 形成悬浮液;然后将 5 μL 悬浮液滴在玻碳电极表面,自然干燥;Ag/AgCl 电极和 Pt 电极分别作为参比电极和对电极;最后在 50 mmol/L Na₂SO₄ 溶液中进行实验,扫描速率为 50 mV/s,扫描范围为 0~1.5 V。

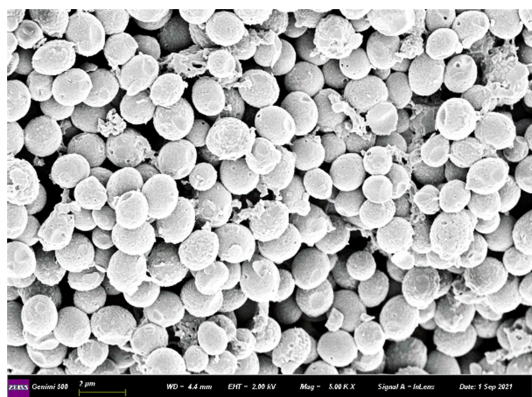
2 实验结果与讨论

2.1 MHPCS₈₀₀ 表征

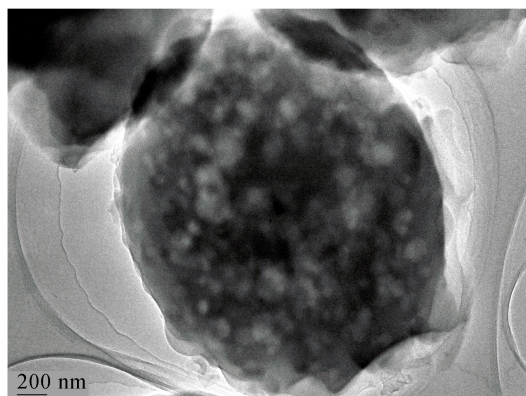
MHPCS₈₀₀ 的 FESEM、TEM 图像及 EDS 能谱分析图像如图 1 所示。

从图 1a 可以看出, MHPCS₈₀₀ 很好地保持了酵母细胞的椭圆形状。这主要归因于在空气中预先氧化(300 °C、6 h)这一步,在此过程中,酵母细胞中的组分在氧气的辅助下会发生交联反应^[16],继而固定和保留其椭圆形状。从图 1b 可以看出: MHPCS₈₀₀ 呈椭球状形貌,与 FESEM 结果一致; MHPCS₈₀₀ 具有多孔结构。多孔结构的形成是由于酵母细胞中一些无定形成分在碳化过程中分解成单糖以及细胞壁中的多糖发生水解^[17]。

从图 1c 可以看出, N、P 和 S 元素均匀分布在 MHPCS₈₀₀ 表面,表明酵母细胞中丰富的 N、P、S 元素在高温煅烧中被同时掺杂到碳结构中。与需要外源掺杂剂的传统掺杂策略相比,一步热解可实现多元素原位掺杂,具有绿色、简单、经济、分布均匀等优点。



