李世尧,余 静,徐冬莹.磁性 MZF@PDA-PAC 活化过一硫酸盐降解水中双氯芬酸钠的机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):185-197.
Li S Y, Yu J, Xu D Y. Degradation mechanism of diclofenac sodium by potassium persulfate activated by magnetic MZF@PDA-PAC in water [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):185-197.

磁性 MZF@PDA-PAC 活化过一硫酸盐降解水中双氯芬酸钠的机制

李世尧,余 静*,徐冬莹 (成都信息工程大学资源环境学院,四川 成都 610225)

摘要：为制备易固液分离和稳定性好的高效非均相碳基磁性催化剂活化过一硫酸钾(PMS),本文以 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$(MZF)磁性纳米颗粒(MNPs)为磁核,利用多巴胺(DA)和活性炭(PAC),通过分步沉积法制备得到磁性纳米复合物 MZF@PDA-PAC,采用扫描电镜、透射电镜和振动样品磁强计等对 MZF@PDA-PAC 进行了表征,研究了 MZF@PDA-PAC 活化 PMS 降解双氯芬酸钠(DS)的效能,探究了 DS 的去除机理及 MZF@PDA-PAC 活化 PMS 的机制.结果表明,MZF@PDA-PAC 具有“核-壳”结构,在水中具有优异的分散性能和固液分离性能;MZF@PDA-PAC+PMS 体系能通过自由基途径($SO_4^{\bullet-}$、HO·和 $O_2^{\bullet-}$)和非自由基途径(电子转移)去除 DS,DS 去除率和 TOC 去除率分别为 99.50%和 66.32%,MZF@PDA-PAC 具有较好的稳定性与循环使用性能,在难降解有机污染物去除方面具有广阔的应用前景.

关键词：磁性催化剂；非均相；硫酸根自由基；双氯芬酸钠；降解
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)01-0185-13

Degradation mechanism of diclofenac sodium by potassium persulfate activated by magnetic MZF@PDA-PAC in water. LI Shi-yao, YU Jing*, XU Dong-ying (College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1)：185~197

Abstract：To prepare a highly efficient heterogeneous carbon-based magnetic catalyst with excellent solid-liquid separation properties and good stability for activating potassium peroxymonosulfate (PMS), this study employed Mn . Zn . Fe O (MZF) magnetic nanoparticles (MNPs) as the magnetic core, and dopamine (DA) along with powdered activated carbon (PAC) was utilized to synthesize the magnetic nanocomposite MZF@PDA-PAC through a step-by-step deposition method. MZF@PDA-PAC was characterized using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and a vibrating sample magnetometer (VSM). The efficiency of MZF@PDA-PAC in activating PMS for the degradation of diclofenac sodium (DS) was investigated, along with the removal mechanism of DS and the activation mechanism of PMS by MZF@PDA-PAC. The results showed that MZF@PDA-PAC possessed a "core-shell" structure, which exhibited excellent dispersibility and solid-liquid separation performance in water. Both radical pathways ($SO_4^{\bullet-}$, HO· and $O_2^{\bullet-}$) and non-radical pathways (electron transfer) played important roles in DS removal in the MZF@PDA-PAC+PMS system, with DS and TOC removal efficiencies of 99.50% and 66.32%, respectively. MZF@PDA-PAC was shown to have high stability and good recyclability, which has broad application prospect in the degradation of refractory organic compounds.

Key words：magnetic catalyst；heterogeneous；sulfate radica；diclofenac sodium；degradation

双氯芬酸钠(DS)具有抗炎、镇痛及解热作用,是使用非常广泛的药物和个人护理品,具有高水溶性且难生物降解,污水处理厂进水中 DS 的浓度在 0.44~7.15 μg/L 之间,现有常规水处理工艺对 DS 去除率大约为 30%~70%[1],污水中未完全去除的 DS 排放进入水环境,导致其在水环境中不断累积,目前在地表水、地下水和海水中均已检测到 DS[2].即使水环境中 DS 的浓度处于痕量水平,也会给生物体造成不良的影响[3-5];DS 在成分复杂的水体中还能与其他药物结合,大大增加其毒性[6-7].难生物降解的 DS 作为卤代有机污染物,具有生态毒性和生物蓄积性,DS 对水环境中生物和人类健康均存在潜在的威胁和安全隐患[8-9],因此,研究污水中 DS 的去除具有重要意义.

去除污水中难生物降解有机污染物的方法较多[10-14],基于 $SO_4^{\bullet-}$ 的高级氧化技术(SR-AOPs)具有氧化能力强、自由基产率较高、适用 pH 值范围广、处理效率对氧化剂浓度和背景成分等依赖性较小以及固体催化剂储存和运输成本低等诸多优点,因此 SR-AOPs 是当前处理难降解有机污染物最有效,

收稿日期：2024-05-13

* 责任作者, 副教授, yujing@cuit.edu.cn

最具应用前景的技术之一.

不管均相还是非均相体系,过渡金属均可活化过一硫酸钾(PMS)或过二硫酸钾(PDS)生成 $SO_4^{\bullet-}$,由于非均相催化剂能在较宽的 pH 值范围内保持反应活性,可解决中性和碱性环境下,均相体系中金属沉淀的问题,故非均相体系比均相体系更有优势,但是非均相过渡金属催化剂在使用过程中也存在活性组分流失的问题.

活性炭、石墨烯、碳纳米管和生物炭等碳材料也可活化 PMS 和 PDS[15-17],碳材料催化剂的活性甚至高于常用的 Fe_3O_4、Co_3O_4、MnO_2 等金属氧化物[18],故碳材料催化剂被视为过渡金属催化剂的有效替代品.活性炭作为催化剂虽不存在金属流失造成的二次污染,但使用后的活性炭固液分离难.

若以具有催化功能的磁性纳米颗粒(MNPs)为核,利用粉末活性炭(PAC)包覆 MNPs,制备一种易固液分离、稳定性好、催化活性高的“核-壳”型碳基磁性催化剂有望突破 SR-AOPs 在使用过程中存在的上述瓶颈问题.

本文以实验室前期制备的磁性纳米颗粒 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$(MZF)MNPs 为磁核,在室温下,利用多巴胺(DA)和 PAC 通过分步沉积法制备得到“核-壳”型碳基磁性催化剂 MZF@PDA-PAC,采用扫描电镜、透射电镜和振动样品磁强计等对 MZF@PDA-PAC 进行了表征,研究了 MZF@PDA-PAC 活化 PMS 降解 DS 的效能及其稳定性与重复使用性能,分析了 DS 的去除机理;基于猝灭实验结果,利用电子顺磁共振波谱仪探究了 MZF@PDA-PAC+PMS 体系中的活性氧化物种类,利用 X 射线光电子能谱确定了主要的活性位点,推测了 MZF@PDA-PAC 活化 PMS 的机制.研究结果可为制备易固液分离、稳定性好、催化活性高的高效非均相碳基磁性催化剂活化 PMS 提供切实可行的策略.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

双氯芬酸钠、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、盐酸多巴胺、粉末活性炭、过一硫酸钾、无水甲醇、叔丁醇、苯酚,上述材料均为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂;MZF-MNPs(自制).

UV-2250 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司);DX-2700BH 型 X 射线衍射仪(XRD,丹东浩元仪器有限公司);SSA-4200 型孔隙及比表面积分析仪(北京比奥德电子技术有限公司);Zeiss Merlin Compact 型扫描电子显微镜(SEM,上海蔡司光学仪器国际贸易有限公司);Tecnai G2F30 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM,美国 FEI 公司);LakeShore7404 型振动样品磁强计(VSM,美国 LakeShore 公司);K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Scientific 公司);ICPOES-725 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP,安捷伦科技有限公司);Bruker EMXplus 型顺磁共振波谱仪(EPR,瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司);Multi N/C 2100 型总有机碳分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司);761 型阴离子色谱仪(瑞士万通中国有限公司).

1.2 MZF@PDA-PAC 的制备

实验室前期利用溶胶-凝胶法已制备得到 MZF-MNPs[19].称取 0.1g MZF-MNPs 于 250mL 三口烧瓶中,加入 200mL pH=8.50Tris 溶液,在 35℃,200r/min 条件下,水浴机械搅拌 3h 使其分散均匀;然后将 0.020g DA 快速加入三口烧瓶中,在 35℃,200r/min 条件下,边搅拌边加入 1mol/L 的 NaOH 溶液至溶液 pH=8.50,水浴机械搅拌 4h 后,得到聚多巴胺(PDA)包覆的 MZF-MNPs(MZF@PDA);然后在三口烧瓶中加入 0.25g PAC,继续水浴机械搅拌 4h 后,停止搅拌进行磁分离,将所得固体产物先用蒸馏水洗涤至中性,再用无水乙醇洗涤,最后将所得固体产物置于 60℃的真空干燥箱中干燥 24h,得到“核-壳”型碳基磁性催化剂 MZF@PDA-PAC,制备过程示意图如图 1 所示.

