

铜氮共掺杂生物炭活化过一硫酸盐降解 盐酸四环素的研究

周凌风^{1,2}, 李 腾², 张 娱^{1,*}, 刘智峰^{2,*}

(1. 陕西中医药大学陕西中药资源产业化省部共建协同创新中心, 陕西 咸阳 712046;

2. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 随着工业化和科技的快速发展, 抗生素废水污染已成为人类面临的重大的环境问题。本研究针对原始生物炭(BC)材料因缺乏金属活性位点和固有理化特性限制, 而难以应对复杂抗生素废水处理的挑战, 采用两步煅烧法制备了氯化铵(NH₄Cl)改性的铜氮共掺杂生物炭(Cu-N₅), 并将其用于活化过一硫酸盐(PMS)以降解水体中的盐酸四环素(TCH)。实验结果表明, 在相同条件下, Cu-N₅表现出优异的降解性能, 60 min内对TCH的去除率可达78.95%, 相较于原始BC提高了29.09%。一阶反应动力学常数计算显示, Cu-N₅的反应速率最快($k_{obs}=0.02588\text{ min}^{-1}$)。通过对反应参数的优化, 在[TCH]=10 mg/L条件下, 最具经济性的实验条件为[Cu-N₅]=0.2 g/L, [PMS]=1 mmol/L, pH=7。影响因素实验表明, Cu-N₅/PMS体系具有良好的抗干扰能力和实际应用潜力, 在多种阴离子和腐殖酸共存条件下仍能保持较高的降解活性。此外, Cu-N₅对常见污染物, 如罗丹明B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、环丙沙星(CIP)和土霉素(OTC)也表现出良好的去除效果, 表明其具有较广的适用性。机理分析揭示, 在Cu-N₅/PMS/TCH体系中, 自由基途径几乎未参与反应, 而非自由基途径(如单线态氧¹O₂和高价金属物种)是TCH降解的主要机制。

关键词: 抗生素废水; 氯化铵改性; 铜氮共掺杂生物炭; 过一硫酸盐活化; 盐酸四环素; 非自由基途径

中图分类号: X703; X505 文献标识码: A

Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Peroxymonosulfate Activation Using Cu/N Co-doped Biochar

ZHOU Linfeng^{1,2}, LI Teng², ZHANG Yu^{1,*}, LIU Zhifeng^{2,*}

(1. Co-construction Collaborative Innovation Center for Chineses Medicine Resources Industrialization by Shaanxi & Education Ministry, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xiayang 712046, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: With the rapid development of industrialization and technology, antibiotic wastewater pollution has become a serious environmental problem facing human beings. Conventional physical and biological techniques are often ineffective in removing antibiotic residues from water. Sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) are considered among the most promising methods for antibiotic removal in practical applications due to their strong degradation performance and fast reaction

收稿日期: 2024-12-24

修回日期: 2025-01-13

接受日期: 2025-02-15

DOI: 10.20078/j.eep.20250302

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51979103); 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ10011, 2022JJ40077); 陕西中医药大学秦药特色资源研究开发重点实验室开发课题资助项目(KF202334); 陕西省教育厅重点科学研究计划资助项目(23JY026)

第一作者: 周凌风(1998—), 男, 贵州遵义人, 硕士研究生, 主要研究方向为过一硫酸盐高级氧化技术去除抗生素废水。

E-mail: lingfengzhou@hnu.edu.cn

李 腾(1998—), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要研究方向为高级氧化去除有机污染物。E-mail: 136479714@qq.com

通讯作者: 张 娱(1984—), 女, 湖南岳阳人, 讲师, 主要研究方向为中药废物资源化。E-mail: zhangyu19432@163.com

刘智峰(1983—), 男, 湖南邵阳人, 教授, 主要研究方向为有机固体废物处理与资源化、水污染控制、污染土壤/湿地修复。

E-mail: zhifengliu@hnu.edu.cn

rates. In this study, the NH_4Cl -modified Cu/N co-doped biochar (Cu-N_5) was prepared via a two-step calcination process and used to activate peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of tetracycline hydrochloride (TCH) in water. This modification was designed to overcome the limitations of pristine biochar (BC), which lacks metal active sites and has inherent physicochemical properties that are insufficient for handling increasingly complex antibiotic wastewater. Compared with BC, Cu-N_p , and Cu-N_4 , Cu-N_5 exhibited the best defect structure and morphology characteristics. The high-temperature modification using NH_4Cl facilitated more effective Cu and N doping onto the biochar surface, providing a greater abundance of active sites and N-containing functional groups. Degradation experiments demonstrated that Cu-N_5 exhibited superior PMS activation efficiency compared with BC, Cu-N_p and Cu-N_4 . After a 60-minute degradation experiment, the TCH degradation efficiency reached approximately 79%, representing a 29.09% increase compared to pristine BC, with minimal contribution from adsorption. In the analysis of influencing factors, the effect of acid washing was negligible, and the $\text{Cu-N}_5/\text{PMS}$ system functioned effectively within a broad pH range (3 to 9). Cu-N_5 also exhibited the fastest reaction rate ($k_{\text{obs}} = 0.02588 \text{ min}^{-1}$), as calculated using the first-order reaction kinetic constant. When $[\text{TCH}] = 10 \text{ mg/L}$, the most economical experimental conditions were determined to be $[\text{Cu-N}_5] = 0.2 \text{ g/L}$, $[\text{PMS}] = 1 \text{ mmol/L}$, and $\text{pH} = 7$. Further investigations confirmed that the $\text{Cu-N}_5/\text{PMS}$ system possessed good anti-interference capability and high practical applicability, maintaining high degradation activity even in the presence of various anions and humic acids. Moreover, Cu-N_5 demonstrated removal efficiency for other common pollutants, including Rhodamine B (RhB), Methylene Blue (MB), Ciprofloxacin (CIP), and Carbamazepine (CBZ), indicating its broad applicability. Radical quenching experiments revealed that the free radical pathway was nearly inactive in the $\text{Cu-N}_5/\text{PMS}/\text{TCH}$ system, while non-radical mechanisms, primarily singlet oxygen $^1\text{O}_2$ and high-valence Cu(III) species, dominated TCH degradation. This work provides valuable insights for the rational design of modified biochar and its application in PMS activation for antibiotic degradation.

Keywords: Antibiotic wastewater; NH_4Cl modification; Copper-nitrogen co-doped biochar; Peroxymonosulfate activation; Tetracycline hydrochloride; Non-radical pathway

0 引言

随着我国工业化水平和科技水平的不断提升,越来越多复杂结构的难分解有机物被不断合成,大量新兴有机污染物(如内分泌干扰物、抗生素、农药、染料、个人护用品等)排入水环境。即便是微量的新兴有机污染物也会对人类和其他生物有着直接和潜在的危害^[1-2]。其中,抗生素广泛应用于抑制和灭杀致病细菌,然而仅有一小部分抗生素被人体和动物代谢,大部分抗生素随着尿液和粪便进入水环境^[3-5]。此外,抗生素在环境中的累积还可能导致耐药菌和耐药基因的产生和传播^[6]。因此,开发高效、环境友好型的抗生素去除技术对于人类的可持续发展和生态系统的良好运行有着重要意义^[7-8]。

目前,国内外常见的去除水体中抗生素的方法包括吸附法、膜分离法、生物分解法及高级氧

化技术等。吸附法和膜分离法主要通过抗生素的物化性质进行富集和转移,抗生素本身的化学性质并没有改变,做不到真正的“去除”^[9-10]。生物分解法由于抗生素的抗菌性,去除效率和速率相对较低^[11-12]。因此,绿色高效的高级氧化技术(AOPs)成为了处理抗生素废水的研究热点。高级氧化技术通过催化氧化剂生成多种活性氧物种(ROS)(自由基: $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$; 非自由基: $^1\text{O}_2$, 高价金属氧化物)或以直接电子转移的方式攻击抗生素的化学键,将其从复杂的大分子有机物分解为易于降解的小分子有机物,毒性得到有效减弱,甚至可以进一步矿化为 CO_2 和 H_2O , 因此该技术具有显著的优势^[13-16]。其中,基于硫酸根自由基的高级氧化技术(SR-AOPs)通过激活过硫酸盐(过一硫酸盐: PMS, 过二硫酸盐: PDS, 统称 PS)在催化体系下生成强氧化性的活性物种降解抗生素,具有反应速率快、选择性较好、实用性强、实

验条件要求低等优点,受到了众多学者的关注^[17-19]。然而,SR-AOPs容易受到外界环境干扰(如pH和溶解有机物(DOM))导致氧化效率降低,因此在实际水处理中面临许多挑战。相比之下,非自由基氧化途径(例如¹O₂、高价金属等)已成为处理废水中持久性污染物的可行替代方案。这些途径有几个优点:通常具有较长的使用寿命,可增强活性氧(ROS)的有效性;对pH变化和竞争离子等环境因素表现出较强的抵抗力;可以选择性地氧化具有富电子结构的有机化合物。这些特性使得具有非自由基途径的催化剂特别适用于处理复杂的废水^[20]。此外,为了提高非自由基体系相应的矿化率,首先可以设计具有特定结构的催化剂,其次可以将其专门用于消除富电子有机污染物,最后可以探索非自由基与自由基(·OH, SO₄⁻)在去除有机污染物方面可能产生的协同效应^[21]。

