

铈氮改性水热炭活化过硫酸钾降解盐酸四环素

张 凯^{1,2}, 吉芳英^{1*}

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 重庆市农业科学院 农业工程研究所, 重庆 401329)

摘要: 以牛粪、双氰胺 ($C_2H_4N_4$) 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 为原料, 通过微波水热法制备了具有高催化性能的铈氮改性水热炭 (Ce-N-HTC), 采用 XRD、元素分析、SEM、TEM、FTIR 和 XPS 对其进行了表征, 并对其活化过硫酸钾降解盐酸四环素 (TCH) 进行了评价。结果表明, 在 pH=7.0 下, $Ce_{0.3}$ -N-HTC $\{m [Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] / m(\text{双氰胺})=0.3\}$ 对 TCH 70 min 内的降解率可达 90.3%, 且 HCO_3^- 对 TCH 降解率的影响较大。竞争性自由基猝灭实验和电子顺磁共振测试表明, $Ce_{0.3}$ -N-HTC 可通过自由基 ($\cdot OH$) 和非自由基 (1O_2) 两种途径实现对 TCH 的降解, 循环使用 5 次对 TCH 的降解率仍能保持在 75% 以上。

关键词: 铈氮改性水热炭; 过硫酸钾; 双活性位点; 盐酸四环素; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0380-08

Cerium-nitrogen modified hydrochar for efficient degradation of tetracycline hydrochloride via potassium persulfate activation

ZHANG Kai^{1,2}, JI Fangying^{1*}

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Institute of Agricultural Engineering, Chongqing Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 401329, China)

Abstract: Cerium-nitrogen modified hydrochar (Ce-N-HTC) with high catalytic performance was prepared by microwave hydrothermal method from cow dung, dicyandiamide ($C_2H_4N_4$) and cerium nitrate hexahydrate [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$], characterized by XRD, elemental analysis, SEM, TEM, FTIR and XPS, and evaluated for its degradation performance of tetracycline hydrochloride (TCH) via potassium persulfate activation. The results showed that at pH=7.0, $Ce_{0.3}$ -N-HTC $\{m [Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] / m(C_2H_4N_4)=0.3\}$ could degrade TCH up to 90.3% in 70 min, of which HCO_3^- played key role. Competitive radical quenching and electron paramagnetic resonance experiments showed that degradation of TCH by $Ce_{0.3}$ -N-HTC could be realized through both radical ($\cdot OH$) and non-radical (1O_2) pathways. Moreover, the degradation rate of TCH could still maintain above 75% after 5 cycles.

Key words: cerium-nitrogen modified hydrochar; potassium persulfate; dual active sites; tetracycline hydrochloride; water treatment technology

盐酸四环素 (TCH) 是水环境中浓度和检出频率最高的抗生素之一, 广泛应用于人畜疾病的治疗和水产养殖治疗微生物感染性疾病。研究表明, 大量未代谢的盐酸四环素排放至水体中, 会对水生态环境造成严重影响, 并可能会增强微生物的抗药性, 促使微生物产生抗药性基因, 加大后序处理难度^[1-3]。作为一种潜在的生态危害, 在以往的研究中,

生物降解^[4]、吸附^[5]、膜分离^[6]、高级氧化 (AOPs)^[7-8]、超声波活化^[9]、光催化降解^[10]等技术已经被广泛应用于抗生素的降解过程。基于过硫酸盐活化的高级氧化技术因其能够产生较强氧化还原能力的羟基自由基 ($\cdot OH$, 氧化电位 2.8 V)、过硫酸盐 ($SO_4^{\cdot -}$, 氧化电位 2.5~3.1 V)^[11], 直接破坏有机化合物的结构, 实现难降解有机物的低能耗快速矿化, 具有较

收稿日期: 2022-06-15; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220556

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD1100501); 重庆市市级财政专项基础科研项目 (NKY-2022AC004)

作者简介: 张 凯 (1990—), 男, 博士生, E-mail: 704479153@qq.com. 联系人: 吉芳英 (1964—), 女, 教授, E-mail: jfy@cqu.edu.cn.