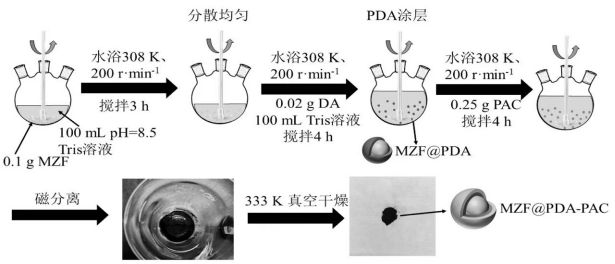

图 1 MZF@PDA-PAC 的制备示意

Fig.1 Preparation flow chart of MZF@PDA-PAC

1.3 实验方法

1.3.1 MZF@PDA-PAC 的催化活性 将 30mg/L

的 DS 溶液加入到锥形瓶中,在 35℃、200r/min 条件下,于回旋式气浴恒温振荡器内预热 30min 后加入催化剂(0.2g/L),吸附 240min 后作为降解起点,加入 PMS(0.15g/L)并计时,降解一定时间后取样、磁分离并通过 0.22μm 滤膜抽滤,利用紫外−可见光分光光度计分析不同时刻降解液中的 DS 浓度(图 2),计算 DS 去除率:

$$\text{DS去除率}=\left(1-c_t/c_0\right)\times 100\% \quad (1)$$

式中:c_0 和 c_t 分别为吸附 240min 后 DS 溶液的浓度和不同时刻降解液中 DS 的浓度,mg/L.

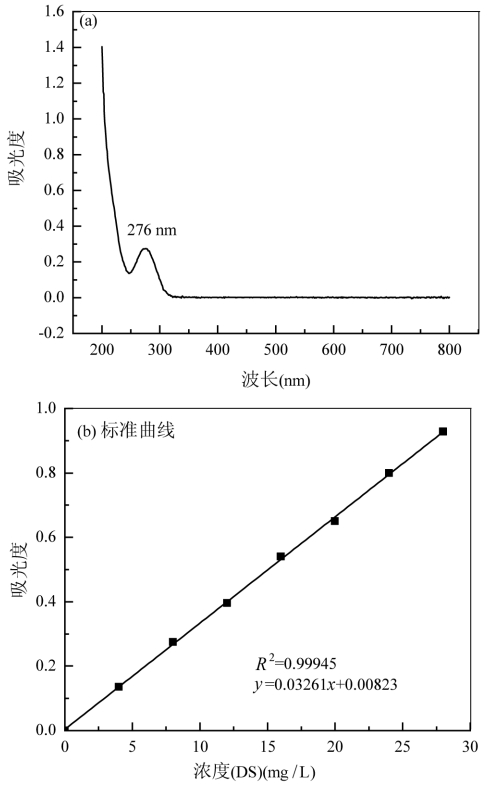

图 2　DS 的紫外全扫描图及标准曲线

Fig.2　Ultraviolet scanning chart and standard curve of DS

1.3.2　自由基猝灭实验　在 DS 溶液(30mg/L)中加入 MZF@PDA−PAC(0.2g/L),在 35℃, 200r/min 条件下,于恒温振荡器内吸附 120min 后作为降解起点,向体系分别加入甲醇(50mL/L)、叔丁醇(100mL/L)和苯酚(100mL/L)后,再立即加入 PMS(0.15g/L)并计时,反应结束后立即进行磁分离,取液相经 0.22μm 滤膜过滤后,利用紫外−可见光分光光度计分析 DS 浓度,计算 DS 去除率.

1.3.3　MZF@PDA−PAC 的电化学性能测试　称取 10mg MZF@PDA−PAC 分散于 490μL 的乙醇溶液中,加入 500μL 的蒸馏水和 10μL 全氟磺酸溶液,超声 30min 充分分散,然后将 10μL 液相逐滴涂于玻碳电极表面,得到 MZF@PDA−PAC 修饰的玻碳电极.工作电极为 MZF@PDA−PAC 修饰的玻碳电极,铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为 0.1mol/L 的 H_2SO_4 溶液.线性扫描伏安(LSV)和瞬态电流测定均在 CHI600E 型电化学工作站进行.LSV 的起始电位 0.01V,扫描速度为 10mV/s,分别测定电解液中电流、体系中加入 PMS 后的电流以及体系中同时加入 PMS 和 DS 后的电流;安培 i−t 曲线的脉冲时间为 400s.利用电化学性能测试的结果,绘制相应伏安特性曲线图和瞬态电流曲线图.

2　结果与讨论

2.1　MZF@PDA−PAC 的表征

图 3(a)为 MZF−MNPs 和 MZF@PDA−PAC 的 XRD 谱图,两者在 2θ=30.0°、35.1°、42.7°、52.7°、56.6°、62.2°处均分别出现了特征衍射峰,与 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ 的标准图谱(JCPDS card NO.74−2401)的衍射峰相吻合,分别对应于 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ 晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面,磁核 MZF−MNPs 经 PDA 和 PAC 先后包覆后,其晶体结构并未发生改变,仍具有尖晶石结构.

从图 3(b)和图 3(c)可知,MZF@PDA−PAC 的最可几孔径为 4.0nm,属于介孔材料,根据 IUPAC 分类,MZF@PDA−PAC 的 N_2 吸附−脱附等温线同时符合 I 型和 IV 型的特点;在低的 P/P_0 下具有较高的 N_2 吸附能力,表明其内部存在微孔;当 P/P_0 在 0.4~1.0 范围时,出现了 H4 型滞后环,表明其孔径不均一,具有丰富的孔隙结构,而孔结构不规整的情况常出现在活性炭等微孔和介孔混合的材料中[23];当 P/P_0 大于 1.0 时,吸附量仍呈上升趋势,这是由于大孔隙对 N_2 的吸附所致[24].因此,MZF@PDA−PAC 具有高比表面积和发达的分级多孔结构(即:微孔、介孔、大孔结构),具有高吸附能力,能提供丰富的活性位点,有利于污染物在孔隙中的扩散[24].图 3(d)为 MZF@PDA−PAC 的 XPS 全谱图,电子结合能位于 1021.0 ,712.0 ,642.6 ,532.7 ,400.5 和 284.8eV 处的峰分别对应于 Zn 2p、Fe 2p、Mn 2p、O 1s、N 1s 和 C 1s,表明 MZF@PDA−PAC 由 Mn、Zn、Fe、O、N、C 组成,与所述制备方法相吻合.