仅通过PS作为氧化剂来降解抗生素往往达不到令人满意的效果,这时通过外界条件加速PS的分解成为了必要的手段^[22-23]。因此非均相催化剂就成为了驱动反应的“发动机”,能够显著增加PS对抗生素的降解速率和效率,实现反应动力学上的突破^[24-25]。

生物炭(BC)材料由于原料获取简单、成本低廉、绿色环保,被广泛应用于SR-AOPs^[26-27]。然而原始BC缺乏活性金属位点并受限于表面的形貌特征,无法满足复杂水环境中抗生素的高效去除,因此需要对其进行改性,从而增强其催化性能^[28]。在众多改性手段中,引入过渡金属元素(Fe、Cu、Co、Fe、Mn等)或非金属元素(N、S、B、P等)引起了研究者的兴趣^[29-30]。引入过渡金属元素能够有效增加表面活性位点,且能够影响活化反应途径;而非金属元素的掺杂能够改变活性位点的电子态或自旋态,改变生物炭材料的配位微环境,有效降低反应能垒而增强催化效率^[31-32]。

然而,以往的研究主要集中于金属(双金属)或非金属在生物炭上的掺杂,对金属和非金属共掺杂,并通过非自由基途径活化PMS的探索有限。受此启发,选择核桃壳作为生物质原料,分别选择二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)和双氰胺(C₂H₄N₄)作为金属源和氮源,并进一步选择氯化铵(NH₄Cl)作为熔融盐,在煅烧过程中增加BC的反应活性位点和氮配位。CuCl₂和C₂H₄N₄为原始生物炭提供了金属位点和氮配位,NH₄Cl在高温熔融状态下进一步对生物炭表面进行改性优化。

盐酸血环素(TCH)耐药性明显,包含多个富电子基团,且使用频率和应用范围较广,设为目标污染物。本研究有望为合理设计改性生物炭并用于PMS活化降解抗生素提供一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验主要试剂为氯化铵(NH₄Cl)、氮气(N₂)、双氰胺(C₂H₄N₄)、二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、过硫酸氢钾(KHSO₅)、盐酸四环素(TCH, C₂₂H₂₅ClN₂O₈)、罗丹明B(RhB, C₂₈H₃₁ClN₂O₃)、亚甲基蓝(MB, C₁₆H₁₈N₃ClS)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、甲醇(MeOH, CH₃OH)、乙醇(EtOH, CH₃CH₂OH)、叔丁醇(TBA, C₄H₁₀O)、糠醇(FFA, C₅H₆O₂)、硫酸(H₂SO₄)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、硝酸钠(NaNO₃)、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄)、腐殖酸(HA)、二亚甲基砜(DMSO, C₂H₆OS)。以上试剂除N₂为高级纯外,其余均为分析纯。

实验主要仪器为分析天平(CAV264CDR)、超纯水仪(UPT-11-40)、超声仪(KQ2300B)、真空干燥箱(DZF-6020)、鼓风恒温干燥箱(DZF-2B)、真空管式炉(OTF-1200X)、磁力搅拌器(DF-101S)、紫外-可见分光光度计(UV-2600)、pH计(PHS-3F)、扫描电子显微镜(Sigma 300)、X射线衍射仪(SmartLab SE)、X射线光电子能谱仪(K-Alpha)、比表面积和孔隙分析仪(ASAP 2460)、拉曼光谱仪(HR Evolution)、傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS20)。

1.2 生物炭材料制备

1.2.1 原始生物炭BC的制备

本次实验的生物质原料采用中国新疆维吾尔自治区的核桃。首先将核桃壳放入破碎机进行破碎,通过100目筛,收集之后用超纯水冲洗,以去除灰尘和其他杂质,然后放在真空干燥箱中干燥24h。取出干燥后的核桃壳粉末放入管式炉,在不同温度(600、700和800℃)下进行管式炉热解,在N₂气氛下,加热炉升温速度为10℃/min,停留时间为4h。自然冷却后,用超纯水多次洗涤、抽滤、干燥,便获得原始核桃壳生物炭BC(BC-600、BC-700、BC-800)。之后选择BC-700作为改性生物炭的前体。

1.2.2 铜掺杂生物炭Cu-N_p的制备

取1g原始生物炭BC,2gCuSO₄·5H₂O放入

研钵手动研磨直至混合均匀,再将粉末置于石英舟中,放入管式炉进行二次煅烧,煅烧条件为 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$,保温 3 h 。自然冷却后,得到 Cu-N_p 。

1.2.3 铜氮共掺杂生物炭 Cu-N_4 的制备

取 1 g 原始生物炭 BC, 2 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 g 双氰胺放入研钵,手动研磨至混合均匀,再将粉末置于石英舟,放入管式炉进行二次煅烧,煅烧条件与 Cu-N_p 相同,自然冷却后得到 Cu-N_4 。

1.2.4 NH_4Cl 改性铜氮共掺杂生物炭 Cu-N_5 的制备

取 1 g 原始生物炭 BC, 2 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 g 双氰胺, 1 g NH_4Cl 放入研钵,手动研磨至混合均匀,再将粉末置于石英舟,放入管式炉进行二次煅烧,煅烧条件与 Cu-N_p 相同,自然冷却后得到 Cu-N_5 。

1.3 实验方法

1.3.1 降解实验

本实验以 200 mL 烧杯作为反应容器,加入 100 mL TCH溶液(10 mg/L)和 20 mg 催化剂(分别为 BC, Cu-N_p , Cu-N_4 , Cu-N_5)。在室温反应条件下,将烧杯置于磁力搅拌器,以 500 r/min 搅拌 30 min 达到吸附平衡。之后滴加 1 mL (100 mmol/L) PMS溶液开始降解实验。之后每隔 10 min 用注射器取一次样,用聚四氟乙烯(孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$)滤头过滤,并加入 1 mL 甲醇以终止反应,反应时长共 60 min 。利用紫外可见分光光度计在 357 nm 波长处测定水样的吸光度。用 $(1-C_t/C_0)\times 100\%$ 评估 TCH 的降解效率,用 $\ln(C_0/C_t)/t$ 计算反应动力学常数 k_{obs} 。其中 C_t 代表不同取样时间下的 TCH 浓度(mg/L), C_0 代表初始 TCH 浓度, t 代表反应时间(min)。

1.3.2 淬灭实验

采用甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、二甲基亚砜(DMSO)作为活性氧淬灭剂,以上物质浓度均为 40 mmol/L 。反应开始前,分别向污染物溶液中加入上述4种自由基淬灭剂,并设置一组空白对照。其余反应条件与上述相同,依次取样,测定 TCH 的浓度。

1.3.3 影响因素实验

分别改变催化剂的添加量(0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 g/L)、PMS的初始浓度(0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 mmol/L)、初始 pH (3.0 、 5.0 、 7.0 、 9.0 、 11.0) 3项实验参数,控制单一变量进行 TCH 降解实验,验证上述变量对 TCH 降解的影响。通过在反应体系中分别加入适量 NaCl、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、

$\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和腐殖酸(HA)考察 Cl^- 、 NO_3^- 、 NaHCO_3 、 H_2PO_4^- 以及天然有机物对 TCH 降解的影响。其余反应条件与上述相同,依次取样,测定 TCH 的浓度。

1.3.4 离子浸出实验

采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定降解反应后溶液中所含 Cu 离子的含量,并对比是否符合《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中国规定的废水中 Cu 离子含量排放标准在 1 mg/L 以下。

2 结果和讨论

2.1 表征结果分析

为探索在高温条件下 NH_4Cl 对铜氮共掺杂生物炭形貌特征的影响,用扫描电子显微镜(SEM)分析了 BC、 Cu-N_p 、 Cu-N_4 、 Cu-N_5 的表面形貌。如图 1(a)所示,原始 BC 表面光滑,无明显的球状或层状结构,存在一些大小不均匀的小孔,呈现自然杂乱的形貌。原始 BC 掺杂 Cu^{2+} 得到的 Cu-N_p 的表面图像如图 1(b)所示,可以明显发现原本光滑的表面变得粗糙,且在 BC 载体上出现了许多铜的附着,这证实了铜成功掺杂。 Cu-N_4 的 SEM 图像如图 1(c)所示,在添加 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ 后,BC 表面特征发生了明显的变化,出现了规律的层状结构,这可能是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ 在高温热解时发生变化并与 BC 载体相互反应,达到了掺氮和表面改性的作用。图 1(d)中 Cu-N_5 的形貌特征变化最为突出,在铜氮共掺杂形成的规律层状结构的基础上,BC 表面上的铜晶体附着数量更多,并且形成了更多大小均匀的孔隙结构,这是 NH_4Cl 在高温条件下受热分解,以 NH_3 和 HCl 2种物质作用于生物炭表面,达到了增加铜掺杂量、氮掺杂量和优化 BC 表面特征 3个目的。