大的应用前景。

碳纳米管^[12]、生物炭、氧化还原石墨烯^[13]和水热炭^[1,14]等碳基材料因其具有耐酸碱性能好、丰度高、物理化学性质稳定等特点, 常被用作构建配合物的载体。其中, 水热炭因其具有制备条件温和、操作简单、不受原料含水率限制, 能够实现快速农林废物的资源化利用, 但仍存在比表面积低、表面化学特性不显著等问题, 导致其在环境治理领域受到限制。目前, 研究人员通过金属改性^[14-15]、酸碱改性^[16-17]、微生物改性^[18]等对水热炭进行改性均取得了较好的效果。氮掺杂能够在碳骨架中产生新的缺陷和更多的活性中心, 导致碳原子向相邻氮原子发生电荷转移, 重新分布 sp^2 杂化碳骨架的电子^[19-21], 从而提高碳基材料的催化性能^[22-23]。稀土金属氧化物 CeO_2 具有良好的化学稳定性、储氧能力、电子转移性 (Ce^{4+}/Ce^{3+}) 和相对较低的成本^[24], 已被广泛用作催化剂和促进剂, 与金属或非金属一起用于电催化反应。而目前关于 CeO_2 、氮和水热炭耦合活化过硫酸盐的研究较为少见。

本文以奶牛粪便为原料, 通过微波水热法制备不同铈氮质量比 (Ce/N) 的改性水热炭, 以 TCH 为降解对象, 评价铈氮改性水热炭对过硫酸钾 (PS) 的活化能力。通过对改性水热炭表面形貌、局部结构和配位环境的详细分析, 揭示共掺杂过程中的结构配置和双活性中心, 对研究自由基和非自由基氧化途径的催化机制具有重要的意义。为评价自由基和非自由基在盐酸四环素降解中分别发挥的作用, 还进行了自由基捕获实验和 1O_2 清除实验, 以期对 TCH 等难降解有机物的氧化降解提供新的见解和有效策略。

1 实验部分

1.1 原料、试剂和仪器

牛粪取自重庆市巴南区某奶牛养殖场, pH 为 7.1 ± 0.2 , 有机质质量分数为 $46.9\% \pm 2.1\%$ 。

过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$)、甲酸 (CH_2O_2)、甲醇 (CH_3OH)、无水乙醇 (C_2H_5OH , EtOH)、乙二醇 ($C_2H_6O_2$)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、对苯醌 (PBQ), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; TCH ($C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$)、六水合硝酸铈 [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、双氰胺 ($C_2H_4N_4$), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 二甲基吡啶 *N*-氧化物 (DMPO)、单线态氧捕获剂 (TMP), 分析纯, 上海希格玛高技术有限公司。实验用水为超纯水 ($18.2 M\Omega \cdot cm$, $25^\circ C$), 重庆市安特生环保设备有限公司。

ASAP 2460 N_2 吸附-脱附仪, 美国麦克仪器公

司; Bruker D8 X 射线衍射仪, 美国 Bruker 公司; MDS-6G 多通量微波消解/萃取系统, 上海新仪微波化学科技有限公司; PHS-3C 型 pH 计, 无锡雷磁仪器仪表公司; JSM-7500F 扫描电子显微镜、JEM-2100F 透射电子显微镜, 日本电子株式会社; Thermo Fisher 250Xi X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo 科技公司; NanoBrook 90 Plus 电位和粒度分析仪, 美国布鲁克海文公司; Agilent 1260 高效液相色谱仪, 德国 Agilent 科技有限公司; Magnostech MS-5000 电子顺磁共振仪, 德国 Magnostech 公司。

1.2 铈氮改性水热炭的制备

水热炭的制备: 取挑选出石子、大颗粒物等杂质的牛粪 15 g 置于聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内, 加入 80 mL 去离子水, 搅拌 30 min 使其浸润。然后升至 $200^\circ C$ (微波加热功率为 400 W), 水热炭化反应 2 h 后取出, 冷却至室温, 离心分离出黑色沉淀, 用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 离心并在 $-10^\circ C$ 真空冷冻干燥, 研磨后过 200 目标标准筛后备用, 记为 HTC。