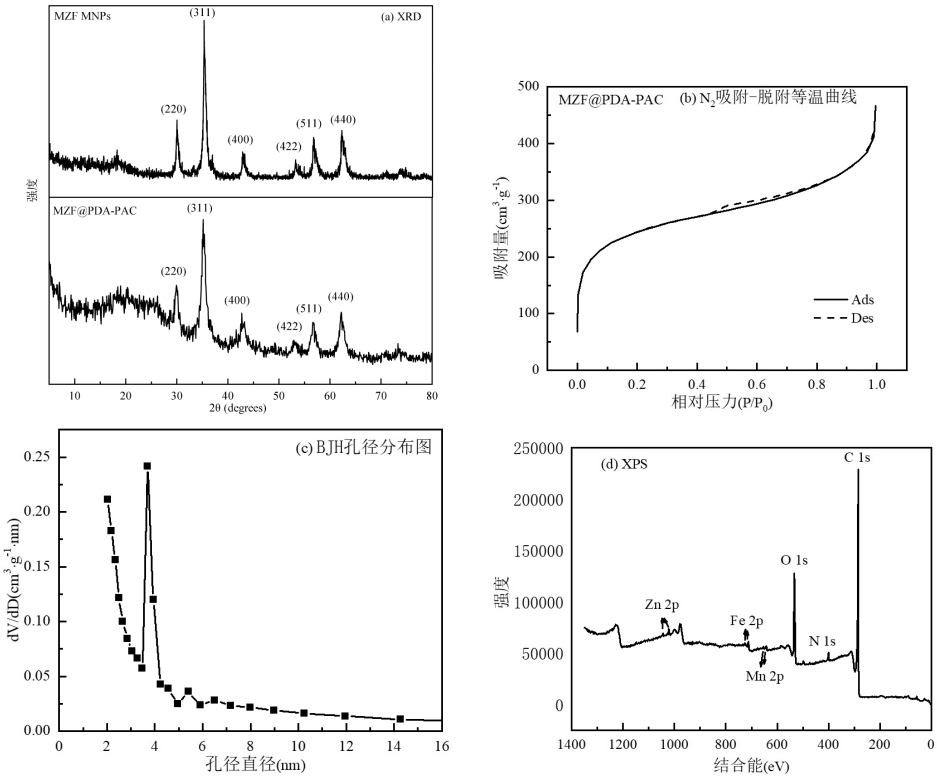

图 3 MZF-MNPs 和 MZF@PDA-PAC 的表征图

Fig.3 Characterization of MZF-MNPs and MZF@PDA-PAC

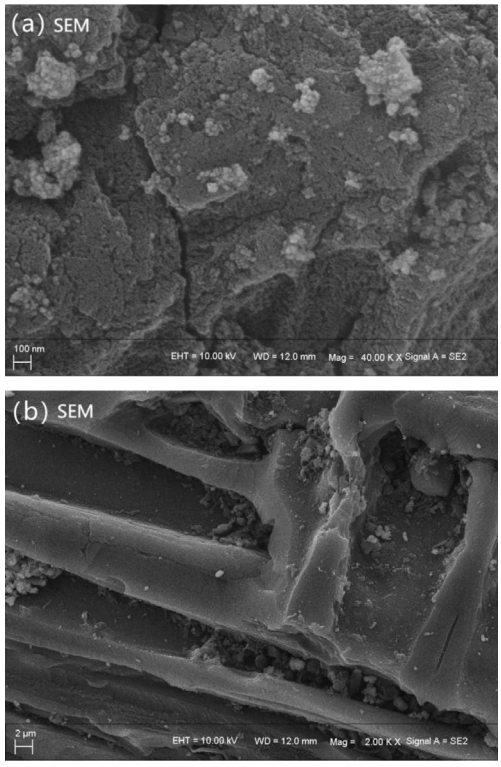

图 4 MZF@PDA-PAC 的 SEM 图

Fig.4 SEM image of MZF@PDA-PAC

MZF@PDA-PAC 的 SEM 图像(图 4)显示,其表面凹凸不平、蓬松多孔,具有不规则的孔结构,丰富的孔隙结构使其具有较大的比表面积和丰富的活性位点,有助于提高污染物的去除效率.在图 5(a)中可观察到 MZF@PDA-PAC 呈现球形,图中深色部分为磁核 MZF-MNPs,浅色部分为包覆层,MZF-MNPs 被完全包覆,MZF@PDA-PAC 具有“核-壳”结构.图 5(b)为 MZF@PDA-PAC 的 HRTEM 图,图中深色部分为磁核 MZF-MNPs,其晶面间距为 0.26nm,对应于 MZF-MNPs 的(311)晶面;而浅色部分为呈无序多孔结构的包覆层 PAC,与 XRD 表征结果相吻合.图 5(c)为 MZF@PDA-PAC 的选区电子衍射(SAED)图,经标定,MZF@PDA-PAC 具有(440)、(422)、(400)、(311)和(220)晶面,其对应的晶面间距分别为 0.150、0.173、0.212、0.256、0.300nm,这一结果也与 XRD 的表征结果相一致.

图 6 为常温下 MZF@PDA-PAC 的磁滞回线,其饱和磁化强度(Ms)为 7.97emu/g,剩磁(Mr)为 0.088emu/g,矫顽力(Hc)为 7.679Oe,MZF@PDA-PAC 具有超顺磁性,较低的剩磁和矫顽力有利于其在液相中的分散.自制的 MZF-MNPs 的 Ms 为 26.00emu/g[25],这是由于包覆层有磁惰性,导致 MZF@PDA-PAC 的 Ms 降低;图 6 中的插图展示了

MZF@PDA−PAC 的磁分离 5min 的效果,实验结果表明 MZF@PDA−PAC 具有优异的固液分离性能.

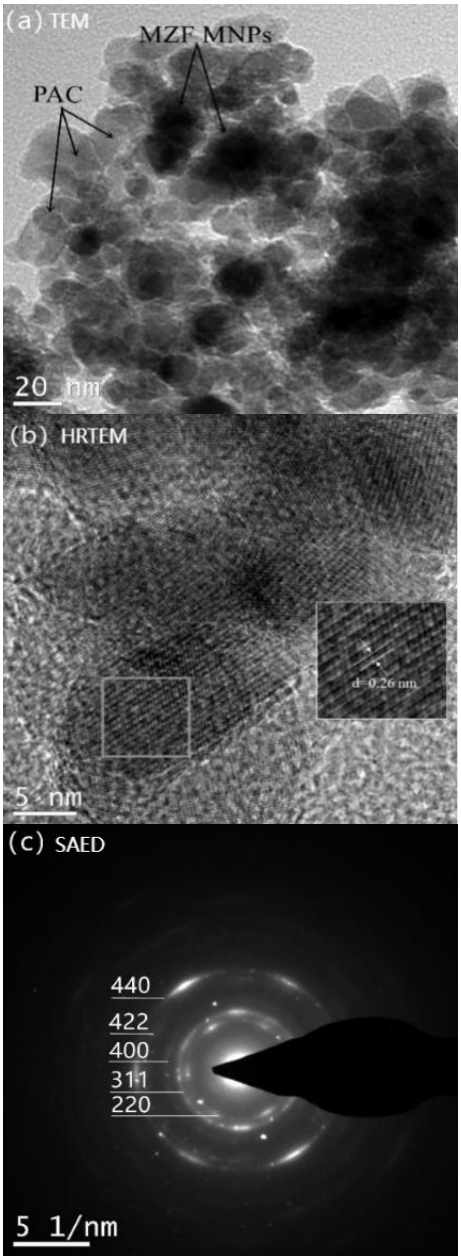

图 5　MZF@PDA−PAC 的 TEM、HRTEM 和 SAED 图

Fig.5　TEM、HRTEM and SAED images of MZF@PDA−PAC

2.2　MZF@PDA−PAC+PMS 体系去除 DS 的效能

由图 7(a)可知,分别只加入 MZF@PDA−PAC、PAC 和 PMS,120min 后,DS 去除率为分别为 18.31%、21.35%和 30.42%,这是由于前两种材料主要依靠吸附作用去除 DS,而 PMS 能直接氧化去除污染物.虽然 PAC+PMS 和 MZF@PDA−PAC+PMS 两个体系的 DS 去除率均可达到 99.50%,但 MZF@PDA−PAC 可磁分离,易回收且循环利用.

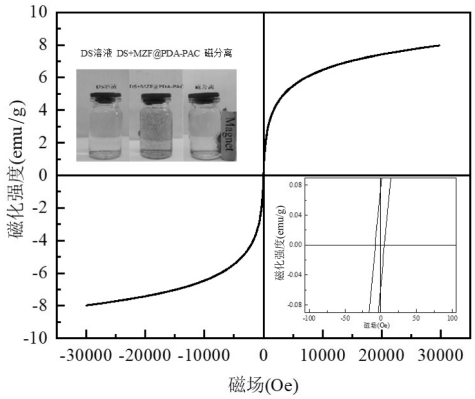

图 6　MZF@PDA−PAC 的磁滞回线及磁分离效果

Fig.6　Hysteresis loop of MZF@PDA−PAC and photographs illustrating the magnetic separation of MZF@PDA−PAC

反应 120min,MZF@PDA+PMS、MZF+PMS 和 MZF@PDA−PAC+PMS 三个体系的 DS 去除率分别为 55.57%、77.29%和 99.50%,推测这 3 种物质均能活化 PMS 生成活性氧化物(ROS),从而去除水中的 DS;反应 30min,MZF@PDA−PAC+PMS 体系中 DS 去除率为 96.00%,表明该体系降解 DS 的速率及去除效果均优于另外两个体系,这可能是由于 MZF@PDA 和 MZF−MNPs 的比表面积分别为 87m^2/g 和 111m^2/g,而 MZF@PDA−PAC 的比表面积为 753m^2/g,其较大的比表面积能提供更多的催化活性位点,且 PAC 自身也能活化 PMS,有利于电子迁移[26].

反应 120min,MZF@PDA−PAC+PMS 体系对 DS 的去除率(99.50%)大于仅加入 MZF@PDA−PAC 或 PMS 对 DS 的去除率之和(48.73%),表明 MZF@PDA−PAC 和 PMS 之间存在正协同作用;利用式(2)可计算得到该体系的增强因子(R)为 2.04,当 R>1 时,催化剂与氧化剂之间产生的协同效应高于各组分累积效应,有利于对污染物的降解[27],该结果进一步说明 MZF@PDA−PAC 与 PMS 之间存在正协同作用,有利于去除 DS.

$$R=\frac{\text{MZF@PDA-PAC + PMS体系的DS去除率}}{\sum\text{各部分作用下的DS去除率}} \quad (2)$$

降解液中总有机碳(TOC)去除率的大小可反映 DS 矿化率的高低,如图 7(b)所示,随着反应进行,DS 去除率和 TOC 去除率的变化趋势基本一致,反应 120min,DS 去除率和 TOC 去除率分别为 99.50%和

66.32%,MZF@PDA−PAC+PMS 体系对 DS 具有较高的去除率和矿化率.整个反应过程中,DS 去除率始终高于其矿化率,这是可能是由于 DS 的降解是通过羟基化、脱羧基反应、C−N 断键、脱氢作用、甲酰化、脱氯−羟基化等步骤逐渐缓慢生成次级结构,直至最终被矿化为 H_2O、CO_2、Cl^-和 NO_3^- [28-29],故分析降解液中 $c(Cl^-)$和 $c(NO_3^-)$的变化也能从另一个角度了解 DS 的矿化效率.