为探索原始核桃壳生物炭(BC)的催化剂比表面积和孔径分布数据,采用 N_2 吸附-脱附等温线对其结构进行了比表面积测试(BET)分析。如图 2 所示,核桃壳 BC 的吸附-脱附曲线表现出典型的 IV 型吸附等温线,且具有 H4 型吸附滞后回环,表明材料存在介孔结构。同时材料表面存在微孔、中孔以及狭隘的裂缝孔,符合活性炭的表面特征^[33]。其中,BC 的 BET 比表面积为 $434.359\text{ m}^2\cdot\text{g}$,平均孔径为 4.089 nm ,孔容为 $0.111\text{ cm}^3/\text{g}$,证实 BC 具有良好的比表面积和微孔、中孔结构,有利于金属、非金属掺杂和对 PMS、目标污染物的有

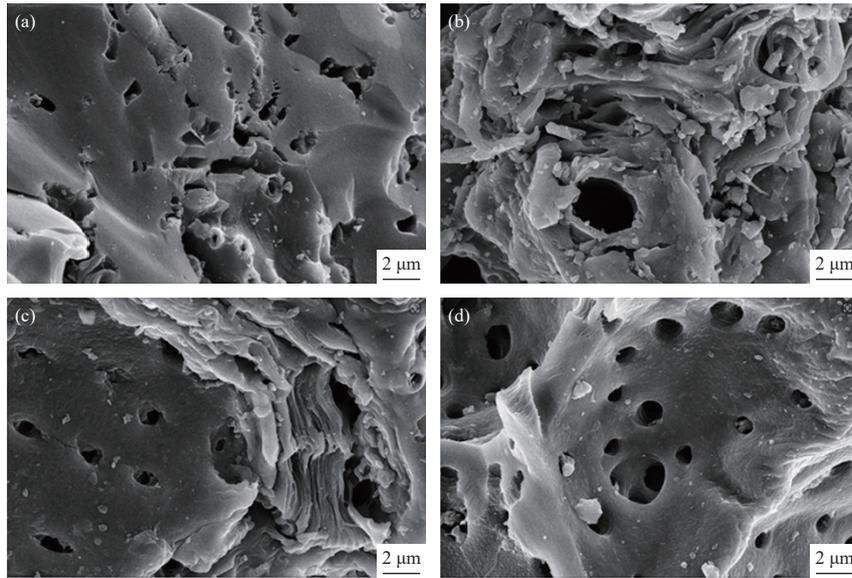


图 1 BC(a)、Cu-N_p(b)、Cu-N₄(c)、Cu-N₅(d)的SEM图像
Fig. 1 SEM images of BC (a), Cu-N_p (b), Cu-N₄ (c), and Cu-N₅ (d)

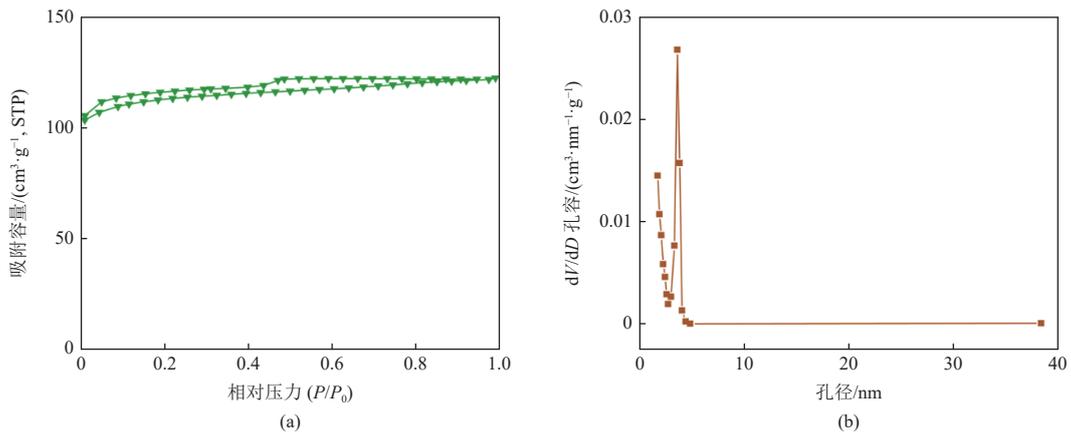


图 2 原始BC的(a)N₂吸附-脱附曲线和(b)孔径分布图
Fig. 2 (a) N₂ adsorption-desorption curve and (b) pore size distribution of pristine BC

效吸附。此外,通过BET测试,证明Cu-N_p和Cu-N₅主要为大孔结构,这可能是由于铜的掺杂有效地扩大孔径导致的。这为反应提供足够的空间,使得活性位点均匀分散。此外,Cu-N_p和Cu-N₅的孔容分别为0.0018 cm³/g和0.020 cm³/g,这可能是由于双氰胺在热解过程中释放气体,形成褶皱结构,扩大了孔容体积,这与SEM图结果一致。

利用X射线衍射仪(XRD)分析了不同生物炭的晶体结构。如图3(a)所示,原始BC在21.8°~23.6°出现了第1个较宽的衍射峰,对应于非晶型的无定型碳(002)面;在42.8°~43.8°出现了第2个较宽的衍射峰,对应于石墨结晶碳(100)面。BC中碳(002)面比碳(100)面强度高,证明原始BC的结晶度较差,主要以非结晶碳结构为主。进行铜、氮掺杂和氯化铵改性后,在23.3°附近的碳

(002)面的峰强度远低于43.28°附近的碳(100)面,证明铜有效掺杂到了BC的碳骨架结构中,并且形成了较高的结晶度。同时,在Cu-N_p、Cu-N₄、Cu-N₅的50.4°和74.08°附近还出现了较为明显的2个衍射峰,分别对应于CuO(112)晶面和Cu₂O(311)晶面,且前者峰强度更大,证明铜掺杂主要以CuO和Cu₂O存在(图3(b))。

为分析改性BC的结构-性能关系,进行X射线光电谱(XPS)分析元素化学组成和化学形态。BC在284.8 eV和532.13 eV分别出现了C 1s和O 1s峰,Cu-N_p在932.84 eV附近额外出现了Cu 2p峰,Cu-N₄和Cu-N₅在398.54 eV附近还额外出现了N 1s峰,证明了铜、氮的成功掺杂(图4(a))。原始BC和Cu-N₅的C 1s高分辨XPS图谱在284.80、285.34、288.27 eV拟合出3个峰,分别

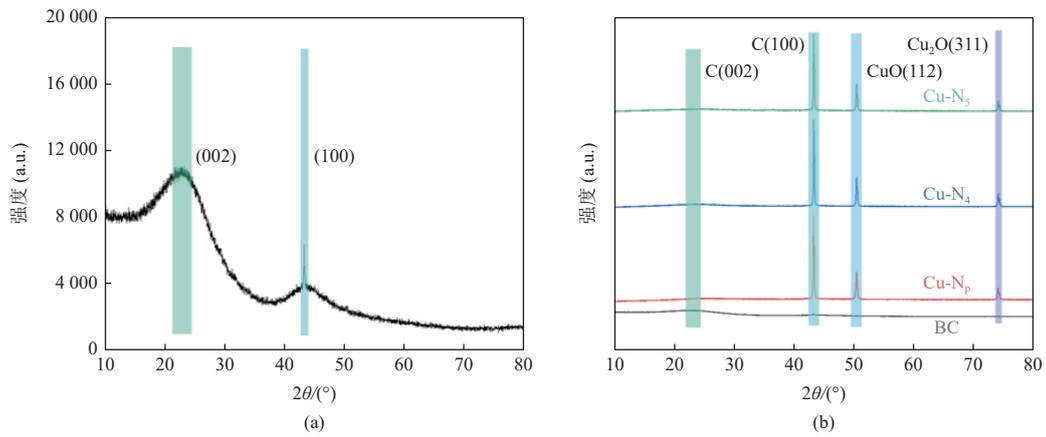


图3 (a)BC的XRD图谱, (b)BC、Cu-N_p、Cu-N₄和Cu-N₅的XRD图谱

Fig. 3 (a) XRD patterns of BC and (b) XRD patterns of BC, Cu-N_p, Cu-N₄, Cu-N₅

对应于 C—C/C=C、C—O、C=O(图 4(b)(c))。其中, Cu-N₅ 的 C—C/C=C 含量增加了 8.91%, 而 C—O 和 C=O 含量则分别降低了 5.36% 和 3.54%, 说明在改性后 Cu-N₅ 的 C—O 和 C=O 官能团部分转化为了 C—C/C=C 结构。此外, 分析了 BC 和 Cu-N₅ 的高分辨率 XPS 图谱, 探究了材料的 N 和 Cu 的形态, 如图 4(d)(e) 所示。在 Cu-N₅ 中 Cu⁰/Cu⁺ 占比很大, 使得 Cu-N₅ 具有较强的电子转移能力, 易于介导电子转移产生 Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺ 的氧化还原循环反应, 持续活化 PMS。同时,