(a) FESEM 图像



(b) TEM 图像

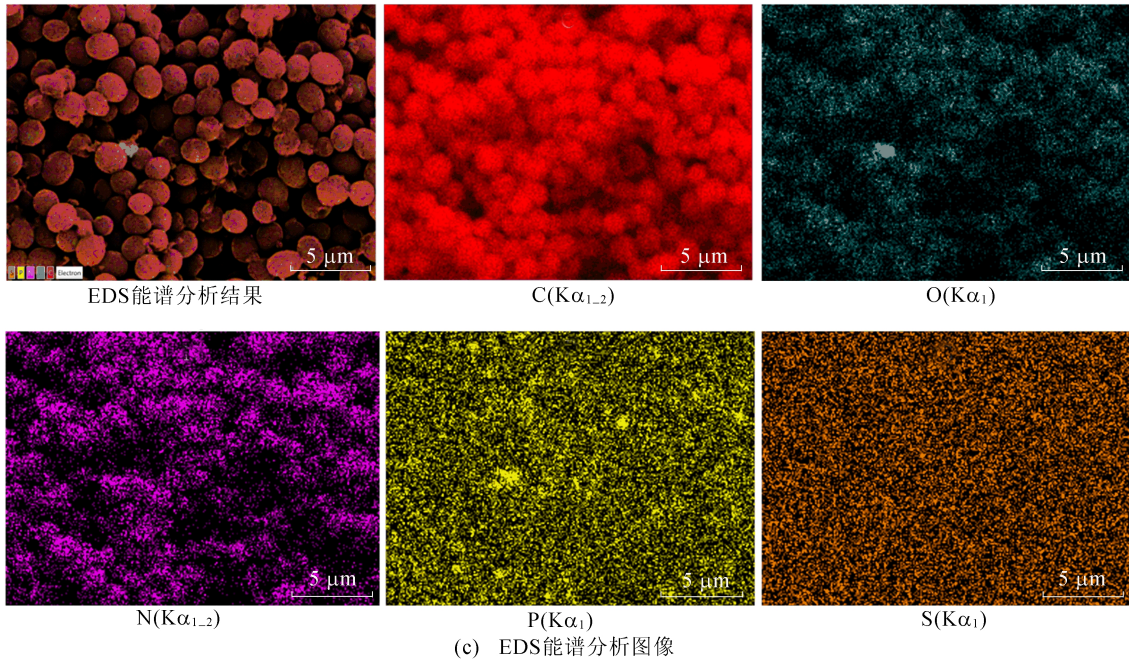


图 1 MHPCS₈₀₀的 FESEM、TEM 图像及 EDS 能谱分析图像

2.2 MHPCS 活化性能评价

本文通过活化 PMS 降解 OG 来评价 MH-PCS 的催化性能。在 MHPCS 用量为 1.0 g/L、OG 初始浓度为 50 μmol/L、未调节溶液初始 pH 值及 PMS 质量浓度为 1.2 g/L 的条件下,5 种体系中的 OG 降解效果如图 2 所示。

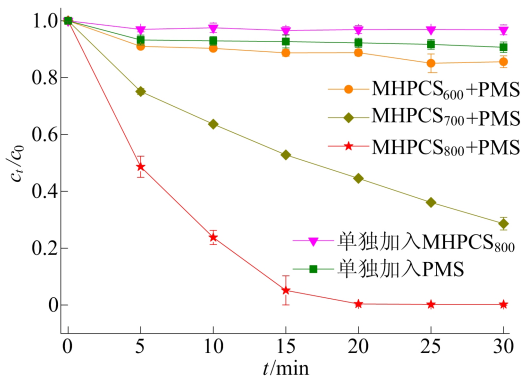


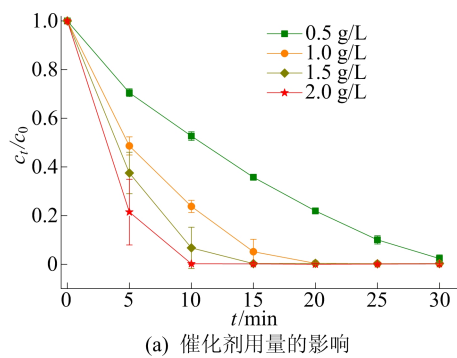
图 2 不同体系中 OG 的降解效果

单独加入 PMS 和 MHPCS₈₀₀ 对 OG 的去除率分别只有 9.3%、3.2%,说明 PMS 氧化和 MH-PCS₈₀₀ 吸附对 OG 去除的贡献有限。然而,在 MH-PCS₈₀₀+PMS 体系中,OG 可以在 30 min 内被完全降解,其准一级动力学常数($k_{obs}=0.17 \text{ min}^{-1}$)分别比 MHPCS₇₀₀ ($k_{obs}=0.04 \text{ min}^{-1}$)、MHPCS₆₀₀ ($k_{obs}=0.01 \text{ min}^{-1}$)高 4.25 倍、17.00 倍。催化性能与比表面积密切相关,通过计算比表面积归一化的降解速率发现,比表面积并不是决定 MHPCS₈₀₀ 优异催

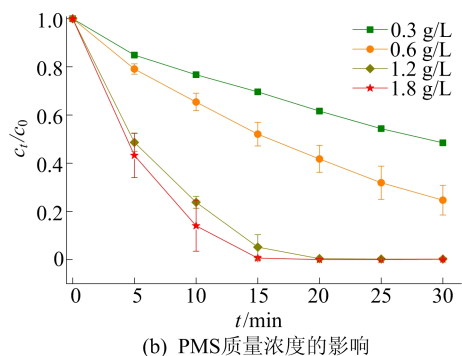
化性能的关键性因素,可以排除比表面积对反应的影响。因此,选择 MHPCS₈₀₀ 来研究一些关键反应参数对 OG 降解的影响。