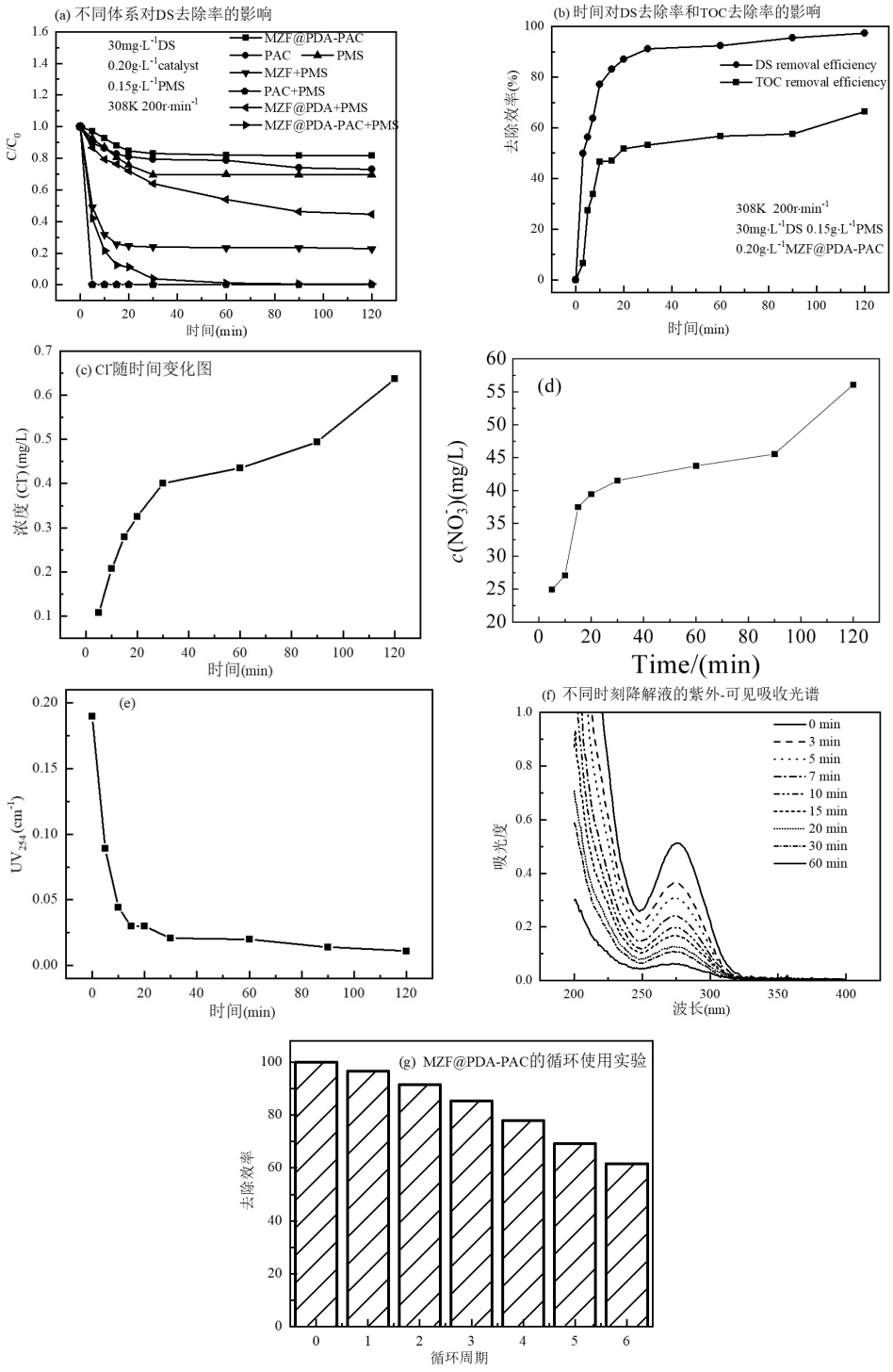

图 7 MZF@PDA−PAC+PMS 体系去除 DS 的效能

Fig.7 MZF@PDA−PAC+PMS system removes the efficiency of DS

如图 7(c)和(d)所示(插图为 DS 的分子结构示意图),随着反应的进行,降解液中 $c(Cl^-)$和 $c(NO_3^-)$的变

化趋势与TOC去除率的变化趋势一致,反应120min,降解液中 $c(Cl^-)$和 $c(NO_3^-)$分别为 0.63 和 50.06mg/L,这可能是由于 DS 分子中的−NH−的吸电子诱导效应小于给电子共轭效应,对苯环具有较强的致活作用,而 Cl−的吸电子诱导效应大于给电子共轭效应,对苯环具有致钝作用,故当DS通过自由基途径或者给电子的非自由基途径降解时,−NH−比 Cl−更容易与苯环断裂,生成 NO_3^-[30].

分析降解液中 UV_{254} 值可掌握未被矿化的降解中间产物的特性,如图 7(e)所示,随降解时间增加,降解液的 UV_{254} 值不断降低,120min 时 UV_{254} 值降低了94.21%,说明未被矿化的降解中间产物中含 C=C 和 C=O 的芳香族化合物及三氯甲烷生成潜能(THMFP)的含量较低[31-32],故 MZF@PDA−PAC+PMS 体系对DS具有极强的降解能力,降解液生物毒性减弱,环境友好性提升.

在波长为200~800nm范围内,采用紫外−可见分光光度计对不同时刻的降解液进行扫描,如图7(f)所示,反应前,DS 在 276nm 处具有强吸收峰,随着反应的进行,该位置的峰强度逐渐降低,反应 60min,276nm处的吸收峰基本消失,表明降解过程中DS的结构不断被破坏;与此同时,随着降解过程的进行,250nm~300nm 处的紫外吸收带呈现不断下降的趋势,表明降解液中芳香族化合物的含量不断减少[33],降解过程中没有生成新的类苯环结构或者说产生的单环结构降解产物较少,MZF@PDA−PAC+PMS体系对苯环结构破坏较为彻底,能使DS断裂为链状小分子,这也与降解液中 UV_{254} 值的研究结果相吻合.

采用ICP分析了降解液(降解 120min)中的金属浓度,降解液中未检测到铁,锰和锌的浓度分别为1.706mg/L 和 0.831mg/L,符合《GB8978−1996 污水综合排放标准》一级排放标准;溶出的锰和锌约占催化剂总质量的 1.26%;MZF@PDA−PAC 的 6 次循环使用实验结果表明,DS 去除率随着循环次数的增加而缓慢减小,MZF@PDA−PAC 具有较好的稳定性和循环使用性能.MZF@PDA−PAC 在多次循环使用后,DS 去除率逐渐下降的原因可能是因为:(1)降解反应过程中金属的溶出导致部分活性位点减小;(2)MZF@PDA−PAC 表面元素价态的变化,导致一些活性位点被遮盖,从而降低催化剂活性;(3)MZF@PDA−PAC 表面吸附了部分降解产物,催化活性位点受到阻塞,进而影响了传质速率,导致相同时间 MZF@PDA−PAC 对 DS 的去除率下降.

2.3　MZF@PDA−PAC+PMS 体系去除 DS 的机理

活化 PMS 能生成 $SO_4^{\bullet-}$、HO·和 $SO_5^{\bullet-}$,而 $SO_5^{\bullet-}$ 的氧化性较弱,对污染物无明显降解作用[34-35],能降解污染物的主要是 $SO_4^{\bullet-}$ 和 HO·.甲醇(MeOH)可以猝灭 $SO_4^{\bullet-}$ 和 HO·,叔丁醇(TBA)只对 HO·有较好的猝灭效果,故在 MZF@PDA−PAC+PMS 体系中,分别加入MeOH 和 TBA,实验结果如图 8(a)所示.反应 60min,未加入任何猝灭剂,DS 去除率为 97.55%;加入MeOH后,DS去除率仍高达95.43%;加入TBA后,DS去除率降至 74.17%,表明 TBA 对 MZF@PDA−PAC+PMS 体系降解 DS 的抑制作用强于 MeOH.

基于上述实验结果,MZF@PDA−PAC+PMS 体系去除 DS 有可能存在如下两种机理:

(1)MZF@PDA−PAC 活化 PMS 产生的自由基主要存在于 MZF@PDA−PAC 表面,MZF@PDA−PAC+PMS 体系通过自由基途径降解 DS.

实验结果表明,TBA 对 DS 降解的抑制作用强于MeOH,可能是由于 TBA 的亲水性较差,易吸附在MZF@PDA−PAC 表面,从而使得自由基猝灭,而MeOH 的亲水性很强,难吸附在 MZF@PDA−PAC 表面,故其对自由基的猝灭效果较差.

(2)MZF@PDA−PAC+PMS 体系通过非自由基途径降解 DS.

因 TBA 与 MZF@PDA−PAC 亲和力强,吸附在MZF@PDA−PAC 表面的 TBA 占据了部分活性位点,阻碍了 DS 与活性位点的接触,故 TBA 对 DS 降解的抑制作用强于 MeOH[36-37].