N 在 Cu-N₅ 上主要以吡啶 N(56.76%) 形式存在, 另一部分主要由吡咯 N(27.02%) 组成。此外, 由于煅烧温度并不高, 材料的石墨 N(16.22%) 含量不高^[34]。吡啶 N 和吡咯 N 有利于 Cu 在生物炭表面的稳定掺杂, 提升 BC 的 PMS 活化性能; 而一定程度的石墨 N 可以充当电子介体将电子从 PMS 转移到目标污染物。材料表面没有检测出氧化 N 的峰, 说明在煅烧过程中 N₂ 保护作用使得材料没有被氧化, 从而通过还原反应和 N₂ 氛围保留了大量的 Cu⁺。

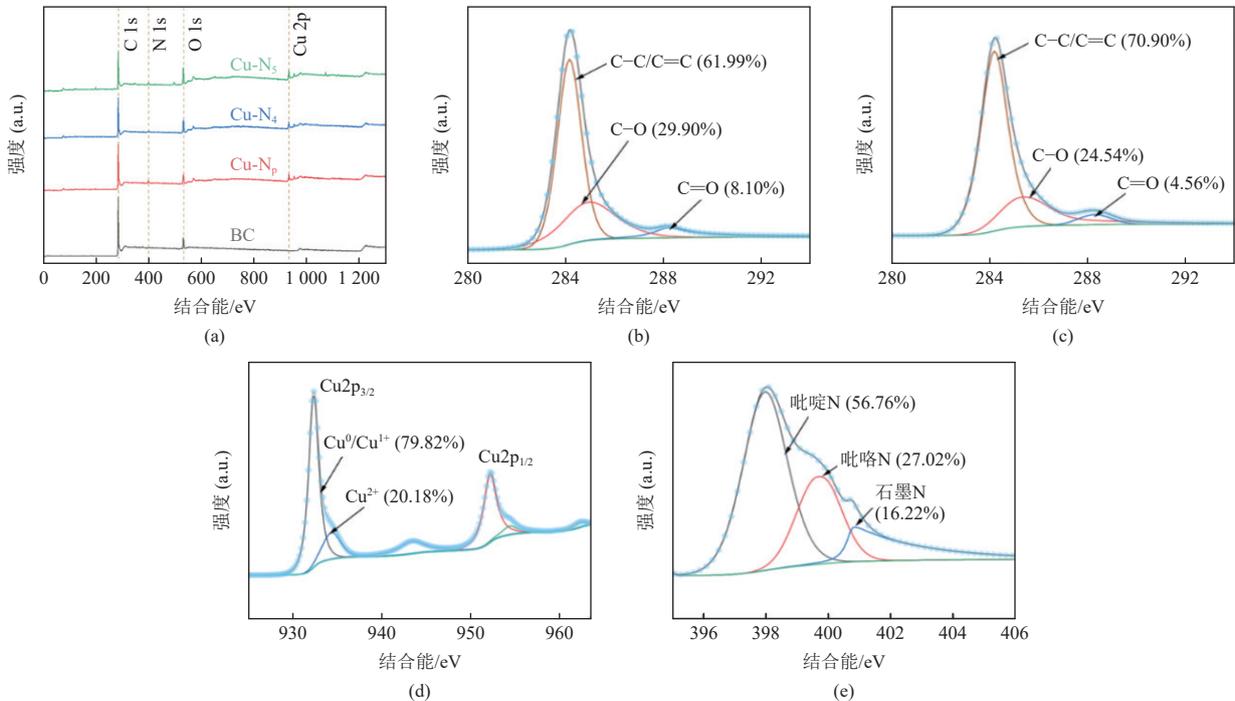


图4 BC、Cu-N_p、Cu-N₄、Cu-N₅ 的 XPS 全谱图(a), 原始 BC(b)和 Cu-N₅(c)的 C 1s 高分辨 XPS 图谱,

Cu-N₅ 的 Cu 2p(d)和 N 1s(e) 的高分辨 XPS 光谱

Fig. 4 (a) Full XPS spectra of BC, Cu-N_p, Cu-N₄, and Cu-N₅. High-resolution XPS spectra of C 1s of pristine BC (b) and Cu-N₅ (c). High-resolution XPS spectra of Cu 2p (d) and N 1s (e) of Cu-N₅

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了制备的生物炭材料的表面官能团构成,分析结果如图5所示。4种生物炭材料在1630、2925、2880和3440 cm^{-1} 位置均出现了特征峰,证实了表面结构中均存在C=O(1630 cm^{-1})、 $-\text{CH}_3$ (2880 cm^{-1})、 $-\text{CH}_2-$ (2925 cm^{-1})、 $-\text{OH}$ (3440 cm^{-1})^[33]。其中Cu-N₄的 $-\text{OH}$ 峰强最高,为75.14%,而Cu-N₅的 $-\text{OH}$ 峰强为67.96%,与BC的66.61%相近,说明铜氮共掺杂增加了一OH官能团数量,而NH₄Cl改性则保持了一OH官能团的含量。Cu-N_p, Cu-N₄, Cu-N₅的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 峰强均高于原始BC,说明铜元素的引入同时增加了表面 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的含量。此外,与其他材料相比,Cu-N₅的C=O含量最高,有利于PMS的活化。

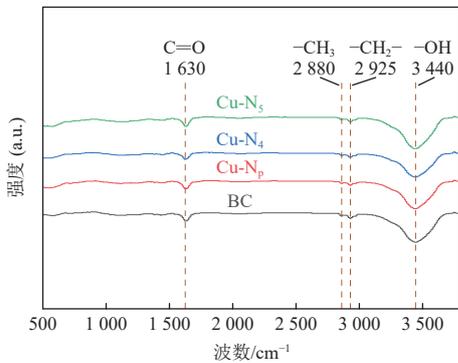
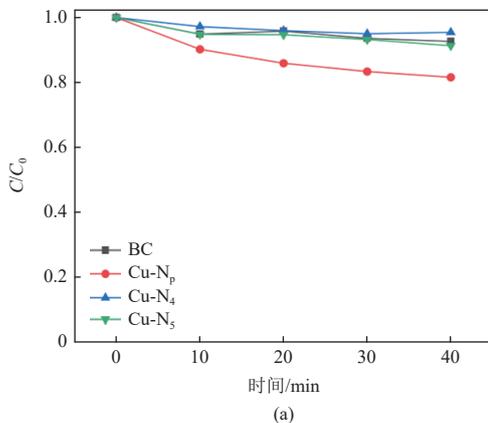


图5 BC、Cu-N_p、Cu-N₄和Cu-N₅的FTIR光谱图
Fig. 5 FTIR spectra of BC, Cu-N_p, Cu-N₄, and Cu-N₅

利用拉曼光谱(Raman)测试分析不同生物炭材料的缺陷和石墨化程度。如图6所示,BC、Cu-N_p、Cu-N₄、Cu-N₅的 I_D/I_G 值分别为0.929、1.093、1.092、1.113。 I_D/I_G 的峰高比反映了材料的缺陷程度,当 I_D/I_G 大于1时,表明材料表面缺陷结构较



(实验条件: 催化剂 0.2 g/L, [TCH]₀ = 10 mg/L, [PMS]₀ = 1.0 mmol/L, pH = 5)

图7 BC、Cu-N_p、Cu-N₄、Cu-N₅(a)吸附实验, (b)降解实验

Fig. 7 (a) Adsorption experiments and (b) degradation experiments of BC, Cu-N_p, Cu-N₄, Cu-N₅

好^[35]。原始BC材料的缺陷结构并不明显,随着铜、氮的掺杂和NH₄Cl改性后缺陷位点数量增加,促进了表面缺陷的形成。此外,Cu-N₅的缺陷程度显著高于其他BC,这有利于PMS在催化剂表面进行吸附/解吸和表面活性位点的增加,从而促进活性物种的高效生成以及TCH的快速降解。

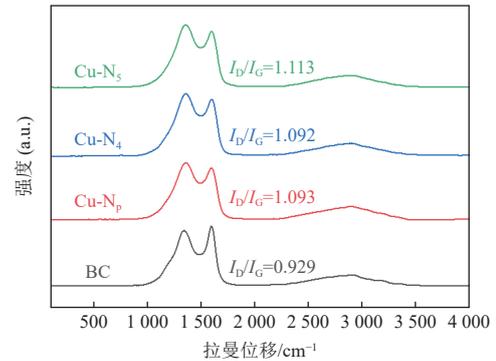
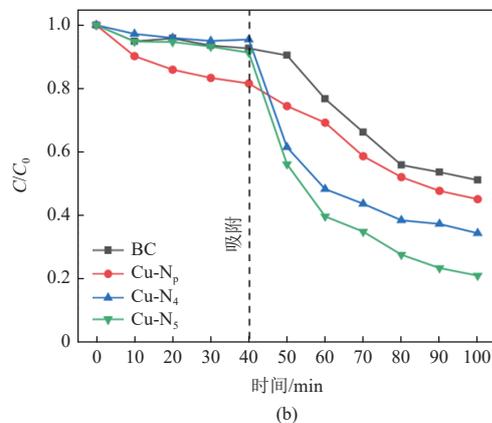


图6 BC、Cu-N_p、Cu-N₄和Cu-N₅的Raman光谱图
Fig. 6 Raman spectra of BC, Cu-N_p, Cu-N₄ and Cu-N₅

