

杨梦鑫,王亚静,刘文佳,等.生物炭活化两种过硫酸盐降解四环素比较分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):810-819.

Yang M X, Wang Y J, Liu W J, et al. Comparative analysis of biochar activated peroxymonosulfate and persulfate degradation of tetracycline [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):810-819.

生物炭活化两种过硫酸盐降解四环素比较分析

杨梦鑫^{1,2},王亚静^{1,2},刘文佳^{2,3},胡广志⁴,武新耀^{1,2},刘艳芳^{1,2*},张磊^{1,2**} (1.河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄 050018; 2.河北省污染防治生物技术重点实验室,河北石家庄 050018; 3.河北科技大学建筑工程学院,河北石家庄 050018; 4.云南大学化学科学与工程学院,云南昆明 650091)

摘要: 采用高温热解制备的玉米秸秆生物炭(Y-BC)作为催化剂,并通过一系列表征方法分析了其结构和形貌.系统对比了不同初始 pH 值、共存离子等条件下 Y-BC 活化两种过硫酸盐(过一硫酸盐 PMS;过二硫酸盐 PDS)降解四环素(TC)的影响.结果表明, PDS 在酸性和中性条件下(初始 pH=3~7)利于 Y-BC 活化降解 TC,反应 60min,TC 去除率为 69.0%~75.7%.碱性条件下(初始 pH=9~11)TC 去除率减小至 47.8%~48.4%;Y-BC 活化 PMS 降解 TC 适应 pH 值范围广泛,初始 pH 值在 3~11 范围内 TC 去除率稳定在 80.9%~86.8%. Cl⁻和 NO₃⁻阴离子对 Y-BC 活化 PDS 和 PMS 降解 TC 影响均微弱,HCO₃⁻在 10mmol/L 时对 Y-BC 活化 PDS 呈抑制作用,去除率下降了 7.6%,而对 PMS 活化体现促进作用,TC 去除率提高了 5.1%.结合 XPS、淬灭实验和 EPR 检测结果,PDS 的主要活性位点是 Y-BC 缺陷结构,通过 ¹O₂ 和电子转移实现 TC 降解;PMS 主要活性位点为官能团,通过·OH 自由基进行反应.

关键词: 生物炭; 过硫酸盐; 四环素; 影响因素; 降解机理

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0810-10

Comparative analysis of biochar activated peroxymonosulfate and persulfate degradation of tetracycline. YANG Meng-xin^{1,2}, WANG Ya-jing^{1,2}, LIU Wen-jia^{2,3}, HU Guang-zhi⁴, WU Xin-yao^{1,2}, LIU Yan-fang^{1,2*}, ZHANG Lei^{1,2**} (1.College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2.Hebei Key Laboratory of Pollution Prevention Biotechnology, Shijiazhuang 050018, China; 3.School of Civil Engineering and Architecture, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 4.School of Chemical Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 810~819

Abstract: Corn straw biochar (Y-BC) was prepared by high-temperature pyrolysis method and its structure and morphology properties were characterized with a series of analytical techniques. The effects of initial pH and co-existing ions on tetracycline (TC) removal by Y-BC activated two types of persulfates: peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS) were systematically compared. The results showed that Y-BC activated PDS system could effectively remove TC under acidic and neutral conditions (pH=3~7), and TC removal efficiency was between 69.0% to 75.7% in 60min, while alkaline conditions (pH=9~11) TC removal efficiency reduced to 47.8%~48.4%. In contrast, the Y-BC-activated PMS system demonstrated a broad pH range for TC removal, and TC removal efficiency stabilized at 80.9%~86.8% at initial pH 3~11. The Cl⁻ and NO₃⁻ anions exhibited negligible effects on both activated persulfate systems. Meanwhile, HCO₃⁻ showed an inhibitory effect on TC removal by the Y-BC-activated PDS system while promoting the effect by the Y-BC-activated PMS system. TC removal efficiency decreased by 7.6% and increased by 5.1% with Y-BC-activated PDS and PMS, respectively. Combined the results of X-ray photoelectron spectroscopy, quenching experiments, and electron paramagnetic resonance analysis, it was deduced that the primary active sites for Y-BC activated PDS system were defect structures, and TC degradation was mainly through singlet oxygen (¹O₂) generation and electron transfer mechanisms. Conversely, functional groups served as key active sites for the Y-BC-activated PMS system, and TC degradation was primarily via hydroxyl radical (·OH) formation.

Key words: biochar; persulfate; tetracycline; influencing factors; degradation mechanism

四环素(TC)是应用最广泛的广谱抗生素之一,主要用于人类医学、兽医实践以及作为农业饲料添加剂^[1].然而,由于生物只能有限代谢,大量的 TC 会排放到水环境中,导致世界各地的水体中 TC 浓度升高,范围从 ng/L 至 μg/L^[2].此外,TC 具有抗降解性和

潜在毒性,在水中中长期存在可能对人类健康和生态系统安全构成威胁.因此,水中 TC 的降解成为亟

收稿日期: 2024-07-31

基金项目: 河北省重点研发计划项目(19273601D)

* 责任作者,副教授,lyftry@126.com; ** 讲师,Zhlaza@163.com

待解决的问题。

基于过硫酸盐的高级氧化工艺因其强大的氧化能力而备受关注.过硫酸盐包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS), PDS 属于对称结构,稳定性较高,PMS 是典型的不对称过硫酸盐结构^[3].PDS 的标准氧化还原电位为 2.01V,作为 H₂O₂的磺酸基对称取代衍生物,较 H₂O₂更具可溶性和稳定性, PMS 较 PDS 是一种更温和但选择性更强的氧化剂,其氧化还原电位为 1.8V^[4],高氧化还原电位赋予二者在难降解有机物上的巨大潜力.然而, PMS 和 PDS 与大多数有机物之间的直接反应是缓慢低效的,在一定程度上限制了直接应用的效果^[5].在特定激活条件下,过硫酸盐可被激发生成硫酸根自由基(SO₄^{•-})、羟基自由基(•OH)以及单线态氧(¹O₂)等高效活性氧物质,显著促进污染物的氧化分解乃至矿化^[6],实现对污染物的有效处理.