2.3 反应参数对 OG 降解的影响

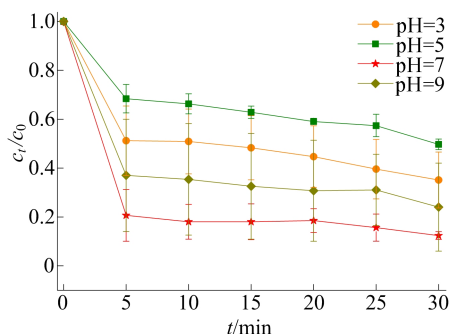
3 个反应参数对 OG 降解效果的影响如图 3 所示。在保持 PMS 质量浓度为 1.2 g/L、未调节溶液初始 pH 值情况下,考察 MHPCS₈₀₀ 用量对 OG 去除效果的影响。



(a) 催化剂用量的影响



(b) PMS 质量浓度的影响



(c) 溶液初始pH值的影响

图 3 3个反应参数对OG降解效果的影响

由图 3a 可知, MHPCS_{800} 用量与 OG 去除效果呈正相关。当催化剂用量为 0.5 g/L 时, OG 在 30 min 的去除率为 97.6%; 当催化剂用量由 1.0 g/L 增加到 1.5 g/L 时, OG 可以在 15 min 内被 100% 去除; 然而当催化剂用量进一步增加到 2.0 g/L 时, OG 去除效果提高幅度与 1.5 g/L 时相比仅略微增加。这表明催化剂用量的增加会提供更多的活性位点, 但随着催化剂用量持续增加, 其逐渐成为反应限制步骤, 因而提升缓慢。因此, 选择一个合适的催化剂用量至关重要。

PMS 质量浓度也会直接影响有机污染物的去除, 在 MHPCS_{800} 用量为 1.0 g/L、未调节溶液初始 pH 值情况下, 考察 PMS 质量浓度对 OG 去除效果的影响。由图 3b 可知, 提高 PMS 质量浓度可以显著增强 OG 的去除效果。当 PMS 质量浓度为 0.3 g/L 时, OG 在 30 min 内的去除率仅为 51.5%; 当 PMS 质量浓度为 0.6 g/L 时, 去除率提高到 75.3%; 当 PMS 质量浓度为 1.8 g/L 时, OG 的去除效果提高幅度与 1.2 g/L 时相比仅略微增加。文献[15, 18]研究发现, PMS 在高质量浓度下可能发生自猝灭现象, 但在本研究中未发现此现象, 这可能与反应途径有关。

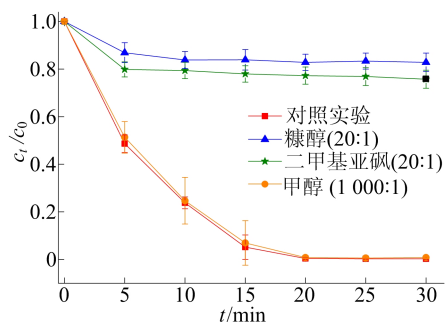
在 PMS 质量浓度为 1.2 g/L、 MHPCS_{800} 用量为 1.0 g/L 的情况下, 考察溶液初始 pH 值对去除 OG 的影响。

由图 3c 可知, 在 $\text{MHPCS}_{800} + \text{PMS}$ 体系中, 溶液初始 pH 值对去除 OG 的影响很大。在中性条件下, $\text{MHPCS}_{800} + \text{PMS}$ 体系对 OG 的降解效果最好; 但当溶液变成酸性或碱性, OG 降解效果显著变差。当溶液为酸性时, H^+ 与 HSO_5^- 中 O—O 基团之间的 H 键形成作用会更强烈, 这使得 HSO_5^- 带正电, 阻碍了催化剂与 PMS 分子之间的相互作用^[19]。而当溶液 pH=9 时, HSO_5^- 会变得不稳定, 约有 1/2 的 HSO_5^- 会分解成