2.2 TCH降解实验

为了评估吸附效果在TCH去除中的贡献,首先进行了吸附平衡试验。吸附结果如图7(a)所示,BC(7.35%)、Cu-N₄(4.55%)、Cu-N₅(8.66%)在40 min时达到吸附平衡,吸附率均在10%以下,而Cu-N_p的吸附率达到了18.38%。这可能是因为没有N的掺杂来固定Cu,导致反应中BC表面的Cu不稳定,容易脱离并形成表面缺陷结构,这增强了对TCH的吸附。Cu离子的浸出浓度为0.968 mg/L,远高于Cu-N₅的0.335 mg/L,从侧面证实了这一结论。吸附平衡实验证实了TCH的降解过程中吸附作用并不是主要去除方式。在达到吸附平衡后,进行PMS活化实验。如图7(b)所示,在



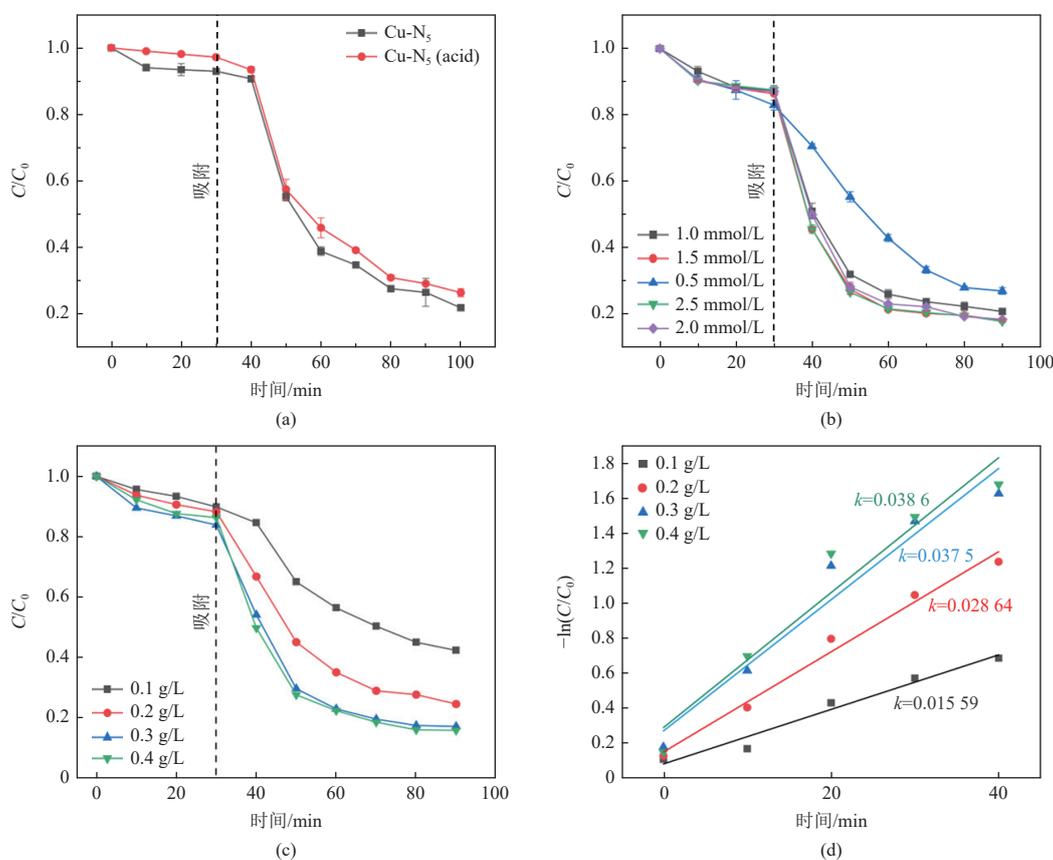
60 min 的降解反应后, BC、Cu-N_p、Cu-N₄、Cu-N₅ 对 TCH 的去除率依次增加, 分别为 49.86%、54.88%、65.59%、78.95%, 而 k_{obs} 分别为 0.012 35、0.011 20、0.017 70、0.025 88 min⁻¹。Cu-N₅ 去除效率比原始 BC 增加了 29.09%, 且 k_{obs} 为原始 BC 的 2.1 倍, 降解效果提升显著。降解实验证明了通过改性有效提升了 BC 对 PMS 的活化性能, 在降解 TCH 中展现出优异的催化效率。

2.3 影响因素

2.3.1 酸洗处理的影响

采用 1 mol/L H₂SO₄ 对 Cu-N₅ 进行酸洗, 一方

面可以测定 Cu 在生物炭上掺杂的稳定性, 通过降解效率差异分析表面游离 Cu 的作用; 另一方面可以测试 Cu-N₅ 的表面稳定性, 是否能在抗酸性条件下继续保持高效活化 PMS 去除 TCH。如图 8(a) 所示, 酸洗前 Cu-N₅ 对 TCH 的降解效率为 78.65%, 酸洗后 Cu-N₅(acid) 对 TCH 的降解效率为 72.86%, 两者相差 5.79%。这说明氮掺杂使得铜稳定锚固在生物炭表面, 使得表面游离的 Cu 离子较少, 且证实了 Cu-N₅ 有较好的抗强酸性能, 有利于其在复杂的环境中应用。



(实验条件: [TCH]₀ = 10 mg/L, pH = 5.0)

图 8 酸洗(a)、PMS 浓度(b)以及催化剂添加量(c)对 Cu-N₅/PMS 体系降解 TCH 效率的影响; (d) 反应动力学常数的影响

Fig. 8 Effect of acid washing (a), PMS concentration (b), and catalyst addition (c) on the efficiency of TCH degradation by the Cu-N₅/PMS system. (d) Effect of reaction kinetic constants

2.3.2 PMS 浓度的影响

本研究设立了 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mmol/L 5 个 PMS 浓度梯度的对比实验, 探究 PMS 浓度对 TCH 降解的影响。如图 8(b) 所示, PMS 投加浓度为 0.5 mmol/L 时, TCH 去除率为 72.17%; 当浓度依次提升到 1.0、1.5、2.0、2.5 mmol/L 时, 降解效率分别提升到 78.29%、81.58%、82.17%、

82.46%。由于之后的提升并不明显, 从经济性角度考虑, 选择 PMS 的最佳浓度为 1.0 mmol/L。

2.3.3 催化剂添加量的影响

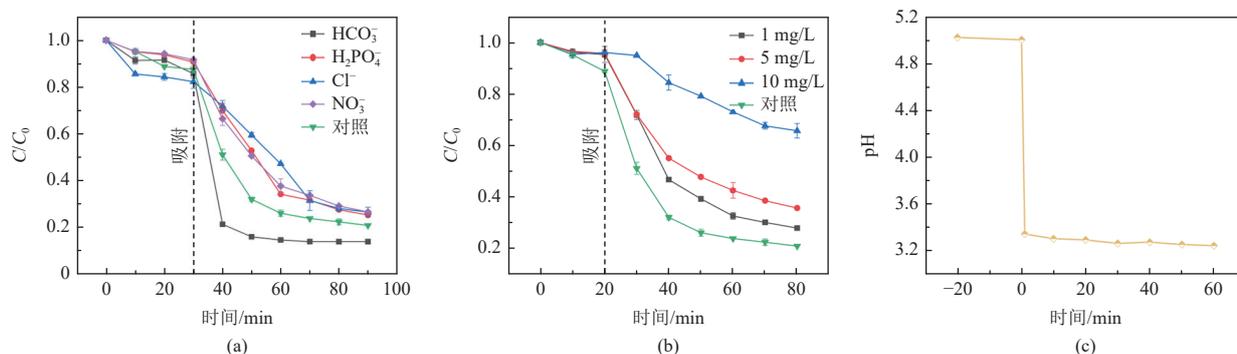
一般来说, 催化剂的浓度直接影响了反应体系中活性位点的数量。因此为寻找催化剂的最佳浓度, 设置实验条件为催化剂浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4 g/L, [PMS]₀ = 1.0 mmol/L。如图 8(c) 所示, 随

着 Cu-N₅ 投加量从 0.1 g/L 增加到 0.4 g/L, TCH 的去除率从 57.56% 提升到 84.02%, 为正相关。通过对比可以发现在投加量从 0.1 g/L 到 0.2 g/L 时, TCH 的去除率有明显的提升; 当添加量进一步增加到 0.3 g/L 和 0.4 g/L 时, 1.0 mmol/L PMS 得以完全活化, 这说明 1.0 mmol/L PMS 与 Cu-N₅ 的最佳搭配为 0.3 g/L。图 8(d) 更直观反映了投加量对反应速率的影响。当添加量为 0.3 g/L 和 0.4 g/L 时, k_{obs} 分别为 0.0386 min^{-1} 和 0.0375 min^{-1} , 无明显区别; 而从 0.1 g/L 到 0.2 g/L, k_{obs} 提升了 1.8 倍。因此出于经济性考虑, 催化剂添加量采取 0.2 g/L 进行下一步实验研究具有最高的性价比。