为验证上述推测,向 MZF@PDA−PAC+PMS 体系中加入猝灭剂苯酚(Phenol),如图 8(a)所示,反应60min 后,DS 去除率降至 30.42%,表明苯酚对MZF@PDA−PAC+PMS 体系降解 DS 有明显阻碍作用,这可能是由于苯酚极性弱,易与存在于催化剂表面的 $SO_4^{\bullet-}$ 和 HO·发生猝灭反应[38],进一步证实自由基主要存在于 MZF@PDA−PAC 表面.

在 MZF@PDA−PAC+PMS 体系中加入苯酚后,DS 去除率(30.42%)仍高于仅加入 MZF@PDA−PAC 时的 DS 去除率(18.31%),表明该体系中除了 $SO_4^{\bullet-}$ 和 HO·外,有可能存在其他 ROS,也有可能存在

电子转移的非自由基途径.因此,首先采用 EPR 技术检测了 MZF@PDA−PAC+PMS 体系中 ROS 的种类.

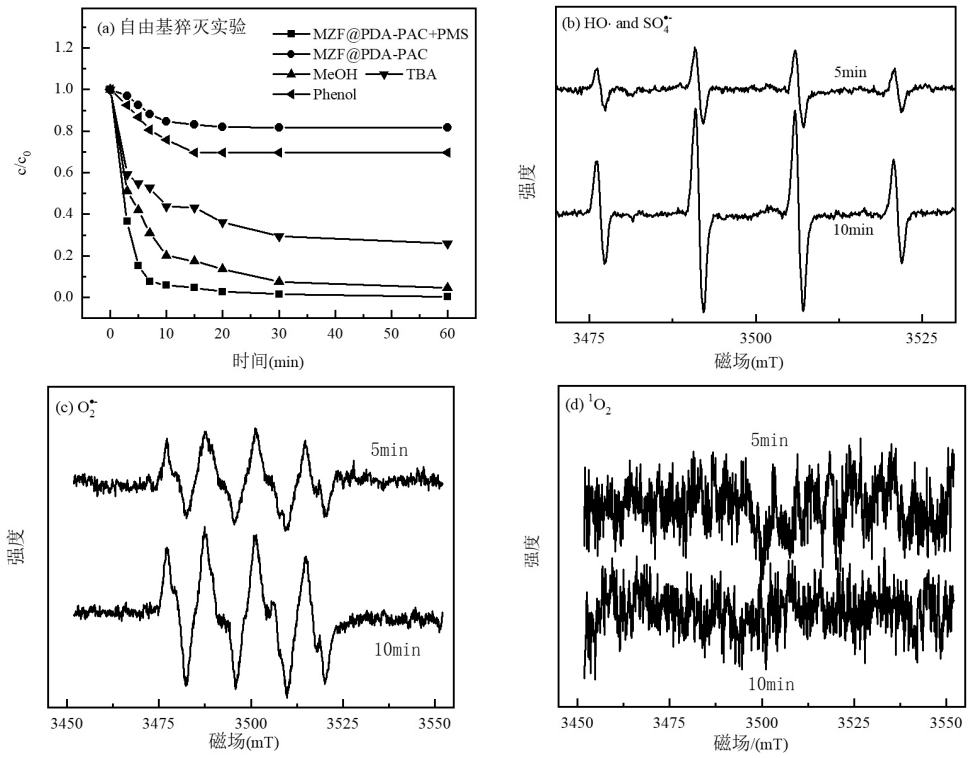

图 8 自由基猝灭实验和 MZF@PDA−PAC+PMS 体系的 EPR 谱图

Fig.8 Free radical quenching experiment and EPR spectrogram of MZF@PDA−PAC+PMS

5,5−二甲基−1−吡咯啉 N−氧化物(DMPO)是常用的 HO·、$SO_4^{\bullet-}$ 和 $O_2^{\bullet-}$ 自由基的捕获剂,DMPO 能够与上述自由基形成相应的加合产物且在 EPR 光谱上有对应的特征峰.如图 8(b)所示,EPR 谱图中出现 DMPO−OH 四重特征峰(4 条分裂线,强度比为 1:2:2:1),说明体系中存在 HO·,但是图 8(b)中未出现 DMPO 与 $SO_4^{\bullet-}$ 的加合物的信号,可能是由于 $SO_4^{\bullet-}$ 易转化为 HO·,且该加合物易通过亲核取代反应转化为 DMPO−OH,故在水溶液中很难单独检测到 DMPO 与 $SO_4^{\bullet-}$ 的加合物,这也与其他文献的研究结果相一致[39-40].图 8(c)的 EPR 谱图中出现了强烈的 DMPO 与 $O_2^{\bullet-}$ 的加合物的四重特征峰(峰强度比为 1:1:1:1),表明 MZF@PDA−PAC+PMS 体系中存在 $O_2^{\bullet-}$,与苯酚淬灭实验结果相吻合.以 2,2,6,6−四甲基哌啶(TEMPO)为单线态氧 $^1O_2$ 的特异性自旋诱捕剂,TEMPO−$^1O_2$ 加合物的三重特征峰的强度比为 1:1:1,在图 8(d)的 EPR 谱图中并未出现该加合物的信号特征峰,表明 MZF@PDA−PAC+PMS 体系中不存在 $^1O_2$.因此,MZF@PDA−PAC+PMS 体系中主要的 ROS 为 $O_2^{\bullet-}$ HO·和 $SO_4^{\bullet-}$.

猝灭实验结果表明 MZF@PDA−PAC+PMS 体系降解 DS 的过程中还可能存在电子转移的非自由基途径,为了进一步研究 MZF@PDA−PAC、PMS 和 DS 构成的三元体系的电子转移情况,采用三电极体系,在 0.1mol/L 的 H_2SO_4 电解液中测定了 MZF@PDA−PAC 的线性伏安(LSV)和瞬态电流.LSV 可以用来确定 MZF@PDA−PAC 作为电子转移媒介的功能,只有当体系中同时存在污染物和 PMS 时,才能观察到材料表面显著的电流增加.如图 9(a)所示,体系中无 PMS 和 DS 时,电流较弱;仅向体系中加入 PMS 时,电流发生了轻微的变化,而当向体系中同时加入 PMS 和 DS 时,电流强度明显增加,说明发生了电子转移[41],而且目标污染物(电子供体)和 PMS(电子受体)的共存是电子传递作用的必要条件.

瞬态电流法是指在工作电极上施加一个瞬间变化的阶跃电势,足够使测定物发生氧化或者还原反应,产生一定的响应电流的分析方法.如图 9(b)所

示,200s 时,将 PMS 加入电解液中,输出电流增加;300s 时,向电解液中再次加入 DS,输出电流进一步增加,表明 PMS 和 DS 的加入导致了电子的定向流动[42].上述电化学实验结果表明:DS 和 PMS 共存有利于电子传递,MZF@PDA−PAC+PMS 体系降解 DS 的过程中存在电子转移的非自由基途径,如图 9(c)所示,DS 降解的非自由基过程可能为:

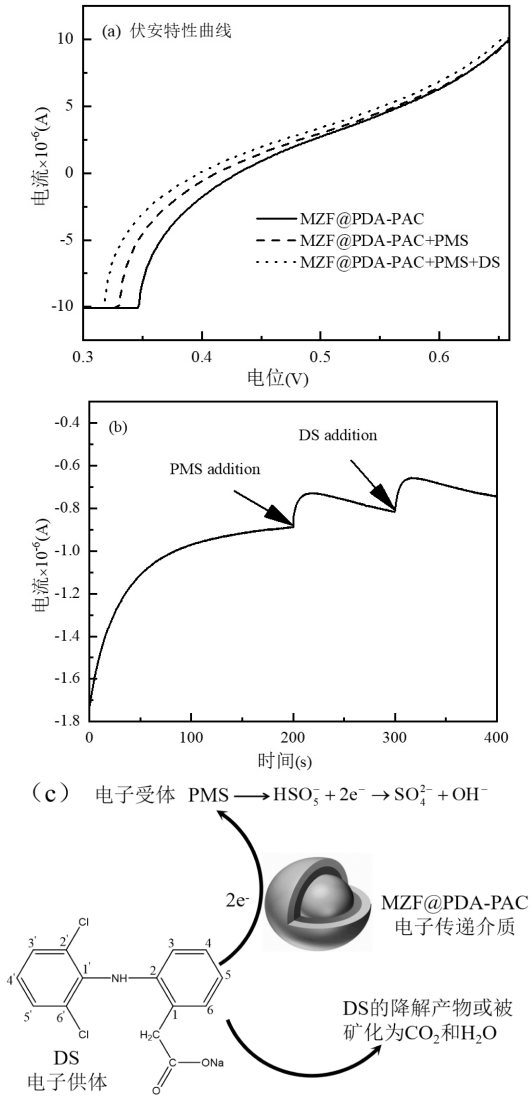

图 9　电化学性能测试和 DS 降解的非自由基过程示意

Fig.9　Schematic diagram of the non−free radical process for electrochemical performance testing and DS degradation

PMS 吸附在 MZF@PDA−PAC 表面,碳骨架和磁核中的金属通过电子排列能弱化 PMS 所含的过氧键(−O−O−),PMS 被转化为亚稳态的 PMS 分子;当加入富电子污染物 DS 时,DS 分子作为电子供体,失去电子,键断裂,DS 被降解;而亚稳态的 PMS 分子作为电子受体转化为 $SO_4^{\bullet-}$ 和 OH^-,MZF@PDA−PAC 作为电子流动的传递介质,强化了电子转移过程,导致并加速了 DS 的氧化降解或矿化[43].