生物质衍生的生物炭(BC),以其卓越的活化性能与环保优势,在催化剂领域得到了广泛的应用.BC 是在氧气受限的条件下,通过生物质的热解过程形成的一种多孔碳材料,具有持久的自由基和丰富的表面官能团^[7],加上缺陷结构和石墨化特性,使 BC 具有出色的电子供应与传递能力^[8],因此 BC 被认为是过硫酸盐的优良活化剂.研究揭示,BC 能够有效活化过硫酸盐,生成自由基和非自由基,并促进对 TC 的氧化分解^[9].进一步研究发现,BC 表面的羟基和羧基会增强自由基和非自由基的产生,且在不同反应条件和水环境因素的变化下,TC 的去除率稳定保持在 85%以上.彰显了 BC 在活化过硫酸盐处理 TC 污染中的强大潜力^[10].

由于分子结构上的差异,PDS 和 PMS 展现出不同的活化性能,针对 PDS 和 PMS 在同一系统中的活化差异仍需深入研究.本文采用高温热解法制备的玉米秸秆生物炭(Y-BC)作为活化剂,分别活化 PMS 和 PDS 降解水中 TC,对比分析 Y-BC 活化 PMS 和 PDS 的具体活性位点及其内在机制,优化 Y-BC 对 PMS 与 PDS 的活化性能.探讨初始 pH 值和共存阴离子对 TC 降解的影响,通过淬灭实验结合电子顺磁共振(EPR)检测结果,揭示 TC 降解过程中的关键活性物质,为不同过硫酸盐活化系统在抗生素降解领域的应用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

玉米秸秆、四环素(C₂₂H₂₄N₂O₈,TC)、过硫酸钠(Na₂S₂O₈,99%)、过硫酸氢钠(NaHSO₅,99%)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl,≥99%)、碳酸氢钠(NaHCO₃, ≥99%)、甲醇(MeOH, ≥99%)、无水乙醇(C₂H₅OH, ≥99%)、叔丁醇(TBA,98%)、对苯醌(P-BQ,98%)、糠醇(FFA,97%)和碘化钾(KI, ≥99%)试剂、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,99%)和 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP,99%)均购于上海麦克林生化科技有限公司,实验用水均为去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 Y-BC 的制备 用去离子水将玉米秸秆洗至水澄清,放入电热鼓风干燥箱内 90℃烘干至恒重,冷却至室温后粉碎过 100 目筛;取适量过筛玉米秸秆于石英舟中,在氮气条件下置于管式炉中进行高温热解,以 10℃/min 的升温速率升至 800℃,保持热解碳化 2h,冷却至室温后将产物研磨并过 200 目筛,过筛产物即 Y-BC,密封保存备用.

1.2.2 TC 降解实验 实验配制浓度为 20mg/L 的 TC 溶液 200mL 于锥形瓶中,投加适量 Y-BC 和 PDS、PMS(无特殊标注均为[Y-BC]=0.2g/L; [PDS]=0.5g/L; [PMS]=0.5g/L)置于恒温振荡器(25℃±2℃, 190r/min)中进行反应,分别在 10、20、30、40、50、60min 时取 5mL 样品,经 0.22μm 滤膜过滤后测定 TC 浓度. TC 去除率 R 由式(1)计算.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_t 为 t 时刻 TC 浓度, C₀ 为初始浓度.

分别在不同溶液初始 pH 值(3、5、7、9、11)和无机阴离子([Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻]=10mmol/L)条件下,研究单因素对 TC 降解的影响,空白组为 pH=7,且不添加任何阴离子. Cl⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻ 为水体中常见阴离子种类,且已有文献报道^[11],3 种离子对过硫酸盐活化降解抗生素均有一定的影响.选用 [MeOH]=500mmol/L、[TBA]=500mmol/L、[P-BQ]=50mmol/L 和 [FFA]=5mmol/L 分别作为 SO₄^{•-}、•OH、超氧自由基(O^{2•-})、和 ¹O₂ 等活性物质的淬灭剂,以及碘化钾([KI]=50mmol/L)作为电子转移途径的淬灭

剂进行淬灭实验^[12-14],空白组为相同实验条件不添加任何淬灭剂。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-7800F)观测生物炭表面形貌特征;采用全自动比表面积及孔隙分析仪(BET,Micromeritics ASAP 2460)分析样品的比表面积和孔隙分布;采用傅里叶红外光谱(FTIR,Thermo Scientific Nicolet iS20)探究表面官能团种类;采用拉曼光谱仪(Raman,Thermo Scientific DXR Raman Microscope)进一步了解样品缺陷结构.此外采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,Thermo Scientific K-Alpha)检测元素含量,电子顺磁共振(EPR,Bruker EMXPLUS-6/1)捕获活性氧物质;TC 浓度采用紫外可见光分光光度计(SK-G10123K)测定。

2 结果与分析

2.1 Y-BC 的表征

不同倍镜下 Y-BC 的 SEM 图如图 1(a)、(b)所示,可以看出 Y-BC 表面附着粗糙凸起,空隙丰富,呈紧实多孔形貌.Y-BC 的氮气吸附-脱附等温线(图 1(c))呈现典型的 IV 型吸附-脱附,并有明显的 H₃ 型滞后环,结合孔径分布图(图 1(d)),可观察到 3.9nm 处出现明显波峰,表明 Y-BC 孔径集中分布在 2~50nm 范围内,属介孔分级结构材料.通过 BET 计算得出 Y-BC 的比表面积为 324.37m²/g,孔径为 3.968nm,孔体积为 0.032m³/g.对比 Wang 等^[15]500℃热解制备的玉米秸秆生物炭比表面积仅为 10.74m²/g,孔体积为 0.025m³/g.高温炭化过程有效去除了脂肪族和挥发性物质,形成 Y-BC 独特的表面孔隙结构,增加了比表面积和孔隙结构^[16].

Y-BC 的 FTIR 谱图显示其表面含有丰富的官能团(图 2(a)),其中 670 和 796cm⁻¹ 处的特征峰反映 C-H 键的弯曲振动,1046cm⁻¹ 为 -COOH(羧基)的特征振动^[17],1114cm⁻¹ 对应 C-O 键的伸缩振动^[18],1620cm⁻¹ 处振动峰则代表 C=O 双键弯曲振动^[19].3399 和 3544cm⁻¹ 处振动属于 -OH 伸缩振动^[20].在活化 PMS 降解 TC 后,Y-BC 在 1046、1114 和 3399cm⁻¹ 处的 C-OOH、C-O 和 -OH 振动峰减弱,而活化 PDS 降解 TC 后无明显变化,说明这些含氧官能团参与了 PMS 的活化过程.与先前报道一致,即 Y-BC 表面含氧官能团为 PMS 活化的关键位点^[21].