2.3.4 共存阴离子的影响

由于在自然水环境背景中存在各种一定浓度的阴离子, 具有选择性和抗环境干扰的催化剂才

能在实际环境应用中发挥价值和实现经济性。因此本实验通过向溶液中添加 NaCl、NaHCO₃、KH₂PO₄ 和 NaNO₃ 评估系统的抗干扰能力。如图 9(a) 所示, 在 Cl⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和 HCO₃⁻ 的影响下, CuN₅/PMS 体系的降解效率分别为 74.77%、73.43%、86.20%, 轻微的抑制作用可能是因为它们反应过程中淬灭了活性氧中间体或者生成相应的氧化能力较弱的自由基。相对前三者轻微的抑制作用, HCO₃⁻ 的存在促进了 TCH 的降解, 这可能是因为在反应过程中 CuN₅/PMS/HCO₃⁻ 体系发生了协同反应(式(1)), 增强了 ROS 的生成或加速了电子转移^[36]。



(实验条件: 催化剂 0.2 g/L, [TCH]₀ = 10 mg/L, [PMS]₀ = 1.0 mmol/L, pH = 5.0)

图 9 不同阴离子(a)和不同浓度腐殖酸(b)对 Cu-N₅/PMS 体系降解 TCH 效率的影响, (c) pH 在 Cu-N₅/PMS/TCH 体系的沿程变化

Fig. 9 Effect of different anions (a) and different concentrations of HA (b) on the efficiency of Cu-N₅/PMS system for degrading TCH. (c) pH changes along the Cu-N₅/PMS/TCH system

2.3.5 腐殖酸的影响

自然环境中的天然有机物(NOM)会覆盖或者竞争催化剂表面活性位点而极大降低材料的催化活性, 因此为了探究 Cu-N₅ 抗 NOM 干扰的性能, 采用环境中常见的腐殖质(HA)作为干扰源, 设立了 1、5、10 mg/L 3 个浓度梯度的对照实验。如图 9(b) 所示, 当 HA 浓度为 1 mg/L 时, Cu-N₅/PMS 对 TCH 的降解效率为 72.21%, 随着 HA 浓度进一步提升到 10 mg/L 后, TCH 的降解效率下降至 34.3%, 抑制效果逐渐增强, 这说明在高浓度的 HA 影响下体系的降解效率将会受到较大的影响。出现该现象的原因可能有 2 点: (1) HA 作为天然有机质争夺催化剂活性位点, 同时选择性地淬灭电子转移、自由基或者非自由基途径产生

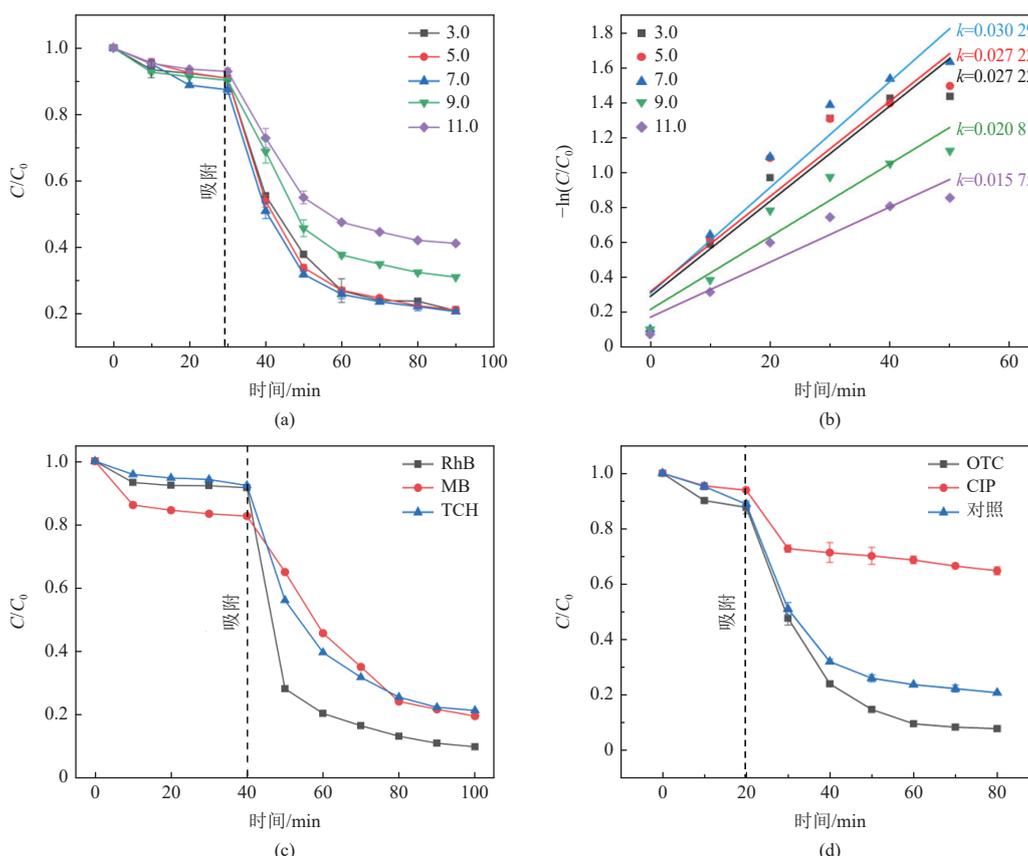
的活性氧化物种, 借此干扰对目标污染物的降解; (2) HA 具有吸附性, 在催化剂表面附着会覆盖表面活性位点, 使得催化剂表面性能失活而无法活化 PMS 或介导电子转移, 因此降低了催化效率^[37]。此外, 考虑到添加 PMS 对 pH 的影响较大, 实验进行了 Cu-N₅/PMS/TCH 体系中 pH 的沿程变化进行监测和校正。如图 9(c) 所示, TCH 溶液的初始 pH 约为 5.0。加入 1.0 mmol/L PMS 引发反应后, 溶液 pH 立即从 5.0 下降到 3.3。然后在反应过程(60 min)中, 溶液 pH 保持恒定(pH 范围 3.3 ~ 3.2)。

2.3.6 初始 pH 的影响

在 PMS 活化体系中, 初始 pH 对于降解性能有一定的影响, 设置初始 pH=3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 5 个对照实验分析 pH 对 Cu-N₅/PMS 体系降

解 TCH 效率的影响。如图 10(a)(b)所示, pH 对 Cu-N₅ 的吸附性能并没有显著影响, 仅在 pH=11 时对吸附率抑制了 2% 左右。当 pH 为 3.0、5.0、7.0 时, TCH 的降解效率并没有较大波动, 分别为 78.93%、78.70%、81.70%。当 pH 逐渐提升到 11 后, 催化效率 (58.74%) 逐渐降低, k_{obs} 为 0.015 75, 仅有最高值的 0.52 倍, 反应速率受到了较大限制。在酸性条件下降解效率没有受到太大的影响

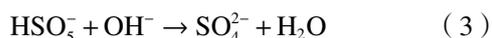
(式(2)), 此时 Cu-N₅ 表面带正电, 有利于吸附 PMS 并介导电子转移。在碱性条件下容易使得 TCH、PMS 以及 Cu-N₅ 表面带负电, 容易产生静电作用发生排斥, PMS 在 Cu-N₅ 表面难以吸附活化, 因此降解效率受到了大幅抑制^[38]。除此之外, 碱性条件下产生的 OH⁻ 会与 HSO₅⁻ 发生反应形成不具氧化性的 SO₅²⁻ 离子(式(3)), PMS 的基团争夺阻碍了活性物种的产生从而抑制了降解效率。



(实验条件: 催化剂 0.2 g/L, [TCH]₀ = 10 mg/L, [PMS]₀ = 1.0 mmol/L)

图 10 反应初始 pH 对 Cu-N₅/PMS 体系降解 TCH(a)降解效率, (b)反应动力学常数 k_{obs} ; Cu-N₅/PMS 体系对不同污染物的(c-d)降解效率

Fig. 10 Effect of initial pH of reaction on (a) degradation efficiency and (b) reaction kinetic constants of Cu-N₅/PMS system for the degradation of TCH. Degradation efficiency of Cu-N₅/PMS system for different pollutants (c-d)



2.3.7 对不同污染物的降解

为了探究 Cu-N₅ 对不同种类污染物是否也具有适用性, 选择废水中常见的 2 类染料罗丹明 B(RhB)和亚甲基蓝(MB)以及 2 种抗生素土霉素(OTC)和环丙沙星(CIP)作为目标污染物, 研究了 Cu-N₅/PMS 对二者的降解效率。如图 10(c)所示, Cu-N₅/PMS 体系对 MB 的降解效率为 78.20%, 与

TCH 的降解效率 (77.58%) 相似。Cu-N₅/PMS 对 RhB 体现出优异的降解性能, 在 40 min 吸附了 17.2% 的 RhB, 继续 60 min 降解后去除率可达 88.90%, 这可能得益于 RhB 表面带正电以及和 MB、TCH 的化学结构差异, 使得 RhB 更易在电负性催化剂表面吸附降解。此外, Cu-N₅/PMS 体系对 OTC 的降解效率约为 92.17%, 高于对 CIP 的降解率 (35.24%), 不同的降解效率反映了不同污染物的结构和反应性的差异, 这也与活性物质¹O₂ 和