CeO_2 的制备: 准确称取 1.0 g 双氰胺和一定量的六水合硝酸铈 (0、0.1、0.3、0.5 g) 溶于 80 mL 乙二醇中, 充分搅拌直至完全溶解。转移至微波反应腔中, 密封, 于 $200^\circ C$ 下反应 2 h。反应结束后, 取出微波反应腔自然冷却至室温, 多次水洗和醇洗, 离心并在 $-10^\circ C$ 真空冷冻干燥, 研磨后过 200 目标标准筛后备用, 记为 CeO_2 。

铈氮改性水热炭制备: 准确称取 1.0 g 双氰胺和一定量的六水合硝酸铈 (0、0.1、0.3、0.5 g) 溶于 80 mL 乙二醇中, 充分搅拌直至完全溶解。称取 6.0 g HTC 加入上述混合溶液中, 超声分散处理 10 min 后转移至高压反应釜中, 密封, 于 $200^\circ C$ 下反应 2 h。反应结束后, 取出微波反应腔自然冷却至室温, 多次水洗和醇洗后离心并在 $-10^\circ C$ 真空冷冻干燥, 研磨后过 200 目标标准筛后备用, 分别记为 N-HTC、 $Ce_{0.1}$ -N-HTC、 $Ce_{0.3}$ -N-HTC、 $Ce_{0.5}$ -N-HTC。

1.3 结构表征与性能测定

1.3.1 结构表征

以 Cu 和 K_α 为辐射源, 在加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 40 mA、扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 、步长为 0.02° 的条件下测定样品的 XRD 谱图; 样品在 473 K 真空条件下预处理 2 h 后测定其比表面积; 通过 Pd 对样品进行双涂层, 充电后在 15 kV 以上的加速电压下对样品进行 SEM 测试; 在扫描加速电压为 3 kV 条件下对样品进行 TEM 测试; 用 X 射线光电子能谱仪测定样品的 XPS 谱图; 样品和 KBr 分别在 $105^\circ C$ 烘箱干燥 6 h, 分析前在干燥器中储存 72 h 后

在 500~4000 cm⁻¹ 的波数内测定样品的 FTIR; 在扫描宽度 80.0 G、微波频率 9.76 GHz、微波功率 40.50 mW 工况下对样品进行电子顺磁共振 (EPR) 测试。

1.3.2 过硫酸钾活化实验

所有实验均在黑暗避光条件下进行。常温下, 将 20 mg 铈氮改性水热炭添加至 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 TCH 溶液中 (pH=4.7), 通过 1.0 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 TCH 溶液的 pH, 研究不同 pH 条件下 TCH 降解率, 过硫酸钾添加量为每升溶液 0.27 g (即 0.27 g/L)。分别在 0、10、20、30、40、50、60、70 min 取样, 并通过 0.22 μm 微孔滤膜过滤后使用 ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱 (150 mm × 4.6 mm × 5 μm), 通过高效液相色谱仪测定 TCH 峰面积。流动相为体积分数 75% 的甲酸水溶液和体积分数 25% 的甲醇水溶液 (两者体积比为 4 : 1), 恒定流速为 1.0 mL/min。通过峰面积与质量浓度之间的标准曲线计算 TCH 质量浓度 ($y=2362.4x-34.6$; y 代表峰面积, 单位为 a.u.; x 代表 TCH 质量浓度, 单位为 mg/L)。所有实验均进行 3 次, 取平均值作为最终结果, 并按式 (1) 计算 TCH 的降解率:

$$\text{降解率}/\%=(\rho_0-\rho_t)/\rho_0\times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_0 为 TCH 初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为反应 t 时刻 TCH 剩余质量浓度, mg/L。

1.4 阴离子影响实验

阴离子在自然水体中广泛存在, 为此分别开展 HCO₃⁻ 和 Cl⁻ 对改性水热炭活化过硫酸盐的影响研究。将 20 mg 的 Ce_{0.3}-N-HTC 添加至 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 TCH 溶液中, 调节 pH=7.0, 过硫酸钾用量为 0.27 g/L, NaHCO₃ 或 NaCl 质量浓度为 250 mg/L, 分别在 0、10、20、40、60、80、100 min 取样, 计算 TCH 的降解率。