Y-BC 的 Raman 光谱呈现两个显著宽峰(图 2(b)),即 1350cm⁻¹ 和 1580cm⁻¹ 处的 D 峰和 G 峰,D 波段关联碳晶体的缺陷与变形,而 G 波段则反映 sp² 杂化碳网络振荡,D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)是衡量 Y-BC 缺陷程度的关键指标,比值增大意味着石墨化程度降低,缺陷增多^[22].本研究中 Y-BC 的 I_D/I_G 值为 1.09,表明高温热解在促进 Y-BC 转化的同时,也诱导了石墨化结构的破坏,形成了丰富的缺陷结构.这些缺陷结构有望优化 Y-BC 的催化性能,对抗生素降解展现出积极作用^[23].

2.2 TC 降解性能

对 Y-BC 活化 PMS 和 PDS 降解 TC 动力学进行了预实验,发现两系统均为前段反应迅速而后段降解缓慢,PMS 系统中这一反应规律尤其明显,经前期数据拟合,两系统均不完全遵循一级动力学或二级动力学.对此,采用能同时符合两阶段反应的数学模型^[24]进行动力学研究,考察系统去除能力和反应趋势,动力学模型如式(2)所示。

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{\sigma t + \rho} \quad (2)$$

式中: σ 为斜率; ρ 为截距; C_t 为 t 时刻 TC 浓度; C_0 为 TC 初始浓度。

式(2)也可转换为

$$\frac{t}{1 - C_t/C_0} = \sigma t + \rho \quad (3)$$

据式(3),以 $t/(1 - C_t/C_0)$ 为 y 轴, t 为 x 轴,拟合可得到两个动力学常数,即 $\frac{1}{\rho}$ (min⁻¹) 和 $\frac{1}{\sigma}$ 。

式(2)微分得到式(4)。

$$\frac{dC_t/C_0}{dt} = -\frac{\rho}{(\sigma t + \rho)^2} \quad (4)$$

在初始反应阶段($t \approx 0$)时,可表示为式(5)。

$$\frac{dC_t/C_0}{dt} = -\frac{1}{\rho} \quad (5)$$

因此, $\frac{1}{\rho}$ (min⁻¹) 可代表初始降解速率。

根据式(3)并结合截距的定义, σ 可写成式(6)。

$$\sigma = \frac{\Delta[t/(1 - C_t/C_0)]}{\Delta t} \quad (6)$$

当 t 接近无穷大时, σ 可表示为式(7)。

$$\sigma = \frac{1}{1 - C_{t \rightarrow \infty}/C_0} \quad (7)$$

也可转换为式(8).

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - C_{t \rightarrow \infty} / C_0 \quad (8)$$

因此, $\frac{1}{\sigma}$ 可表示为污染物最大降解能力或系统最大氧化能力.