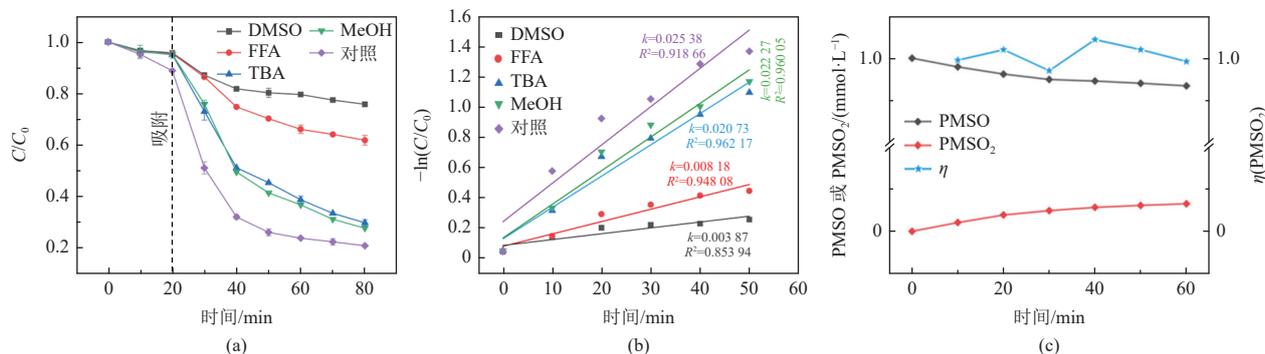
高价金属具有选择性催化特性相一致^[39]。

通过电感耦合等离子体(ICP)技术分析了反应后 Cu-N₅ 的 Cu⁺和 Cu²⁺浸出率。测试结果表明, Cu-N₅ 的 Cu 离子浸出率为 0.335 mg/L, 符合《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中总铜的直接排放限值(1 mg/L)。

2.4 机理分析

通过添加猝灭剂对比实验, 分析在 Cu-N₅/PMS/TCH 降解反应体系中可能存在的活性氧物种和反应机理。选择甲醇(MeOH)作为 SO₄⁻·OH 的猝灭剂, 叔丁醇(TBA)作为·OH 的猝灭剂, 糠醇(FFA)作为¹O₂ 的猝灭剂, 二甲基亚砷(DMSO)作为高价金属物种的猝灭剂, 在 [MeOH]=[TBA]=[FFA]=[DMSO]=40 mmol/L 的条件下进行自由基猝灭实验。结果如图 11(a)(b)所示。MeOH 和 TBA 对降解效率几乎没有抑制, 说明以 SO₄⁻·OH 为主的自由基途径并非主要途径; FFA 猝灭条件下 TCH 的降解效率下降至 38.23%, 受到了较大的抑制; 同时在 DMSO 存在条件下, 降解效率进一

步抑制到 24.23%, 说明降解体系中可能存在高价金属。由于甲基苯基亚砷(PMSO)可通过高价金属介导的氧转移途径被氧化为甲基苯基砷(PMSO₂), 因此, 为了进一步证实 Cu(III) 的存在, 在一个系统中使用 PMSO(1 mmol/L)作为探针, 同时监测 PMSO 的去除和 PMSO₂ 的生成(用形成的 PMSO₂ 与减去的 PMSO 的摩尔比 η 表示), 然后量化 PMSO₂ 的产率, 结果如图 11(c)所示。在 60 min 内, 约 0.065 7 mmol/L 的 PMSO 被除去, 相应的 PMSO₂ 迅速生成。经过计算, PMSO₂ 的产率约为 100%, 这表明 Cu(III) 确实存在并发挥了作用。根据猝灭实验结果, ·OH 和 SO₄⁻ 的贡献率分别约为 9.8% 和 2.6%, 表明 Cu-N₅/PMS 体系以非自由基途径为主。然而, 由于竞争位点吸附, 可能会对结果产生假阳性误判, 特别是¹O₂ 的猝灭剂(FFA、L-组氨酸、NaN₃ 等)可直接与 PMS 发生反应, 从而影响猝灭实验结果的准确性, 因此在该 Cu-N₅/PMS 体系中, ¹O₂ 的计算贡献值虽然被计算为 48.21%, 但该数值高于实际值。



(实验条件: 催化剂 0.2 g/L, [TCH]₀ = 10 mg/L, [PMS]₀ = 1.0 mmol/L)

图 11 (a) 自由基猝灭实验, (b) 不同猝灭剂对 k_{obs} 的影响, (c) PMSO 在 Cu-N₅/PMS 体系的转化

Fig. 11 (a) Radical quenching experiments. (b) Effect of different quenching agents on k_{obs} .

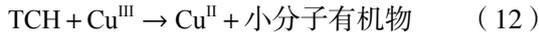
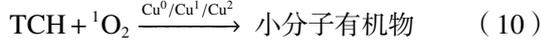
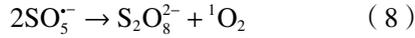
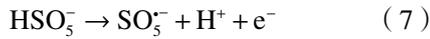
(c) Conversion of PMSO in Cu-N₅/PMS system

结合实验和表征分析, 该反应体系主要由非自由基和电子转移途径组成, 活性物种主要包括¹O₂ 和高价铜物种。

基于自由基猝灭实验, 研究发现对于 SO₄⁻ 与·OH 的猝灭剂对反应几乎没有抑制作用, 因此自由基在反应中可能充当了中间体而非最终活性氧物种。SO₄⁻ 作为中间体在反应过程中促进 Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺ 的氧化还原反应。XPS 的分析表明, Cu-N₅ 中含有一定比例的吡啶 N 和石墨 N。吡啶 N 能有效促进 PMS 的吸附, 引起相邻碳原子电负性改变, 形成路易斯碱基; 石墨 N 的成功掺杂形成

了 π 电子共轭结构, 容易在生物炭表面形成电子密度差, 诱导电子攻击 PMS 的 O—O 键, 从而促进电子转移以及¹O₂ 的生成^[40]。Cu⁰ 和 Cu⁺ 通过生物炭载体作为电子通道将电子转移到吸附的 PMS 上。在电子转移过程中, PMS 上 O—O 键的裂解有利于高价铜氧物种和¹O₂ 的合成。同时 pH 的影响因素实验也说明了反应受 pH 的影响较小, 有力证明¹O₂、Cu(III) 和电子转移的非自由基途径为 TCH 降解的主要途径。因此分析了在 Cu-N₅/PMS/TCH 体系中可能发生以下反应过程。





根据表征分析、实验结果和相似的研究案例, Cu-N₅/PMS/TCH 体系反应过程: PMS 吸附在生物炭表面的 Cu 位点, Cu⁰/Cu⁺与吸附的 HSO₅⁻发生电子转移生成 SO₄^{·-}和 SO₅^{·-}, 形成了 Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺的循环反应。同时 SO₅^{·-}继续反应生成¹O₂。此外, 另一种 PMS 可与 Cu(I)反应, 通过双电子转移过程产生高价金属 Cu(III), 并参与 TCH 的降解。SO₄^{·-}在反应体系中充当中间态物质, Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺介导的电子转移途径和加速生成的¹O₂以及高价金属 Cu(III)组成的非自由基途径为 Cu-N₅/PMS/TCH 系统中 TCH 的主要降解机制。

3 结 论

本研究利用核桃壳作为前驱体, 通过添加铜盐、双氰胺、氯化铵成功制备了氯化铵改性的铜氮共掺杂生物炭(Cu-N₅)用于活化 PMS 降解 TCH。在实验和表征中对材料的形貌特征、理化特性、催化性能和反应机理进行了研究。主要结论如下:

(1)与 BC、Cu-N_p、Cu-N₄相比, Cu-N₅通过改性和共掺杂作用在表面形貌上形成了多孔结构和部分层状结构, 有利于 Cu 在生物炭表面稳定掺杂和锚定。Cu-N₅存在 CuO 和 Cu₂O 的晶面, 改性之后的结晶度较高。Cu-N₅上的 N 大部分以吡啶 N 和吡咯 N 形式存在, 能够稳定表面 Cu 元素, 少量的石墨 N 反应过程中的电子转移。

(2)Cu-N₅相较于 BC、Cu-N_p和 Cu-N₄有着更高效的 PMS 活化效率, 对 TCH 的降解效率在 79% 左右, 且吸附作用贡献较少。酸洗处理对降解抑制效果较低, 表明 Cu-N₅表面结构稳定, 游离的 Cu 较少。

(3)Cu-N₅/PMS/TCH 体系最具经济性的最佳实验条件: Cu-N₅投加量 0.2 g/L, PMS 浓度 1.0 mmol/L, TCH 10 mg/L, pH=7.0。

(4)Cu-N₅/PMS/TCH 的反应过程中 SO₄^{·-}和

·OH 的自由基途径几乎没有直接贡献作用; 主要的活性氧物种是 Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺介导的电子转移途径和以 Cu(III)、¹O₂为主的非自由基途径, Cu⁰/Cu⁺/Cu²⁺的循环氧化还原加速了反应过程。