1.5 催化剂循环利用实验

为了验证改性水热炭的稳定性和可回收利用性, 进行了多次重复实验。将每次反应结束后的催

化剂经离心回收、水洗、105 °C 干燥 6 h 后再次对 TCH 按照 1.3.2 节步骤进行降解实验, 考察多次循环使用后铈氮改性水热炭对 TCH 降解率的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 XRD 分析

CeO₂ 和 Ce_{0.3}-N-HTC 的 XRD 如图 1 所示。可以看出, Ce_{0.3}-N-HTC 在 $2\theta=28.6^\circ$ 、 33.1° 、 47.5° 、 56.4° 处出现的衍射峰分别对应 CeO₂ 标准图谱 (JCPDS No.43-1002) 中 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 峰形尖锐且无杂峰, 表明水热炭表面 CeO₂ 晶型结构比较完整。但改性水热炭衍射峰强度比 CeO₂ 弱, 可能是 CeO₂ 进入水热炭间隙, 导致衍射峰遮蔽。改性水热炭的衍射峰峰宽略微增加可能与 CeO₂ 颗粒粒径略微变小有关^[25], 这与 Scherrer 公式计算的结果相符, 改性前后粒径分别为 97.5 和 87.2 nm。与此同时, 高暴露的 (111) 晶面能量较高, 容易形成氧化空位, 更利于有机污染物的降解^[26]。

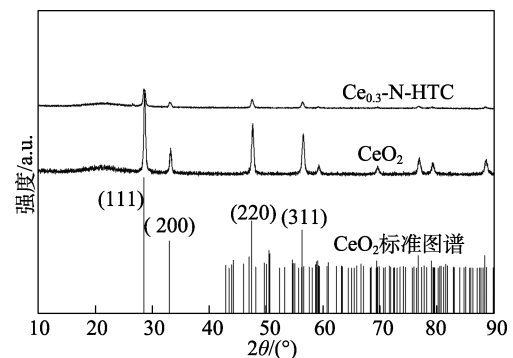


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.1.2 理化性质分析

通过元素分析测定了改性前后水热炭的元素组成, 结果如表 1 所示。

表 1 水热炭的元素组成及比表面积

Table 1 Element composition and specific surface area of hydrothermal carbon

样品	比表面积/(m ² /g)	元素质量分数/%					原子个数比		
		C	H	O	N	其他	H/C	O/C	(N+O)/C
HTC	48.25	34.24	3.25	25.25	0.32	36.94	1.14	0.55	0.55
N-HTC	53.32	35.29	3.56	24.08	6.31	30.76	1.21	0.51	0.66
Ce _{0.1} -N-HTC	54.53	37.31	5.16	33.65	5.25	18.63	1.66	0.68	0.80
Ce _{0.3} -N-HTC	56.17	39.25	5.01	31.14	5.16	19.44	1.53	0.60	0.71
Ce _{0.5} -N-HTC	52.76	40.22	4.86	30.24	5.29	19.39	1.45	0.56	0.67