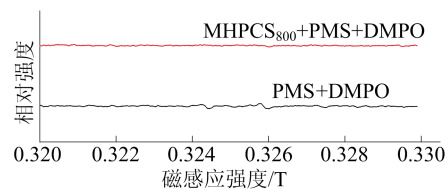
SO_5^{2-} , 其氧化还原电位 (1.22 V) 低于 HSO_5^- (1.75 V), 因此体系降解 OG 的效果会受到影响。

2.4 活性物种的鉴定

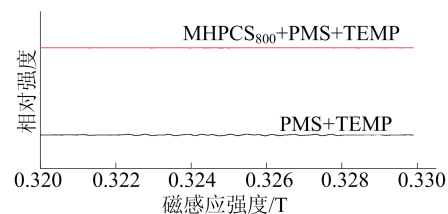
本文通过猝灭实验、ESR 实验及预混合实验来鉴定 $\text{MHPCS}_{800} + \text{PMS}$ 体系中参与 OG 降解的反应活性物种, 结果如图 4 所示。



(a) 不同猝灭剂对降解OG的影响



(b) 以DMPO为捕获剂的ESR谱图



(c) 以TEMP为捕获剂的ESR谱图

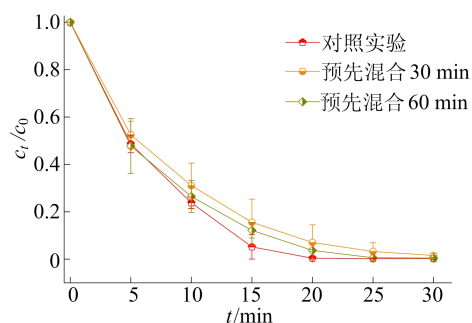
(d) MHPCS_{800} 与PMS预混合对OG降解效果的影响

图 4 猝灭实验、ESR 实验及预混合实验结果

首先进行猝灭实验。由于甲醇 (MeOH) 与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 反应速率快, 可选 MeOH 作为自由基猝灭剂^[20]。由图 4a 可知, 在溶液中加入 MeOH ($c_{\text{MeOH}} : c_{\text{PMS}} = 1000 : 1$) 对 OG 降解的影响不显著, 这说明 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 不是体系中的主要活性物种。同时从图 4b 可以看出, ESR 实验也没有检测到相应的 DMPO-OH 或 DMPO-

SO₄ 信号。糠醇(FFA)是一种典型的¹O₂ 猝灭剂^[21]。在 FFA(*c*_{FFA} : *c*_{PMS} = 20 : 1)加入 MH-PCS₈₀₀+PMS 体系后,发现 FFA 对 OG 降解有显著的抑制作用,表明¹O₂ 是体系主要活性氧(reactive oxygen species, ROS)。

然而,由图 4c 可知,ESR 实验未检测到 TEMP-¹O₂ 特征峰信号,这与猝灭实验结果不一致,可能是在 MHPCS₈₀₀+PMS 体系中,FFA 会与 PMS 直接反应和消耗 PMS-MHPCS₈₀₀ 物种从而抑制 OG 的去除^[22-23]。因此,为了进一步判断体系中是否产生了¹O₂,本文进行一个简单预混合实验。

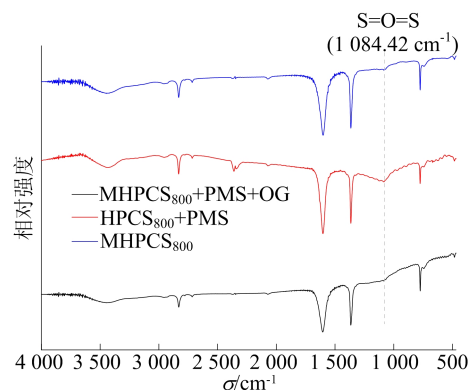
一般地,有机污染物可通过以 ROS 为主的氧化途径去除,然而这些 ROS 半衰期很短,PMS 会被持续消耗,因此将催化剂与 PMS 预先混合反应将会对体系去除 OG 的效果产生很大影响^[24-25];相反地,如果该体系基于非传统 ROS 途径,那么 OG 的去除效果几乎不会受到影响。由图 4d 可知,在预先混合 PMS 与 MHPCS₈₀₀ 30、60 min 后加入 OG,对 OG 去除效果的影响可以忽略不计。这些结果表明,MHPCS₈₀₀+PMS 体系中不涉及自由基和¹O₂ 等活性物质。