2.4　MZF@PDA−PAC 催化活化 PMS 的机制

MZF@PDA−PAC+PMS 体系去除 DS 主要为自由基途径,MZF@PDA−PAC 活化 PMS,体系中主要的 ROS 为 $SO_4^{\bullet-}$、HO·和 $O_2^{\bullet-}$,为探究 PMS 的活化机制,利用 XPS 技术对 MZF@PDA−PAC 进行了表征.结果表明,降解前后,MZF@PDA−PAC 中 Zn 均以 Zn(Ⅱ)的形式存在,Zn(Ⅱ)未参与 PMS 的活化过程.

图 10(a)为降解 DS 前后 Fe 2p 的高分辨 XPS 图谱,Fe 2p 在 711.5 和 725.4eV 处分别对应于 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 两个主峰,其中 Fe $2p_{3/2}$ 主峰可以拟合成两个峰,结合能在 710.6eV 处的峰对应于 Fe^{2+},结合能在 712.2eV 处的峰对应于 Fe^{3+}[44].降解前,MZF@PDA−PAC 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比例分别为 49.71%和 50.21%;降解 DS 后,MZF@PDA−PAC 中 Fe^{2+} 升至 53.68%,而 Fe^{3+} 含量降至 46.32%,表明 MZF@PDA−PAC 在降解 DS 的过程中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间存在电子转移,Fe 为催化活性位点.

图 10(b)为降解前后 Mn 2p 高分辨 XPS 图谱,Mn 2p 在 642.2 和 653.9eV 处分别对应于 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 两个主峰,其中 Mn $2p_{3/2}$ 主峰可以拟合成 3 个峰:640.7eV 处峰对应于 Mn^{2+},占比 31.34%;641.8eV 处峰对应于 Mn^{3+},占比为 27.11%;643.1eV 处峰对应于 Mn^{4+},占比为 41.55%[45].催化反应结束后,Mn^{2+}、Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的表面相对含量分别变为 37.95%、29.69%和 32.36%,表明 Mn^{2+}、Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 存在氧化还原循环,Mn 参与了催化活化 PMS 降解 DS 的过程.

磁核 MZF−MNPs 具有尖晶石结构,有良好的可逆氧化还原特性,PMS 含有过氧键(−O−O−),作为氧化剂参与反应时,MZF@PDA−PAC 中的 Fe(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)可提供电子激活 PMS,≡Fe(Ⅱ)被氧化为≡Fe(Ⅲ),≡Mn(Ⅱ)可能被氧化为≡Mn(Ⅲ)或≡Mn(Ⅳ),而 HSO_5^- 中的过氧键断裂,生成 $SO_4^{\bullet-}$ 或 HO·(式 3 和 4).

$$\equiv Fe(II) + HSO_5^- \rightarrow \equiv Fe(III) + SO_4^{2-} + HO\cdot \quad (3)$$

$$\equiv Mn(II) + HSO_5^- \rightarrow \equiv Mn(IV) + SO_4^{\bullet-} + OH^- \quad (4)$$

$$\equiv Mn(III) + HSO_5^- \rightarrow \equiv Mn(IV) + SO_4^{\bullet-} + OH^- \quad (5)$$

$$\equiv Mn(III) + \equiv Fe(III) \rightarrow \equiv Mn(IV) + \equiv Fe(II) \quad (6)$$

$$\equiv Mn(III)+\equiv Fe(II)\rightarrow\equiv Mn(II)+\equiv Fe(III) \quad (7)$$

$$\equiv Mn(IV)+DS\rightarrow\equiv Mn(II)+DS\text{的氧化产物}\downarrow HO\cdot\text{或}SO_4^{\bullet-} \quad (8)$$

$$\text{中间产物}+\text{无机盐类}+CO_2+H_2O$$

$$SO_4^{\bullet-}+H_2O\rightarrow SO_4^{2-}+HO\cdot+H^+ \quad (9)$$

$$\cdot e^-(MZF@PDA\text{-}PAC)+O_2\rightarrow O_2^-\cdot \quad (10)$$

$$\left.\begin{matrix}SO_4^{\bullet-}\\HO\cdot\\O_2^{\bullet-}\end{matrix}\right\}+DS\rightarrow\left\{\begin{matrix}\text{intermediates}\\\downarrow\\CO_2+H_2O+SO_4^{2-}+Cl^-+NO^-\end{matrix}\right. \quad (11)$$

氧化生成的一部分≡Mn(Ⅲ)很容易继续被 PMS 氧化为≡Mn(Ⅳ),生成 $SO_4^{\bullet-}$ 和 OH^- (式 5);Fe^{3+}/Fe^{2+}的标准电极电势(0.77V)大于 Mn^{4+}/Mn^{3+}的标准电极电势(0.15V)[46],故还有一部分的≡Mn(Ⅲ)也有可能被 Fe(Ⅲ)氧化为≡Mn(Ⅳ),而 Fe(Ⅲ)被还原为 Fe(Ⅱ)(式 6);由于 Mn^{3+}/Mn^{2+}的标准电极电势(1.54V)大于 Fe^{3+}/Fe^{2+}的标准电极电势(0.77V),故可能也有一部分≡Mn(Ⅲ)被≡Fe(Ⅱ)还原成≡Mn(Ⅱ),而≡Fe(Ⅱ)被氧化为≡Fe(Ⅲ)(式 7);而≡Mn(Ⅳ)本身是一种强氧化剂,也可直接将 DS 转化为氧化产物[47-48],Mn(Ⅳ)被还原为 Mn(Ⅱ)(式 8).

≡Mn(Ⅱ)、Mn(Ⅲ)和 Mn(Ⅳ)与 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)之间的氧化还原循环,能极大提高电子转移效率,有利于 PMS 活化;而 $SO_4^{\bullet-}$ 也能与水分子或 OH^- 反应生成 ·OH[49](式 9).MZF@PDA−PA 也可能通过金属协同作用,持续贡献电子进一步产生 $O_2^{\bullet-}$ (式 10).DS 在 $SO_4^{\bullet-}$、$HO\cdot$ 和 $O_2^{\bullet-}$ 共同作用下逐渐降解,甚至被矿化(式 11).

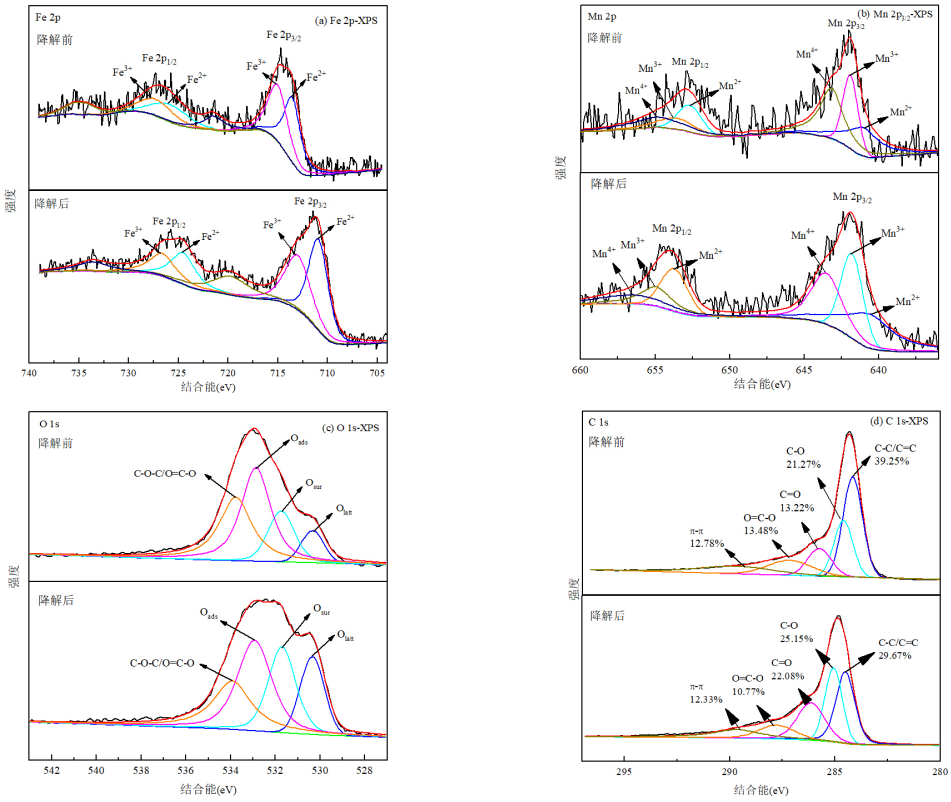

图 10 MZF@PDA−PAC 的 Fe 2p、Mn 2p、O 1s 和 C 1s 的高分辨 XPS 谱图

Fig.10 XPS fine spectra of Fe 2p,Mn 2p,O 1s and C 1s in MZF@PDA−PAC

图 10(c)为降解前后 O 1s 的高分辨 XPS 谱图,降解前,O 1s 在 530.3eV 处的峰归属于磁核 MZF−MNPs 中的晶格氧(O_{latt}),531.7eV 处的峰归属于表面氧(O_{sur}),532.8eV 处的峰归属于化学吸附氧(O_{ads}),533.7eV 处的峰归属于 C−O−C/O−C=O 键中的氧[50-51].降解后,O_{latt} 的含量从 8.17%增加至 16.71%,O_{sur} 的含量从 16.90%增加至 24.40%,O_{ads} 的含量从 41.41%降至 34.60%,C−O−C/O=C−O 键中的氧含量从 33.52%降至 24.29%,上述氧含量的变化说明 MZF@PDA−PAC 中不同种类的氧均参与了催化反应.