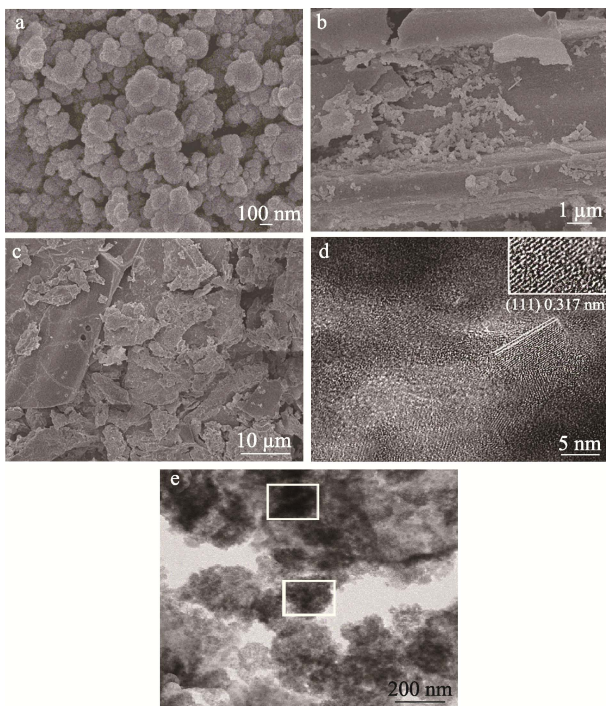
由表 1 可以看出, H/C、O/C 和 (O+N)/C 的原子个数比分别代表改性前后水热炭的芳香性、亲水性和极性大小^[27]。与未改性水热炭相比, 铈氮改性水热炭 H/C 和 (O+N)/C 明显增加, 这是因为一定量的氧化剂能够

加速水热炭芳构化进程, 促进表面含氧基团的产生^[28]。H/C、O/C 和 (O+N)/C 原子个数比随着 CeO₂ 掺杂量从 0 g 增加到 0.5 g 表现为先增加后降低的趋势, 这可能与 CeO₂ 添加引起 H、O 元素质量分数的快速下降密切相

关^[29]。同时, CeO_2 的掺杂能够促进水热反应体系中脱甲基反应的发生, 降低 H/C, 提升改性水热炭的稳定性^[30]。随着 CeO_2 掺杂量从 0.1 g 增加到 0.5 g, O/C 值逐渐下降, 可能是 CeO_2 的增加迫使水热炭表面含氧官能团发生脱水还原、脱羧等反应^[31], 产生 CO_2 等气体以挥发物形式逸出引起。改性水热炭(O+N)/C 逐渐降低, 表明水热炭极性逐渐减弱, 疏水性逐渐增强, 从而有利于疏水有机物的吸附^[32]。同时, 随着 CeO_2 的添加, 改性水热炭表面 N 元素含量表现为先降低后增加, 这可能是当 CeO_2 掺杂量较低时, 水热炭表面一部分 N 会进入液相, 随着 CeO_2 掺杂量的增加, 水热炭表面蛋白质发生美拉德反应生成杂环氮氧化物, 进而缩合反应生成氮芳香杂环^[33]。

2.1.3 SEM 及 TEM 分析

样品的 SEM 及 TEM 图见图 2。



a— CeO_2 ; b—HTC; c— $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC; d— $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 的晶格图; e— $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 的 HRTEM 图