文献[26]发现,碳纳米管-过硫酸盐反应体系中的亚稳态络合物对于苯酚降解具有关键作用。因此,本研究选用二甲基亚砷(DMSO)来猝灭表面络合物^[27],验证 MHPCS₈₀₀+PMS 体系是否也是类似氧化途径。图 4a 结果表明,DMSO 的引入显著抑制 OG 的降解,说明表面络合物对 OG 的降解作出显著贡献。

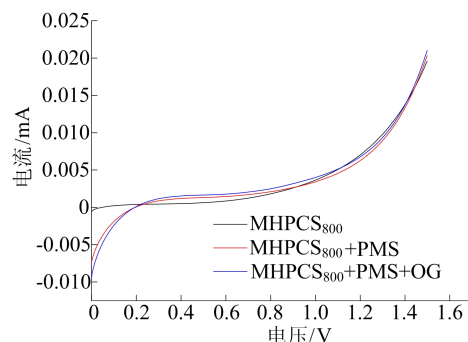
为进一步证实表面络合物的生成,本文进行 FTIR 光谱表征和 LSV 实验,结果如图 5 所示。

由图 5a 可知:当 MHPCS₈₀₀ 与 PMS 混合后,在 1 084.42 cm⁻¹ 处形成新的 S=O=S 峰,该特征峰表明 PMS 与 MHPCS₈₀₀ 相结合形成一种亚稳态络合物^[28];加入 OG 后,该峰消失,表明催化剂表面形成的 PMS-MHPCS₈₀₀ 亚稳态络合物是去除 OG 的主要活性物种。此外,在这种非自由基途径中,由于固有氧化还原电位的差异,电子会通过 MHPCS₈₀₀ 的导电性表面从 OG 转移到这种表面亚稳态络合物^[29-30]。

由图 5b 可知:在 PMS 加入后,玻碳电极上的电流有明显增加,说明 PMS 与 MHPCS₈₀₀ 相互作用形成亚稳态络合物;加入 OG 又引起电流增加,表明 OG 与表面活化的 PMS 之间有电子转移过程^[7,26,29]。



(a) 不同体系下FTIR谱图



(b) 不同体系下LSV曲线

图 5 FTIR 谱图和 LSV 实验结果

2.5 催化剂的实际应用及循环使用效果

在实际应用中,水体中的无机阴离子会对基于自由基的高级氧化技术产生强烈干扰,而对以非自由基为主导的氧化途径没有明显影响。实际废水中常见的阴离子 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 对 MHPCS₈₀₀+PMS 体系降解 OG 的影响曲线如图 6 所示。

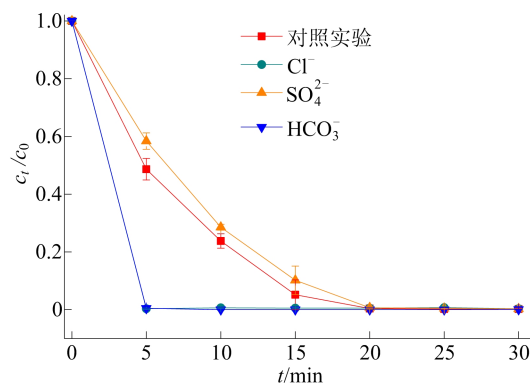


图 6 常见阴离子对 OG 降解的影响

由图 6 可知:当 SO₄²⁻ 浓度为 78 mmol/L 时,OG 的去除效果几乎未受到影响;而相同浓度的 Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 却对 OG 的去除起促进作用,5 min 内 OG 被完全降解。

MHPCS₈₀₀ + PMS 体系在自来水、去离子水和池塘水 3 种水体中对 OG 的去除效果对比如图 7 所示。从图 7 可以看出,在自来水和池塘水中,体系去除率分别下降到 88%、71%。在池塘水中,体系的 OG 去除率最低,这可能是由于池塘水中的天然有机物不仅与 OG 竞争 PMS,而且覆盖了催化剂表面的活性位点^[31]。