这可能是由于反应过程中,部分陷在体相空穴中的体相氧气接受电子被氧化,从而导致 O_{latt} 含量增加[52];为保持电荷平衡,O_{latt} 接受电子并转化为被

体相空穴捕捉的分子 O_2,而分子 O_2 一方面可提供电子,使得被氧化的金属离子被还原,另一方面,也可提供催化剂表面的氧空位以保证催化剂活性[52].

O_{sur} 是最具有活性的氧物种,在氧化反应中起决定性作用,主要包括晶格缺陷引起的氧空穴、低配位的表面氧离子和具有弱配位键的氧物种[53],降解后 O_{sur} 含量增加,表明反应过程中产生了更多的具有活性的氧物种,特别是氧空位能够诱导过量电子,强化电子转移,有利于高价态的金属离子被还原[54].

图 10(d)为降解前后 C 1s 的高分辨 XPS 谱图,284.6eV 处的峰归属于 C−C/C=C,285.1eV 处的峰归属于 C−O,286.4eV 处的峰归属于 C=O,288.0eV 处的峰归属于 O−C=O,290.8eV 处的峰归属于 π−π 基团.降解后,π−π 基团含量从 12.78%减少至 12.33%,说明 π−π 基团参与了催化反应;C−C/C=C 和 O=C−O 含量减少,而 C−O 和 C=O 含量增加,说明 C−C/C=C 和 O=C−O 在催化反应过程中可能转变为了 C−O 和 C=O,这一研究结果也与 Huang 等[55]使用污泥生物炭活化 PMS 的研究结果相一致.

有研究表明,碳基材料作为 SR−AOPs 催化剂,主要作用机理是电子传导[56],而富电子官能团羰基(C=O)和边缘缺陷位形成的未参与成键的单电子均可作为电子供体,加速电子从催化剂到 PMS 的转移,活化 PMS 产生自由基,Lin 等人还提出 C−OH 也有可能取代 C=O 作为活性中心[57].因此,推测 C−C/C=C、O−C=O 和 π−π 基团都可能是 MZF@PDA−PAC 活化 PMS 的作用位点和主要的电子供给基团[58],均能促使 PMS 所含的过氧键断裂,产生 $SO_4^{\bullet-}$ 和 $O_2^{\bullet-}$ [59-60].

综上所述,MZF@PDA−PAC 各组分间的正协同作用使其具有优异的催化性能,PAC 不仅可以充当保护磁核 MZF−MNPs 的包覆层,其丰富多样的缺陷形状和离域 π 电子能够作为电子供体,加速电子从 MZF@PDA−PAC 到 PMS 的转移,进一步强化对 PMS 的活化作用.

3　结论

3.1　MZF@PDA−PAC 具有"核−壳"结构、高比表面积和发达的分级多孔结构,其饱和磁化强度为 7.97emu/g,剩磁和矫顽力均较低,在水中具有优异的分散性和固液分离性能.

3.2　当反应时间为 120min,温度为 303K,MZF@PDA−PAC 投加量为 0.2g/L,DS 的去除率和矿化率分别为 99.50%和 66.30%,MZF@PDA−PAC+PMS 体系对苯环结构破坏较为彻底,MZF@PDA−PAC 具有较好的稳定性和循环使用性能.

3.3　MZF@PDA−PAC+PMS 体系能通过自由基途径和非自由基途径去除 DS,体系中主要的 ROS 为 $O_2^{\bullet-}$、HO·和 $SO_4^{\bullet-}$;MZF@PDA−PAC 作为电子流动的传递介质,能通过电子转移的非自由基途径实现 DS 的氧化降解.MZF@PDA−PAC 中晶格氧、表面氧和吸附氧均参与了催化反应;Fe、Mn、C−C/C=C、O−C=O 和 π−π 基团是 MZF@PDA−PAC 活化 PMS 的主要作用位点,MZF@PDA−PAC 各组分间的正协同作用使其具有优异的催化性能.

参考文献：

[1] de Franco M A E, de Carvalho C B, Bonetto M M, et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed−bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,181:145−154.

[2] Avcu T, Üner O, Geçgel Ü. Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon-isotherms, kinetics, and thermodynamic study [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 24:101097.

[3] Majewska M, Harshkova D, Guściora M, et al. Phytotoxic activity of diclofenac: Evaluation using a model green alga Chlamydomonas reinhardtii with atrazine as a reference substance [J]. Chemosphere, 2018,209:989−997.

[4] Pierattini E C, Francini A, Huber C, et al. Poplar and diclofenac pollution: a focus on physiology, oxidative stress and uptake in plant organs [J]. Science of the Total Environment, 2018,636:944−952.

[5] Ighalo J O, Adeniyi A G. Mitigation of Diclofenac pollution in aqueous media by adsorption [J]. ChemBioEng Reviews, 2020,7(2):50−64.

[6] Sureshkumar V, Sarathchandra G. A HPTLC−fluorescent densitometry assay for simultaneous detection of enrofloxacin and ciprofloxacin in broiler chicken tissues [J]. Food analytical methods, 2018,11:1076−1085.

[7] Kumar H, Maurya K L, Gehlaut A K, et al. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution using binary bio−polymeric beads made from bagasse [J]. Applied Water Science, 2020,10(1):1−10.

[8] Orabi S H, Eldaium D A, Hassan A, et al. Allicin modulates diclofenac sodium induced hepatonephro toxicity in rats via reducing oxidative stress and caspase 3protein expression [J]. Environmental toxicology and pharmacology, 2020,74(2):1−12.

[9] Haouche R, Innocent C, Akretche D E. Concentration of diclofenac dodium using the nanofiltration combined with laccase degradation

from trametes versicolor [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018,43(11):6181-6190.

[10] Murshid S, Dhakshinamoorthy G P. Biodegradation of sodium diclofenac and mefenamic acid: kinetic studies, identification of metabolites and analysis of enzyme activity [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019,144:104756.

[11] Shayesteh H, Nodehi R, Rahbar-Kelishami A. Trimethylamine functionalized clay for highly efficient removal of diclofenac from contaminated water: experiments and theoretical calculations [J]. Surfaces and Interfaces, 2020,20:100615.

[12] Filipinas J Q, Rivera K K P, Ong D C, et al. Removal of sodium diclofenac from aqueous solutions by rice hull biochar [J]. Biochar, 2021,3:189-200.

[13] Rashid J, Karim S, Kumar R, et al. A facile synthesis of bismuth oxychloride-graphene oxide composite for visible light photocatalysis of aqueous diclofenac sodium [J]. Scientific reports, 2020,10(1):1-11.

[14] 吕蕴哲.改性 Bi_2WO_6 光催化剂的制备及降解喹诺酮类抗生素的效能 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
LV Y Z. Effciency of degrading quinolones antibiotics by modified Bi_2WO_6 photocatalyst [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.

[15] Campisciano, Vincenzo, Michelangelo Gruttadauria, and Francesco Giacalone. "Modified nanocarbons for catalysis." ChemCatChem 11.1(2019):90-133.

[16] 高 玉.微波辐射协同三维催化剂活化过硫酸盐降解喹诺酮类抗生素的机理研究 [D]. 长春:吉林大学, 2021.
GAO Y. The mechanism of microwave irradiation with three-dimensional catalysts activation of persulfate degrade quinolones antibiotics [D]. Changchun: Jilin University, 2021.

[17] 肖鹏飞,安 璐,韩 爽.炭质材料在活化过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展 [J]. 化工进展, 2020,39(8):3293-3306.
XIAO P F, AN L, HAN S. Rearch advances on applying carbon materials to activate persulfate in advanced oxidation technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020,39(8):3293-3306.

[18] Zhang Z, Huang X, Ma J, et al. Efficient removal of bisphenol S by non-radical activation of peroxydisulfate in the presence of nano-graphite [J]. Water Research, 2021,201:117288.

[19] Wang R, Yu J, Hao Q. Activated carbon/$Mn0.6Zn0.4Fe_2O_4$ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of methylene blue from water [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018,132:215-225.