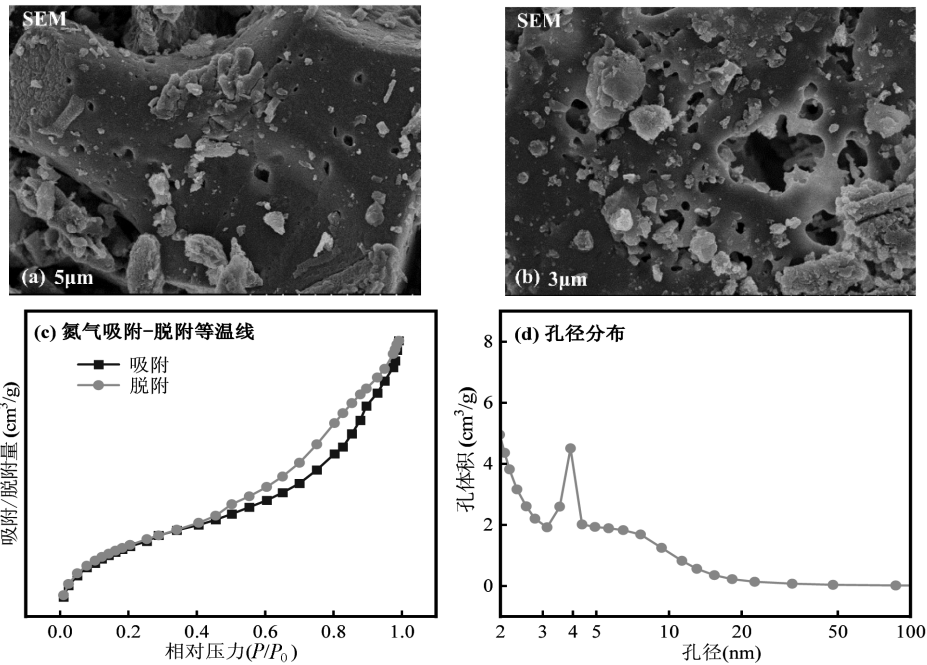


图 1 Y-BC 的 SEM 图像和孔径分析

Fig.1 SEM image and aperture analysis of Y-BC

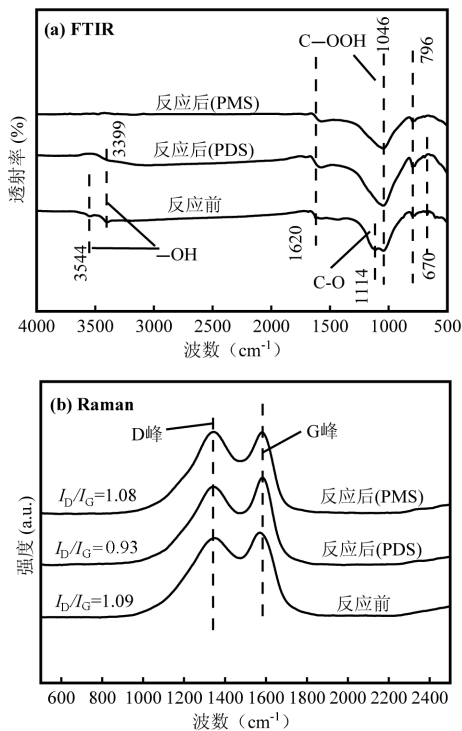


图 2 官能团和缺陷结构分析

Fig.2 Functional group and defect structure analysis

60min 时,单独 Y-BC 吸附 TC 去除率仅为 5.0%,单独 PMS 和 PDS 系统对 TC 的去除率分别为 38.3% 和 11.4%.经 Y-BC 活化后,Y-BC+PMS 和 Y-BC+PDS 系统对 TC 的去除率分别提高了 48.5%和 64.3%,这说明 Y-BC 在 PMS 或 PDS 系统中主要表现为活化作用,其中 Y-BC+PMS 系统降解 TC 的能力更高且反应迅速,10min 后 TC 去除率基本不变.采用式(2)动力学模型拟合出的各系统理论最大降解能力与实际去除率相比,数据基本一致(图 3(b)),可见此动力学模型可以模拟 Y-BC 活化过硫酸盐降解 TC 反应.由图 3(b)还可以看出 Y-BC+PMS 系统展现出最高的初始降解速率,分别是单独 PMS 和 Y-BC+PDS 系统的 17.7 和 1.9 倍.

图 4 评估了溶液初始 pH 值对 Y-BC+PDS 及 Y-BC+PMS 系统在 60min 内降解 TC 的影响.图 4(a)显示,反应 60min 时, Y-BC+PDS 系统在初始 pH 值为 3~7 范围内,TC 去除率波动较小(<10%).初始 pH =5 时 TC 去除率最高,为 75.7%,在初始 pH =9 和 11 时去除率显著受抑,反应 60min 时,TC 去除率分别为 48.4%和 47.9%.表明 Y-BC+PDS 系统在酸性和中性

图 3(a)对比了不同系统下 TC 的去除率.反应

环境下适应性更佳.值得注意的是,初始 pH=7 时,TC 初始降解速率最低,这可能是由于中性条件下无电荷效应.研究表明酸碱条件下电荷效应可促进 TC 电子转移加速其降解^[25],但高 OH⁻浓度会消耗 PDS,减少 SO₄⁻自由基生成(式(9)),进而碱性条件下 TC 去除率降低. Y-BC+PMS 系统对 pH 值变化展现出良好适应性(图 4(b)),反应 60min, 初始 pH=3~11 时,TC 去除率稳定在 80.9%~86.8%.由图 4(b)还可以看出,初始 pH=3 时,初始降解速率最低,这可能是由于 H⁺与 PMS 的过氧键形成强氢键所致^[26].此外碱性条件下(初始 pH=9~11),PMS 与 OH⁻反应生成活性较低的 SO₄²⁻和 SO₅⁻(式(10)、(11)),也会造成初始降解速率较中性条件降低,但有一部分 SO₄²⁻会生成活性更高的 O₂⁻从而缓解对 TC 的降解影响^[28] (式(12)).

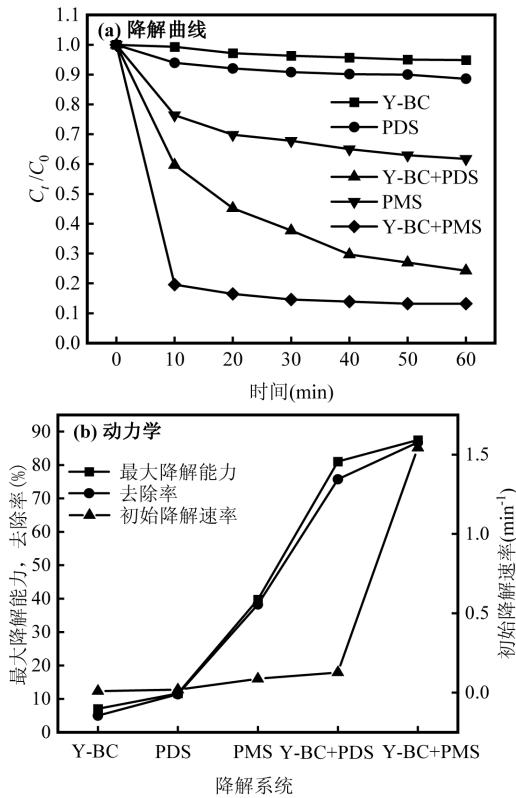


图 3 不同系统对 TC 的去除
Fig.3 Removal of TC by different systems

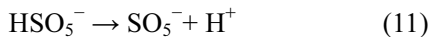
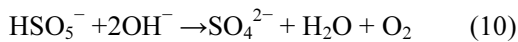


图 5(a)为水体中无机阴离子对 Y-BC+PDS 系统降解 TC 的影响.由图 5(a)可知,反应 60min 时,除

HCO₃⁻导致去除率下降 7.6%并减缓初始降解速率(约空白组的 0.85 倍)外,其他阴离子影响较小(TC 去除率降低均<3%).HCO₃⁻的抑制作用主要归因于 HCO₃⁻能淬灭系统中的 SO₄⁻和·OH,生成活性较低的 HCO₃⁻和 CO₃⁻(式(13)、(14))^[29].值得注意的是,Cl⁻初始降解速率虽比空白组高 1.54 倍,但 Cl⁻也会消耗关键 SO₄⁻和·OH 自由基(式(15)、(16)),从而 TC 去除率影响较小.

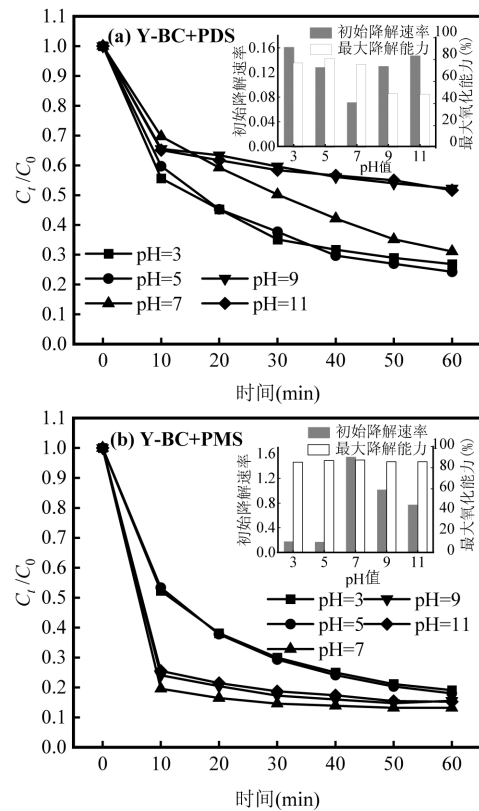
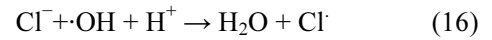
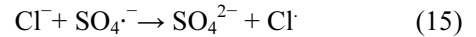
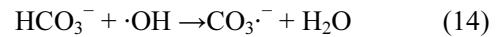
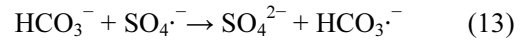