循环实验进行 3 次,以评估 MHPCS₈₀₀ 去除 OG 的可重用性和稳定性,结果如图 8 所示。

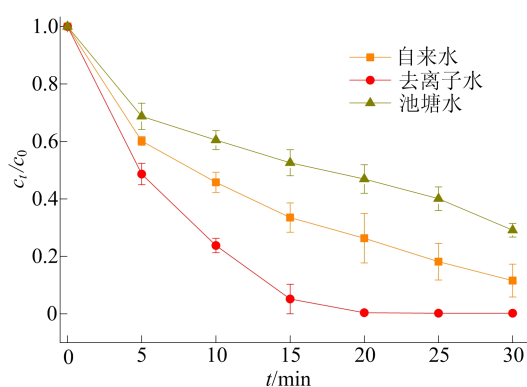


图 7 不同水体对 OG 降解的影响

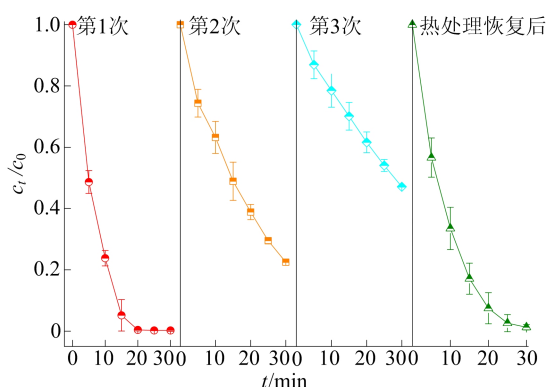


图 8 MHPCS₈₀₀ 降解 OG 的循环使用性能

由图 8 可知,第 3 次循环后, MHPCS₈₀₀ + PMS 体系对 OG 的去除率只有 55.4%。MHPCS₈₀₀ 催化性能的下降可能是由于降解产物中间体的覆盖,阻碍 PMS 与活性位点的相互作用,改变了催化剂的表面化学特性和电子导电性^[29]。经过 350 °C、2 h 的热处理后, MHPCS₈₀₀ 催化性能得到很好的恢复, OG 去除率恢复到 98.7%。

3 结 论

本文以酵母细胞作为碳源和杂原子来源,通过一锅法制备 N、P、S 掺杂多孔碳微球,通过活化 PMS 降解 OG 评估制备的 MHPCS 催化剂活化性能。结果表明,在 MHPCS₈₀₀ 用量为 1.0 g/L、

OG 初始浓度为 50 μmol/L、未调节溶液初始 pH 值及 PMS 质量浓度为 1.2 g/L 的条件下,反应 30 min 后 OG 去除率可达到 100%。通过考察催化剂用量、PMS 质量浓度和溶液初始 pH 值对体系去除 OG 的影响,发现 MHPCS₈₀₀ + PMS 体系对 OG 的去除效果随着 PMS 质量浓度和催化剂用量增加而增强,溶液初始 pH 值对体系去除 OG 效果影响很大。淬灭实验、ESR 实验、预混合实验、FTIR 谱图和 LSV 实验结果表明,表面络合物是 MHPCS₈₀₀ + PMS 体系中的主要活性物质,而不是基于传统 ROS。基于这种非自由基途径, MHPCS₈₀₀ + PMS 体系对实际废水中的一些常见阴离子如 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 表现出抵抗性,但自然水体中的天然有机物会对体系有一定的影响。

[参 考 文 献]

- [1] 王诗生,赵大唯,章慧娟,等. 磁性氮掺杂碳材料活化过硫酸盐降解酸性橙 7 [J]. 环境科学学报, 2022, 42(5): 237-246.
- [2] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169-201.
- [3] HU C Y, HOU Y Z, LIN Y L, et al. Investigation of iohexol degradation kinetics by using heat-activated persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122403.
- [4] MAHDIAHMED M, CHIRON S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 265: 41-46.
- [5] CAI C, ZHANG H, ZHONG X, et al. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 283: 70-79.
- [6] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 41-62.
- [7] WANG H Z, GUO W Q, LIU B H, et al. Edge-nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: an electron transfer mechanism [J]. Water Research, 2019, 160: 405-414.
- [8] WANG S Z, XU L J, WANG J L. Nitrogen-doped graphene as peroxymonosulfate activator and electron transfer mediator for the enhanced degradation of sulfamethoxazole [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122041.
- [9] HUANG M, WANG X L, LIU C, et al. Facile ball milling preparation of sulfur-doped carbon as peroxymonosulfate