(5)Cu-N₅/PMS 抗无机阴离子和天然有机质(腐殖质, HA)的能力较强, 仅在高浓度 HA 的条件下, 降解速率才受到明显抑制。HCO₃⁻存在条件加速了 TCH 的降解。同时 Cu-N₅的 Cu 离子浸出率为 0.335 mg/L, 符合《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)中总铜直接排放限值(1 mg/L)。催化剂 Cu-N₅具有在实际水环境中应用的潜力。

参考文献 (References):

- [1] ZHAO Ke, LI Chengzhi, LI Fengxiang. Research progress on the origin, fate, impacts and harm of microplastics and antibiotic resistance genes in wastewater treatment plants[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 9719.
- [2] CHEN Jun, YING Guangguo, DENG Wenjing. Antibiotic residues in food: Extraction, analysis, and human health concerns[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(27): 7569-7586.
- [3] HONG Jiafu, SU Mengxing, ZHAO Kunmeng, et al. A minireview for recent development of nanomaterial-based detection of antibiotics[J]. *Biosensors*, 2023, 13(3): 327.
- [4] ZHONG Dan, ZHOU Ziyi, MA Wencheng, et al. Antibiotic enhances the spread of antibiotic resistance among chlorine-resistant bacteria in drinking water distribution system[J]. *Environmental Research*, 2022, 211: 113045.
- [5] 杨直渝, 朱科, 许镇浩, 等. 基于过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(5): 1-14.
- [6] YANG Zhiyu, ZHU Ke, XU Zhenhao, et al. Research advance on the degradation of antibiotics through advanced oxidation technology using persulfate[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(5): 1-14.
- [6] GARCÊS A, PIRES I. European wild carnivores and antibiotic resistant bacteria: A review[J]. *Antibiotics*, 2023, 12(12): 1725.
- [7] ZHANG Shuai, YANG Yuli, LU Ji, et al. A review of bioelectrochemical systems for antibiotic removal: Efficient antibiotic removal and dissemination of antibiotic resistance genes[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101421.
- [8] SEN U, ESTEVES B, AGUIAR T, et al. Removal of antibiotics by biochars: A critical review[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(21): 11963.
- [9] HUANG Saikai, YU Jianping, LI Cong, et al. The effect review of various biological, physical and chemical methods on the removal of antibiotics[J]. *Water*, 2022,

- 14(19): 3138.
- [10] LU Zhengyang, MA Yuanlong, ZHANG Jiangtao, et al. A critical review of antibiotic removal strategies: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101681.
- [11] ZHOU Yaoyu, WANG Jianlong. Detection and removal technologies for ammonium and antibiotics in agricultural wastewater: Recent advances and prospective[J]. *Chemosphere*, 2023, 334: 139027.
- [12] NASROLLAHI N, VATANPOUR V, KHATAEE A. Removal of antibiotics from wastewaters by membrane technology: Limitations, successes, and future improvements[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 156010.
- [13] CUERDA CORREA E M, ALEXANDRE FRANCO M F, FERNÁNDEZ GONZÁLEZ C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. an overview[J]. *Water*, 2020, 12(1): 102.
- [14] ANJALI R, SHANTHAKUMAR S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 51-62.
- [15] WANG Xuechun, JING Jiana, ZHOU Minghua, et al. Recent advances in H₂O₂-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(3): 107621.
- [16] LI Zonglin, WANG Junsen, CHANG Jiajun, et al. Insight into advanced oxidation processes for the degradation of fluoroquinolone antibiotics: Removal, mechanism, and influencing factors[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 857: 159172.
- [17] MALAKOTIAN M, ASADZADEH S N, KHATAMI M, et al. Protocol encompassing ultrasound/Fe₃O₄ nanoparticles/persulfate for the removal of tetracycline antibiotics from aqueous environments[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2019, 21(8): 1665-1674.
- [18] LIU Zhentao, HU Wanpeng, ZHANG Haiping, et al. Enhanced degradation of sulfonamide antibiotics by UV irradiation combined with persulfate[J]. *Processes*, 2021, 9(2): 226.
- [19] 张贤胜, 孙婧雯, 刘智峰. CoFe₂O₄/MnO₂ 活化过一硫酸盐降解盐酸四环素的研究 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(5): 57-70.
ZHANG Xiansheng, SUN Jingwen, LIU Zhifeng. Degradation of tetracycline hydrochloride by CoFe₂O₄/MnO₂ activated permonosulfate[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(5): 57-70.
- [20] WANG Yunze, PAN Yuan, ZHANG Xiansheng, et al. Defect engineering boosting PMS activation activity on cobalt polyphthalocyanine: Promoting Co(IV)=O formation and enhancing ¹O₂ selectivity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130085.
- [21] FANG Qianzhen, YANG Hailan, YE Shujing, et al. Generation and identification of ¹O₂ in catalysts/peroxymonosulfate systems for water purification[J]. *Water Research*, 2023, 245: 120614.
- [22] FAN Xiulei, ZHANG Weiliang, LIU Yiming, et al. Hydrothermal synthesis of sewage sludge biochar for activation of persulfate for antibiotic removal: Efficiency, stability and mechanism[J]. *Environmental Research*, 2023, 218: 114937.
- [23] GUO Lijun, ZHAO Jieting, ZHAO Liming, et al. Persulfate activation by Cr₂O₃/BC derived from chrome shavings for antibiotics degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127698.
- [24] ZHANG Xinyi, WEI Jian, WANG Chen, et al. Recent advance of Fe-based bimetallic persulfate activation catalysts for antibiotics removal: Performance, mechanism, contribution of the key ROSs and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150514.
- [25] JIN Hui, CANG Zhizhi, DING Wei, et al. Oxidative removal of antibiotic resistant *E. coli* by sulfidated zero-valent iron: Homogeneous vs heterogeneous activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124411.
- [26] WANG Bo, LI Yanni, WANG Li. Metal-free activation of persulfates by corn stalk biochar for the degradation of antibiotic norfloxacin: Activation factors and degradation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124454.
- [27] LV Bowen, ZHANG Weiliang, LIU Yu, et al. Excess sludge biochar facilitates persulfate activation for highly efficient tetracycline removal[J]. *Water Science and Technology*, 2022, 86(9): 2059-2070.
- [28] CHEN Junhao, YU Xiaolu, LI Cheng, et al. Removal of tetracycline *via* the synergistic effect of biochar adsorption and enhanced activation of persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122916.
- [29] DONG Fuxin, YAN Liu, HUANG Shiting, et al. Removal of antibiotics sulfadiazine by a biochar based material activated persulfate oxidation system: Performance, products and mechanism[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 157: 411-419.
- [30] WANG Yue, TIAN Qingbai, YANG Guanyun, et al. Enhanced chlortetracycline removal by iron oxide modified spent coffee grounds biochar and persulfate system[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134654.
- [31] ZHANG Yanzhuo, XU Mengqi, LIANG Shengxu, et al. Mechanism of persulfate activation by biochar for the catalytic degradation of antibiotics: Synergistic effects of environmentally persistent free radicals and the defective structure of biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148707.
- [32] SONG Jiabao, ZHANG Qiuya, XU Jinmei, et al. Application of the persulfate activated by molten anhydrous CuCl₂ modified biochar to degrade antibiotics: Performance and the role of C-O-Cu structure[J]. *Separation and Purification Tech-*

- nology, 2023, 326: 124767.
- [33] SHI Qiyu, WANG Wangbo, ZHANG Hongmin, et al. Porous biochar derived from walnut shell as an efficient adsorbent for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 383: 129213.
- [34] 路飞虎. 氮掺杂稻壳生物炭的制备与改性并应用于有机废水中重金属的去除 [D]. 南昌: 南昌大学, 2023: 28-29.
LU Feihu. Preparation, modification and application of nitrogen-doped ricehusk biochar for heavy metal removal in organic wastewater[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023: 28-29.
- [35] 娄亚敏, 王树莲, 裴晨浩, 等. 掺氮生物炭活化过硫酸盐降解双酚 A 的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(10): 78-90.
LOU Yamin, WANG Shulian, PEI Chenhao, et al. The research of bisphenol A degradation by persulfate activated with N-doped biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 46(10): 78-90.
- [36] LI Xi, ZHANG Wenwen, LIU Zhenxue, et al. Effective removal of tetracycline from water by catalytic peroxymonosulfate oxidation over Co@MoS₂: Catalytic performance and degradation mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121139.
- [37] ZHOU Y, XIANG Y, HE Y, et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 396-407.
- [38] LIU Zhifeng, HE Miao, TANG Lin, et al. Dual redox cycles of Mn(II)/Mn(III) and Mn(III)/Mn(IV) on porous Mn/N Co-doped biochar surfaces for promoting peroxymonosulfate activation and ciprofloxacin degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 634: 255-267.
- [39] PAN Yuan, ZHANG Xiansheng, WU Ting, et al. Application of 3D hierarchical porous NiCo-spinel nanosheet array for enhancement of synergistic activation of peroxymonosulfate: Degradation, Intermediates, mechanism and degradation pathway of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148506.
- [40] 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.