图 4 溶液初始 pH 值对 TC 降解的影响
Fig.4 Effect of initial pH of solution on TC degradation

图 5(b)展示了 Y-BC+PMS 系统在不同阴离子存在下对 TC 降解的影响.Cl⁻和 NO₃⁻几乎无影响,而 HCO₃⁻提升降解效果,反应 60min 时,TC 去除率从 86.8%增至 91.9%,初始降解速率也提升了 1.89 倍.图 6 进一步探究不同浓度 HCO₃⁻在 10min 内对 PMS 系统的促进效果,由图 5(b)可知未添加 HCO₃⁻时,10min 时 TC 去除率为 80.3%,图 6 中显示当 HCO₃⁻浓度为 5mmol/L 时对 TC 降解无影响,随 HCO₃⁻浓度增加至 10 和 15mmol/L,TC 去除率分别提升至 87.2%和 88.6%.然而,当浓度增加至 20mmol/L 时,由于过量 HCO₃⁻引发 SO₄⁻和·OH 自由基淬灭,TC 去除率相比 15mmol/L 时降低 5.0%.

HCO_3^- 促进降解机制可归结于以下两点:1) HCO_3^- 与PMS反应产生大量选择性二次氧化剂(如 HCO_4^- 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$),这些弱氧化剂能高效靶向有机污染物,相比之下,强氧化自由基(如 $\cdot\text{OH}$)因非选择性易被削弱^[30-31],而过量 HCO_3^- 则会造成大量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基淬灭,降低TC去除率;2) HCO_3^- 促进了目标有机物向PMS的电子转移,从而促进了TC的降解.Ahn等^[32]研究结果显示10mmol/L HCO_3^- 会加速电子转移促进PMS的分解,与本实验数据相一致.



2.3 TC降解机理分析

过硫酸盐活化降解TC涉及自由基与非自由基途径.其中自由基途径源于过硫酸盐的O-O键断裂,非自由基途径则涵盖表面电子转移及 $^1\text{O}_2$ 的生成^[33].对Y-BC+PDS和Y-BC+PMS系统中的主要活性物种进行淬灭实验.结果如图7(a)所示,反应60min时,在Y-BC活化PDS系统中,自由基淬灭剂对TC去除率影响有限(<10%),而FFA和KI淬灭剂添加使TC去除率从75.7%降至55.70%和59.65%,表明非自由基路径 $^1\text{O}_2$ 和电子转移为TC降解的主导机制.图7(b)揭示了在Y-BC活化PMS降解TC系统中, $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基为主要活性物质,具体表现为加入FFA和TBA淬灭剂后去除率从86.8%降至66.11%和71.51%,而MeOH、P-BQ加入后去除率分别减少至74.61%、81.67%.值得注意的是,KI加入本欲阻断电子转移途径,却意外提升去除率至91.9%,尽管初始降解速率仍受抑制(为空白组的0.09倍),表明该系统复杂,电子转移路径可能非主导但具有调控作用.

为进一步验证两种反应系统中的自由基和非自由基生成情况,进行了EPR捕获,选择DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯啉)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的自旋捕获剂,TEMP作为 $^1\text{O}_2$ 捕获剂,形成稳定的加合物进行鉴定^[14].图7(c)、(d)展示了Y-BC活化PDS与PMS降解TC的EPR检测结果.Y-BC+PDS系统中,检测到了DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和TEMP- $^1\text{O}_2$ 的明显信号,确认生成了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $^1\text{O}_2$,结合淬灭结果,发现自由基对TC降解作用有限,而 $^1\text{O}_2$ 和电子转移主导的非自由基途径起主导作用.Y-BC+PMS系统中,虽同样检测到DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号,但TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号微弱,再结合淬灭实验分析, $\cdot\text{OH}$ 为主要氧化物质,而 $^1\text{O}_2$ 贡献有限.加入FFA后去除率降低可能是因为FFA直接与PMS发生反应,进而消耗PMS减少TC的降解,且微弱TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号或因PMS自分解产生少量 $^1\text{O}_2$ 所致^[34].因此,Y-BC活化PMS降解TC主要依赖 $\cdot\text{OH}$ 主导的自由基途径.