[20] Liu D, Deng S, Maimaiti A, et al. As (III) and As (V) adsorption on nanocomposite of hydrated zirconium oxide coated carbon nanotubes [J]. Journal of colloid and interface science, 2018,511:277-284.

[21] Cakici M, Kakarla K R, Alonso-Marroquin F. Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO_2 structured electrodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,309:151-158.

[22] 杨平军,李铁虎,李 昊,等.改性树脂炭的石墨化及应用进展 [J]. 新型炭材料(中英文), 2023,38(1):96-110.
YANG P J, LI T H, LI H, et al. Progress in the graphitization and applications of modified resin carbons [J]. New Carbon Materials. 2023Feb 1;38(1):96-108.

[23] 杨 超.超声/加热/Fe_3O_4@AC 体系活化过硫酸盐降解酸性红 73 [D]. 天津:天津大学, 2020.
YANG C. Degradation of Acid Red 73by Activated Persulfate in Heat/Fe_3O_4 @AC System with Ultrasound Intensification [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.

[24] 朱明硕.生物质碳气凝胶活化过硫酸盐降解有机污染物的效能分析 [D]. 济南:山东大学, 2021.
ZHU M S. Performence Analysis of Biomass Carbon Aerogel in Persulfate Activation for Organic Contaminants Degrdation [D]. Jinan:Shandong University, 2021.

[25] 姜德彬.基于亚甲基蓝印染废水净化磁性纳米复合物的制备及吸附—再生研究 [D]. 成都:成都信息工程大学, 2016.
JIANG D B. Study on the preparation and adsorption-regeneration of magnetic nanocomposites for the removal of methylene blue dyes from wastewater [D]. Chengdu: Chengdu University of Information Technology, 2016.

[26] Liu D, Wang C, Song Y, et al. Effective mineralization of quinoline and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using $CuFe_2O_4$/Sepiolite catalyst: efficiency and mechanism [J]. Chemosphere, 2019,227:647-656.

[27] Kermani M, Mohammadi F, Kakavandi B, et al. Simultaneous catalytic degradation of 2,4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite (α-Fe_2O_3/PS) [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018,117:49-59.

[28] 赵君凤.高铁酸钾对水中双氯芬酸钠的降解动力学及机理研究 [D]. 成都:西南交通大学, 2020.
ZHAO J F. Study on the degradation kinetics and mechanism of diclofenac sodium from water by ferrate [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020.

[29] Li H, Zhang Y, Wan J, et al. Theoretical investigation on the oxidation mechanism of dibutyl phthalate by hydroxyl and sulfate radicals in the gas and aqueous phase [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,339: 381-392.

[30] 刘立忠.高活性锰基双金属氧化物的制备及其低温催化氧化芳香类 VOCs 性能研究 [D]. 上海:上海交通大学, 2019.
LIU L Z. Preparation of highly reactive manganese-based bimetal oxides and their performance for low-temperature catalytic oxidation of aromatic VOCs [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.

[31] Wu C, Zhou Y, Sun X, et al. The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25:8315-8329.

[32] Zanetti, Jessica Taísa. "Ozonização de taninos vegetais, corantes azo e efluente de acabamento molhado de couro." (2021).

[33] Zhang J, Dong B, Ding D, et al. Removal efficiency and mechanism of bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using MnO_2 modified with anionic precursors [J]. Environmental Engineering Research, 2021,26(5).

[34] 杨 晴,孙 昕,李鹏飞,等.超声活化过硫酸盐降解甲基橙的影响因素研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(8):2715-2721.
YANG Q, SUN X, LI P Fi, et al. Influencing Factors of Ultrasonic-Activated Persulfate Degradation of Methyl Orange [J]. Journal of Environmental Science, 2020,40(8):2715-2721.

[35] Wu L Y, Zhang Q, Hong J N, et al. Degradation of bisphenol A by persulfate activation via oxygen vacancy−rich $CoFe_2O_{4-x}$ [J]. Chemosphere, 2019,221:412−422.

[36] Ye S, Zeng G, Tan X, et al. Nitrogen−doped biochar fiber with graphitization from Boehmeria nivea for promoted peroxymonosulfate activation and non−radical degradation pathways with enhancing electron transfer [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,269: 118850.

[37] 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.

[38] Wang M M, Cui Y K, Wen J T, et al. Flexible regulation of persulfate activation mechanisms through tuning Cu valence in CuBTC−derived copper oxide catalysts for improved pollutant degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,476:146565.

[39] Zhuo S N, Ren H Y, Cao G L, et al. Highly efficient activation of persulfate by encapsulated nano−Fe0biochar for acetaminophen degradation: Rich electron environment and dominant effect of superoxide radical [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,440: 135947.

[40] 陈芷萍.钴锰尖晶石活化过−硫酸盐降解三氯生的效能及机理研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2020.
CHEN Z. Study on the Effect and Mechanism of Cobalt Manganese Spinel for Catalytic Peroxymonosulfate Oxidation of Triclosan [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

[41] Wang Y B, Liu M, Zhao X, et al. Insights into heterogeneous catalysis of peroxymonosulfate activation by boron−doped ordered mesoporous carbon [J]. Carbon, 2018,135:238−247.

[42] Li X, Jia Y, Zhou M, et al. High−efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co−doped biochar catalysts via persulfate activation [J]. Journal of hazardous materials, 2020,397:122764.

[43] Ye S, Zeng G, Tan X, et al. Nitrogen−doped biochar fiber with graphitization from Boehmeria nivea for promoted peroxymonosulfate activation and non−radical degradation pathways with enhancing electron transfer [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,269: 118850.

[44] Li Z, Guo C, Lyu J, et al. Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic Cu/CuFe2O4composite: efficiency, stability, mechanism and degradation pathway [J]. Journal of hazardous materials, 2019,373:85−96.

[45] Li Z, Luo S Q, Yang Y, et al. Highly efficient degradation of trichloroethylene in groundwater based on peroxymonosulfate activation by bentonite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticle [J]. Chemosphere, 2019,216:499−506.

[46] 董正玉,吴丽颖,王　霁,等.新型 Fe_3O_4@α−MnO_2 活化过一硫酸盐降解水中偶氮染料 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):3003−3010.
Dong Z, Wu L, Wang J, et al. Novel Fe_3O_4@a−MnO_2 activated peroxymonosulfate degradation of azo dyes in aqueous solution [J]. China Environmental Science, 2018,38(8):3003−3010.

[47] Kim E J, Oh D, Lee C S, et al. Manganese oxide nanorods as a robust Fenton−like catalyst at neutral pH: Crystal phase−dependent behavior [J]. Catalysis Today, 2017,282:71−76.

[48] Rathi B, Jamieson J, Sun J, et al. Process−based modeling of arsenic (III) oxidation by manganese oxides under circumneutral pH conditions [J]. Water Research, 2020,185:116195.

[49] Chen X, Oh W D, Lim T T. Graphene−and CNTs−based carbocatalysts in persulfates activation: Material design and catalytic mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,354:941−976.

[50] Chen L W, Yang S J, Zuo X, et al. Biochar modification significantly promotes the activity of Co_3O_4 towards heterogeneous activation of peroxymonosulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,354:856−865.

[51] Xu B B, Qi F, Zhang J Z, et al. Cobalt modified red mud catalytic ozonation for the degradation of bezafibrate in water: catalyst surface properties characterization and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,284:942−952.

[52] House R A, Marie J J, MA Pérez−Osorio, et al. The role of O_2 in O−redox cathodes for Li−ion batteries [J]. Nature Energy, 2021,6: 781−789.

[53] Zhao Y, Huang Y C, Zhu H, et al. Three−in−one: sensing, self−assembly, and cascade catalysis of cyclodextrin modified gold nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016,138 (51):16645−16654.

[54] Liu Y, Guo H G, Zhang Y L, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite $Bi_{25}FeO_{40}$: singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,343:128−137.

[55] Huang B C, Jiang J, Huang G X, et al. Sludge biochar−based catalysts for improved pollutant degradation by activating peroxymonosulfate [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(19):8978−8985.

[56] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,334: 1502−1517.

[57] Wang Y, Ao Z, Sun H, et al. Activation of peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups: experimental and density functional theory calculations [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,198: 295−302.

[58] Iribagiza M R, Li T, Liang W, et al. Enhanced mechanism of nano zero−valent iron activated persulfate for persistent organic pollutants in the environment: a critical review [J]. The Global Environmental Engineers, 2022,9:1−11.

[59] Babaei A A, Golshan M, Kakavandi B. A heterogeneous photocatalytic sulfate radical−based oxidation process for efficient degradation of 4−chlorophenol using TiO_2 anchored on Fe oxides@ carbon [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021,149:35−47.

[60] Chen X, Guo Y, Cui J, et al. Activated carbon preparation with the addition of coke−making by−product—coke powder: Texture evolution and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,237: 117812.

作者简介：李世尧(2001−),男,河南郑州人,硕士研究生,主要从事水污染控制技术研究.1064748463@qq.com.