- activator for efficient removal of organic pollutants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6):106536.
- [10] LIU X D, RAO L J, YAO Y Y, et al. Phosphorus-doped carbon fibers as an efficient metal-free bifunctional catalyst for removing sulfamethoxazole and chromium (VI) [J]. *Chemosphere*, 2020, 246:125783.
- [11] WANG W X, WANG X X, XING J L, et al. Multi-heteroatom doped graphene-like carbon nanospheres with 3D inverse opal structure; a promising bisphenol-A remediation material[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(3): 809-819.
- [12] WANG X W, YANG C, LI J, et al. Insights of heteroatoms doping-enhanced bifunctionalities on carbon based energy storage and conversion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(11):2009109.
- [13] LI X T, XU Y S, LI Y, et al. Increasing the heteroatoms doping percentages of graphene by porous engineering for enhanced electrocatalytic activities[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577:101-108.
- [14] LI X J, YE L M, YE Z Y, et al. N, P co-doped core/shell porous carbon as a highly efficient peroxymonosulfate activator for phenol degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276:119286.
- [15] MA W J, WANG N, TONG T Z, et al. Nitrogen, phosphorus, and sulfur tri-doped hollow carbon shells derived from ZIF-67@poly (cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) as a robust catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of bisphenol A[J]. *Carbon*, 2018, 137:291-303.
- [16] WANG Y, LIU Z M, HAN B X, et al. Carbon microspheres with supported silver nanoparticles prepared from pollen grains[J]. *Langmuir*, 2005, 21(23):10846-10849.
- [17] DU W, WANG X N, ZHAN J, et al. Biological cell template synthesis of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres/MnO₂ composites for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 907-915.
- [18] 王小波,唐鹏,丁聪,等.氮掺杂石墨烯高效移除水中4-氯苯酚[J]. *环境化学*, 2017, 36(12):2641-2649.
- [19] ZHANG T, ZHU H B, CROUE J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe₂O₄ spinel in water; efficiency, stability, and mechanism[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(6):2784-2791.
- [20] 刘娜,张朋朋,丁隆真,等.氮掺杂碳材料活化过硫酸盐降解4-氯苯酚[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2020, 50(4):1173-1181.
- [21] YUN E T, LEE J H, KIM J, et al. Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: singlet oxygenation versus mediated electron transfer[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(12):7032-7042.
- [22] GUAN C T, JIANG J, PANG S Y, et al. Oxidation kinetics of bromophenols by nonradical activation of peroxydisulfate in the presence of carbon nanotube and formation of brominated polymeric products[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(18):10718-10728.
- [23] REN W, XIONG L L, YUAN X H, et al. Activation of peroxydisulfate on carbon nanotubes; electron-transfer mechanism[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(24):14595-14603.
- [24] YU J F, TANG L, PANG Y, et al. Hierarchical porous biochar from shrimp shell for persulfate activation; a two-electron transfer path and key impact factors[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260:118160.
- [25] LUO R, LI M Q, WANG C H, et al. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition[J]. *Water Research*, 2019, 148:416-424.
- [26] LEE H, LEE H J, JEONG J, et al. Activation of persulfates by carbon nanotubes; oxidation of organic compounds by nonradical mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266:28-33.
- [27] ZHONG Q F, LIN Q T, HE W J, et al. Study on the non-radical pathways of nitrogen-doped biochar activating persulfate for tetracycline degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276:119354.
- [28] DING D H, ZHOU L, KANG F X, et al. Synergistic adsorption and oxidation of ciprofloxacin by biochar derived from metal-enriched phytoremediation plants; experimental and computational insights[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12:53788-53798.
- [29] ZHU S S, HUANG X C, MA F, et al. Catalytic removal of aqueous contaminants on N-doped graphitic biochars; inherent roles of adsorption and nonradical mechanisms[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(15): 8649-8658.
- [30] REN W, XIONG L L, NIE G, et al. Insights into the electron-transfer regime of peroxydisulfate activation on carbon nanotubes; the role of oxygen functional groups[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(2): 1267-1275.
- [31] DUAN X G, AO Z M, ZHOU L, et al. Occurrence of radical and nonradical pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 188:98-105.

(责任编辑 张淑艳)