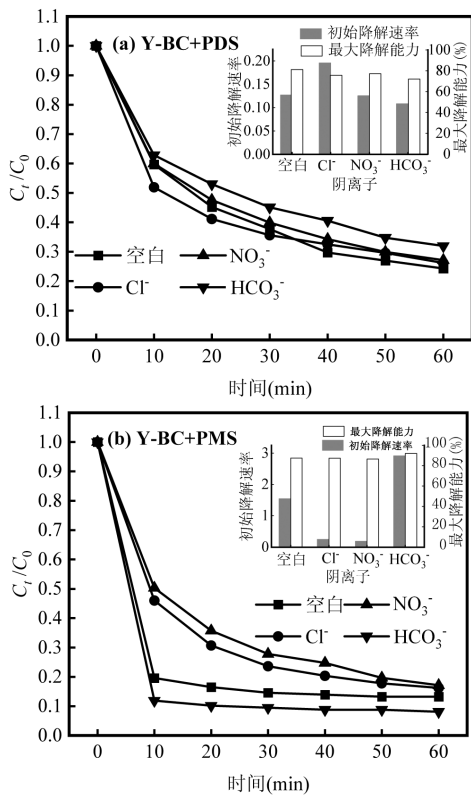


图5 共存阴离子对TC降解的影响

Fig.5 Effects of coexisting anions on TC degradation

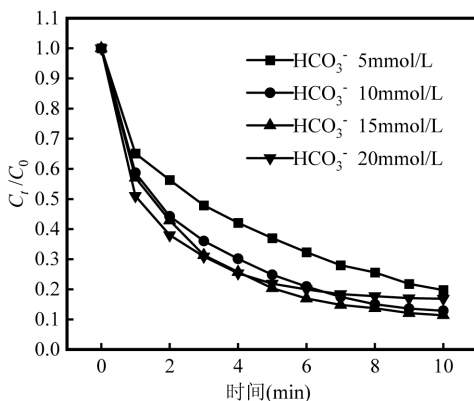


图6 HCO_3^- 对TC降解的影响

Fig.6 Effects of HCO_3^- on TC degradation

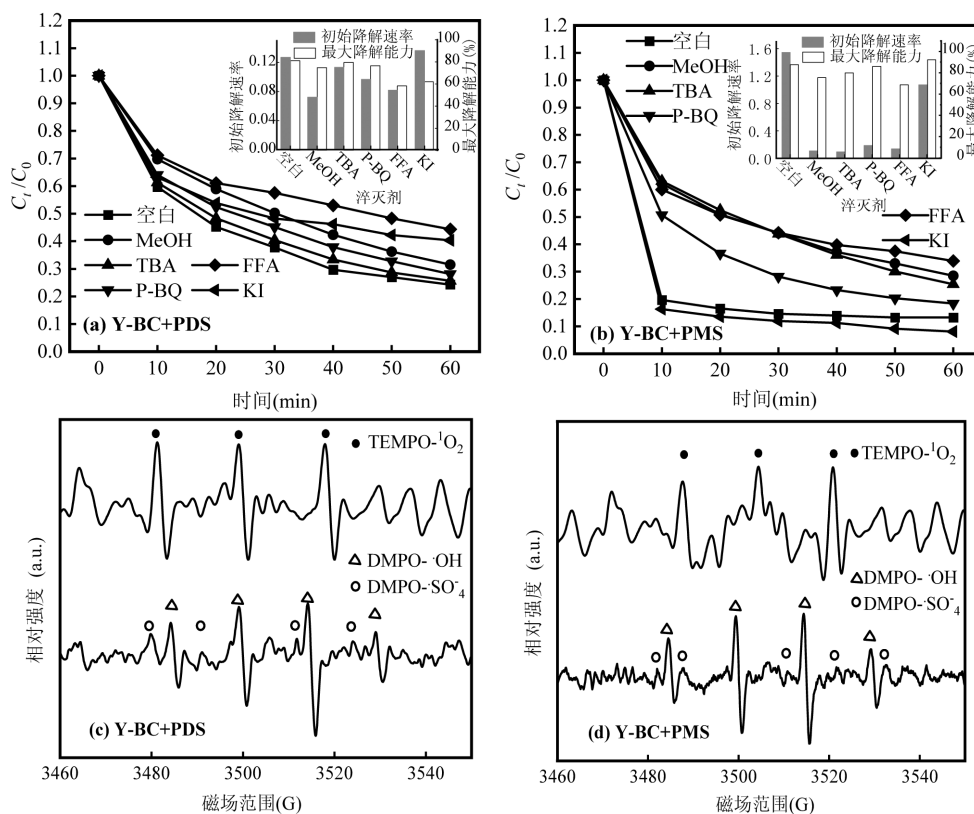


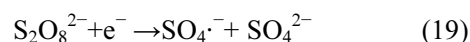
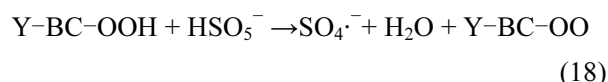
图 7 淬灭实验和 EPR 检测

Fig.7 Capture experiments and detection of EPR

以上结果虽已明确 Y-BC 可活化不同过硫酸盐产生相应活性物质,但仍需要全面分析以确定具体机理途径.为此,对反应前后 Y-BC 活性位点的变化进行了深入研究.

图 8 显示了不同官能团与元素的具体变化,图 8(a) 中反应前的 C1s 峰可分为 C—C/C=C(284.80eV)、C—O—C(285.8eV)、C—O(288.3eV)、C—OOH(290.3eV) 和 $\pi-\pi^*$ 键(293.5eV).N1s 峰则可拟合分为石墨氮(402.5eV)、吡咯氮(400.9eV)、吡啶氮(398.9eV)以及氮氧化物(403.8eV).活化 PMS 后,Y-BC 中石墨 C、C—O、C—OOH 及 $\pi-\pi^*$ 含量减少,表明 PMS 的活化过程消耗了生物炭的共轭石墨结构和含氧官能团,高度石墨化的共轭结构作为自由移动 π 电子的储存库,通过电子流和转移促进了 PMS 的活化^[35].结合图 2(a) 的 FTIR 图谱,证实 C—OOH、C—O 和—OH 等官能团可以有效激活 PMS 生成自由基(式(17)~(18))^[36-37].活化 PDS 后, Y-BC 中石墨 C 含量大幅下降,表明石墨结构消耗显著,对比图 2(b) 的 Raman 光谱图,活化 PDS 后 Y-BC 的 I_D/I_G 值从 1.09 降至 0.93,揭示反应消耗了缺陷位点,暴露出更多高度杂化的有序碳网络,增强了 Y-BC 的

石墨程度,故生物炭在活化 PDS 降解 TC 的过程中展现出石墨结构和缺陷之间的循环稳定性^[38].同时,Y-BC 内高电子密度缺陷结构加速电子传递,为 PDS 活化提供电子,促进 TC 降解^[39],与淬灭结果中电子转移的重要作用相呼应,kim 等^[19]先前的研究也指出,PDS 可由 Y-BC 缺陷结构供应电子激活,生成自由基与非自由基(式(19)~(23)).反应前后的 N1s 峰显示,生物炭活化 PMS 和 PDS 后吡啶氮含量均明显下降,Tan 等^[40]研究发现,吡啶氮作为 Lewis 碱基位点,通过诱导效应增强 Y-BC 表面电位的不均匀分布,从而促进有机物的降解,因此后续可考虑掺杂 N 元素以提高生物炭的活化性能.图 8(d)元素总谱显示,两种过硫酸盐系统反应后氧元素含量均上升,表明反应过程中两种过硫酸盐被表面活性基团给电子激活,进而破坏 O—O 键形成自由基或非自由基,诱发生物炭表面氧化^[41].可能的反应机理如图 9 所示.



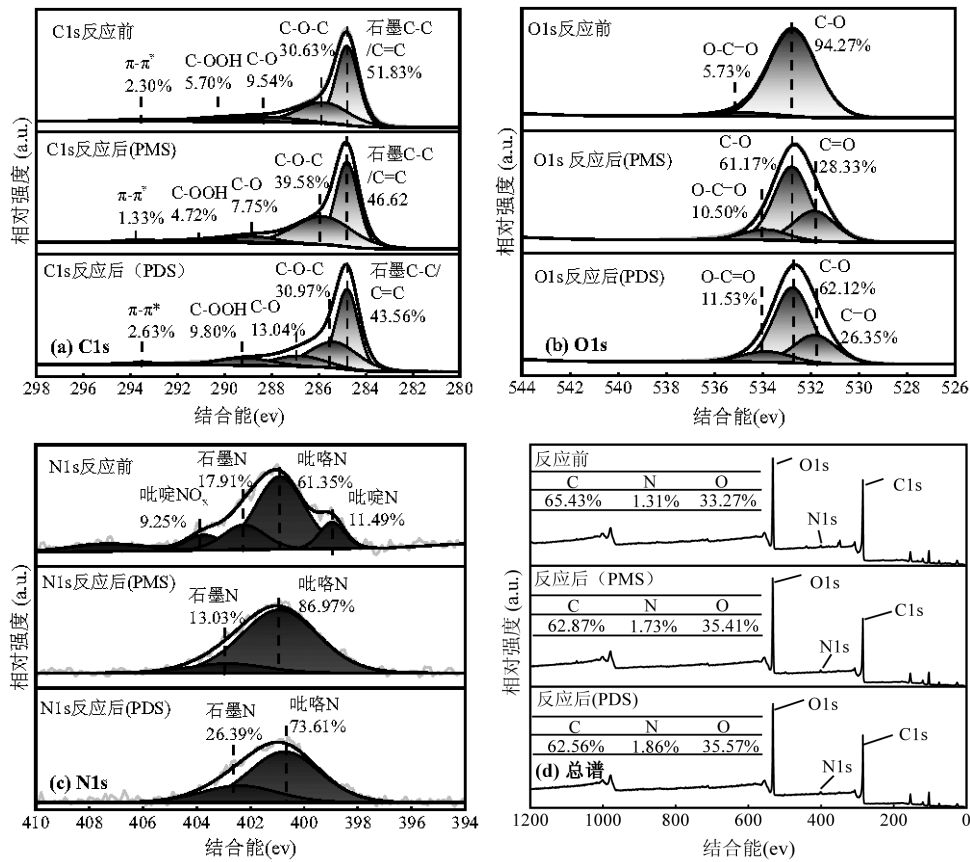
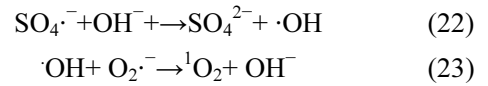
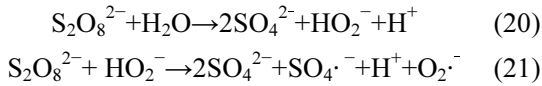


图 8 生物炭反应前后的 XPS 分析

Fig.8 XPS analysis before and after biochar reaction

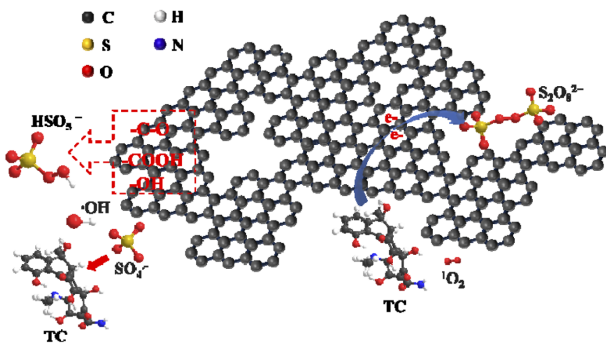


图 9 Y-BC 活化 PDS 和 PMS 降解 TC 机理

Fig.9 Mechanism of TC degradation by Y-BC activation PDS/PMS

3 结论

3.1 SEM、FTIR 及 Raman 的分析表明,实验制备的 Y-BC 具备多孔结构,表面富集含氧官能团和缺陷结构,是优良的催化剂选择。

3.2 Y-BC 活化 PDS 与 PMS 降解 TC 的效率分别为 75.7%与 86.8%,PDS 系统在初始 pH=9 和 11 的碱性条件呈抑制效果,TC 去除率分别降至 48.4%和 47.8%;PMS 系统 pH 值适应性广(3~11),TC 去除率均在 80%以上.在 10mmol/L 阴离子浓度下,Cl⁻和 NO₃⁻对两系统影响甚微,TC 去除率仅降低 3%左右;HCO₃⁻轻微抑制 PDS 活化系统,去除率降低 7.6%,却能促进 PMS 降解 TC,HCO₃⁻浓度为 10mmol/L 时,TC 去除率增至 91.9%,初始降解速率提升 1.89 倍。

3.3 EPR 检测证实两系统均生成 SO₄^{·-}、·OH 和 ¹O₂.结合淬灭结果和活性位点分析,PDS 活化系统以 Y-BC 缺陷结构为主要活性位点,依赖 ¹O₂ 和电子转移降解 TC;而 PMS 系统则侧重于官能团为主要活性位点,·OH 自由基成为降解 TC 的关键氧化物质。

参考文献:

- [1] Daghbir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013,11(3):209-227.
- [2] Gopal G, Alex S A, Chandrasekaran N, et al. A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques [J]. *Rsc Advances*, 2020,10(45):27081-27095.
- [3] Li D, Zhang S, Li S, et al. Mechanism of the application of single-atom catalyst-activated PMS/PDS to the degradation of organic pollutants in water environment: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023,397:136468.
- [4] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(10):5911-5919.
- [5] Jiang M, Lu J, Ji Y, et al. Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen [J]. *Water Research (Oxford)*, 2017,116:324-331.
- [6] Dou J, Cheng J, Lu Z, et al. Biochar co-doped with nitrogen and boron switching the free radical based peroxydisulfate activation into the electron-transfer dominated nonradical process [J]. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 2022,301:120832.
- [7] Wang R, Huang D, Liu Y, et al. Recent advances in biochar-based catalysts: Properties, applications and mechanisms for pollution remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,371:380-403.
- [8] Zhu H, Guo A, Wang S, et al. Efficient tetracycline degradation via peroxymonosulfate activation by magnetic Co/N co-doped biochar: Emphasizing the important role of biochar graphitization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450:138428.
- [9] Zhuo S, Sun H, Wang Z, et al. A magnetic biochar catalyst with dual active sites of Fe₃C and Fe₃N derived from floc: The activation mechanism for persulfate on degrading organic pollutant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,455:140702.
- [10] Fan X, Zhang W, Liu Y, 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.
- [11] Wang S, Meng X, Yan X, et al. Iron and nitrogen modified sludge biochar efficiently activated persulfate for mineralization of sulfamethoxazole in groundwater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(6):111319.
- [12] Tan C, Lu X, Cui X, et al. Novel activation of peroxymonosulfate by an easily recyclable VC@Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced degradation of sulfadiazine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363:318-328.
- [13] Zhu S S, Li X J, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(1):307-315.
- [14] 周舟,汤磊,赵旭强,等.阴离子对层状 Mo₂C/过氧单硫酸盐降解氯霉素类抗生素的影响 [EB/OL]. *中国环境科学*, 1-10[2024-09-18].<https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231214.001>. Zhou Z, Tang L, Zhao X Q, et al. Effect of inorganic anions on the de-gradation of chloramphenicol antibiotics by layered Mo₂C/peroxonosulfate system [EB/OL]. *China Environmental Science*,1-10 [2024-09-18].<https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231214.001>.
- [15] Wang B, Li Y N, Wang L. 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.
- [16] Ahmad M, Lee S S, Dou X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. *Bioresource Technology*, 2012,118:536-544.
- [17] Wang J, Liao Z, Ifthikar J, et al. One-step preparation and application of magnetic sludge-derived biochar on acid orange 7removal via both adsorption and persulfate based oxidation [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(3):18696-1876.
- [18] Chen L, Jiang X, Xie R, et al. A novel porous biochar-supported Fe-Mn composite as a persulfate activator for the removal of acid red 88 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,250:117232.
- [19] Kim D, Ko S. Effects of thermal modification of a biochar on persulfate activation and mechanisms of catalytic degradation of a pharmaceutical [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,399:125377.
- [20] Zhu K M, Wang X S, Geng M. Catalytic oxidation of clofibric acid by peroxydisulfate activated with wood-based biochar: Effect of biochar pyrolysis temperature, performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,374:1253-1263.
- [21] Hussain I, Li M, Zhang Y, et al. Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,311:163-172.
- [22] Sun R, Zhang X, Wang C, et al. Co-carbonization of red mud and waste sawdust for functional application as Fenton catalyst: Evaluation of catalytic activity and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(4):105368.
- [23] Ouyang D, Chen Y, Yan J, et al. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: Important role of biochar defect structures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,370:614-624.
- [24] Gong H, Chu W, Xu K, et al. Efficient degradation, mineralization and toxicity reduction of sulfamethoxazole under photo-activation of peroxymonosulfate by ferrate (VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,389:124084.
- [25] Liu J, Zhu J, Zeng X, et al. Enhanced activation of persulfate by bimetal and nitrogen co-doped biochar for efficient degradation of refractory organic contaminants: The role of the second metal [J]. *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024,193:112191.
- [26] 贾华,牛建瑞,高玮,等.电子转移主导的载钴生物炭活化 PMS 降解四环素 [J]. *环境科学学报*, 2024,44(3):51-60. Jia H, Niu J R, Gao W, et al. Electron transfer dominated cobalt-loaded biochar activation of PMS for tetracycline degradation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44(3):51-60.
- [27] He Q, Zhao C, Tang L, et al. Peroxymonosulfate and peroxydisulfate activation by fish scales biochar for antibiotics removal: Synergism of N, P-codoped biochar [J]. *Chemosphere*, 2023,326:138326.
- [28] Huang N, Wang T, Wu Y, et al. Preparation of magnetically recyclable hierarchical porous sludge-pine needle derived biochar loaded CoFe₂O₄ nanoparticles for rapid degradation of tetracycline by activated PMS [J]. *Materials Today Communications*, 2023,35:

- 106313.
- [29] Ma Y, Chen X, Tang J, et al. An in-situ electrogenerated persulfate and its activation by functionalized sludge biochar for efficient degradation of sulfamethoxazole [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023,423:138768.
- [30] Fan Y, Li Y, Hayat F, et al. Multi-targeted removal of coexisted antibiotics in water by the synergies of radical and non-radical pathways in PMS activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,305:122475.
- [31] Yang X, Duan Y, Wang J, et al. The Impact of peroxymonocarbonate (HCO_4^-) on the transformation of organic contaminants during hydrogen peroxide (H_2O_2) in situ chemical oxidation (ISCO) [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019,6(12):781-786.
- [32] Ahn Y, Kim J, Kim K. Activation of peroxymonosulfate by bicarbonate and acceleration of the reaction by freezing [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,785:147369.
- [33] Diao Z, Zhang W, Liang J, et al. Removal of herbicide atrazine by a novel biochar based iron composite coupling with peroxymonosulfate process from soil: Synergistic effect and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,409:127684.
- [34] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(10):5911-5919.
- [35] Tang F, Dai H, Yang X, et al. Nitrogen and sulfur co-doped watermelon rind as an ordered mesoporous biochar activated peroxymonosulfate (PMS) for efficient tetracycline degradation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(2):112302.
- [36] Yang S, Yang X, Shao X, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,186(1):659-666.
- [37] Wei T, Meng Y, Ai D, et al. Ball milling Fe_3O_4 @biochar cathode coupling persulfate for the removal of sulfadiazine from water: Effectiveness and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(6):108879.
- [38] Xia X, Zeng S, Li K, et al. Unraveling the outstanding catalytic efficiency of unprocessed bone-derived biochar: A deep dive into the mechanisms of native organic encapsulation and defective nitrogen doping in boosting persulfate activation for tetracycline degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025,353:128571.
- [39] Zhang Y, Xu M, Liang S, 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.
- [40] Tan J Q, Chen X M, Shang M R, et al. N-doped biochar mediated peroxydisulfate activation for selective degradation of bisphenol A: The key role of potential difference-driven electron transfer mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,468:143476.
- [41] Liu Y N, Luo J, Tang L, et al. Origin of the enhanced reusability and electron transfer of the carbon-coated Mn_3O_4 nanocube for persulfate activation [J]. *ACS Catalysis*, 2020,10(24):14857-14870.

作者简介：杨梦鑫(2000-),女,安徽宿州人,河北科技大学硕士研究生,主要研究方向为污水处理技术.986700687@qq.com.