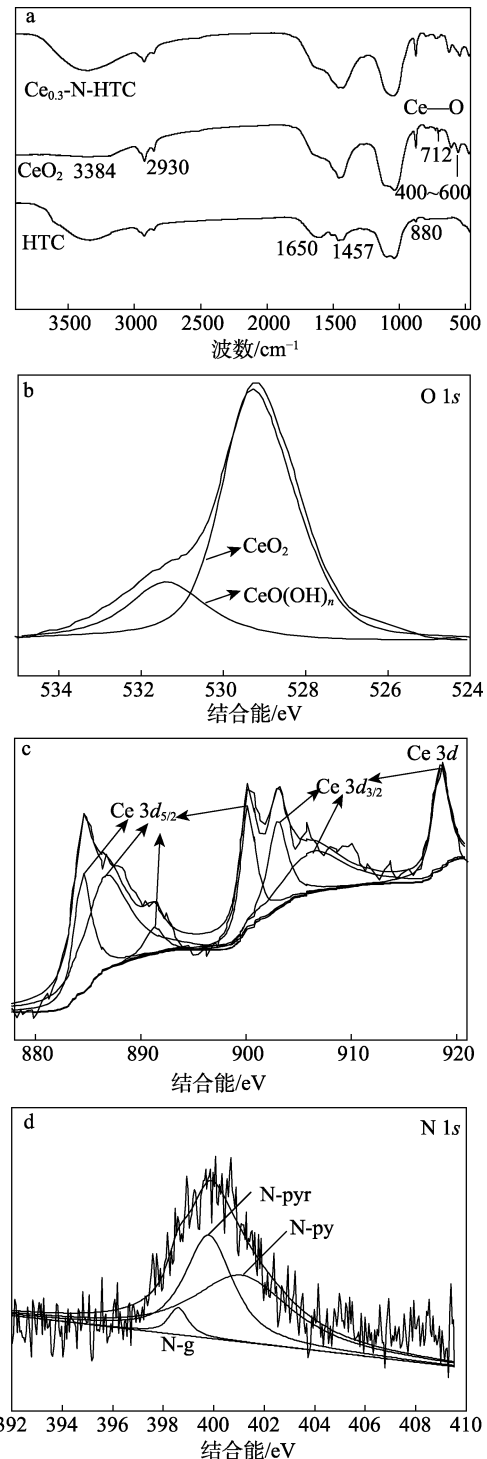
图 2 样品的 SEM 及 TEM 图

Fig. 2 SEM and TEM images of samples

由图 2a 可知, 水热条件下制备的 CeO_2 呈圆球状, 粒径为 0.1~0.2 μm ; 由图 2b 可见, 制备的氮改性水热炭表面光滑且呈片状结构。图 2c 为 $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 的 SEM 图, CeO_2 的掺杂促进了水热炭表面沟壑的形成, CeO_2 均匀分散在水热炭表面和内部沟壑中, 显著提升了改性水热炭的比表面积。图 2d 中晶面间距为 0.317 nm 的条纹与 CeO_2 的(111) 晶面匹配, 表明 CeO_2 已稳定负载在水热炭表面^[28]。图 2e 为 $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 的 HRTEM 图片, 表明 CeO_2 已分散至水热炭表面。

2.1.4 FTIR 和 XPS 分析

图 3a 为 HTC、 CeO_2 和 $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 的 FTIR 图。



a—HTC、 CeO_2 和 $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 的 FTIR; b— $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 中 O 1s 的 XPS; c— $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 中 Ce 3d 的 XPS; d— $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 中 N 1s 的 XPS

图 3 样品的 FTIR 和 XPS 谱图

Fig. 3 FTIR and XPS spectra of samples

可以看出, 与 CeO_2 相比, HTC 和 $\text{Ce}_{0.3}$ -N-HTC 均在 3384 cm^{-1} 处出现对应于醇的 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 表明改性水热炭表面羟基数量增加, 利

于后续活化过硫酸盐过程中·OH 的产生。712 cm⁻¹ 以及 600~400 cm⁻¹ 内观察到吸收峰, 主要为 Ce—O 拉伸引起的, 证明 CeO₂ 已负载至水热炭表面^[34-35]。图 3b 为 Ce_{0.3}-N-HTC 中 O 1s 的高分辨率 XPS 图。可以看出, 结合能 529.3 eV 处峰归因于晶格氧(O_{latt}, O₂), 与 CeO₂ 电子结合能一致^[36]。结合能 531.3 eV 出现了与表面吸附氧有关的氧空位, 这是含铈物种催化材料表面形成不饱和的化学键、空位和电荷不平衡引起的^[37-38]。图 3c 为 Ce_{0.3}-N-HTC 中 Ce 3d 的 XPS 图。可以看出, Ce 3d 有两组结合能峰, 884.5、886.7、891.2 和 901.0 eV 处峰对应于 Ce 3d_{5/2}, 902.5、906.4 和 918.4 eV 处峰对应于 Ce 3d_{3/2}, 表明改性水热炭中存在 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺^[39-40], 其中 Ce³⁺ 主要来源于 CeO₂ 与周围原子的相互作用, 同时表明改性水热炭表面存在氧空位, 表面氧化位(O_{ads}) 具有更高的迁移率, 能够提升催化剂降解有机污染物的能力^[38,41]。图 3d 为 Ce_{0.3}-N-HTC 的 N 1s 的 XPS 图。在 398.6、399.8 和 401.1 eV 处峰分别对应吡啶氮(N-g)、吡咯氮(N-pyr) 和石墨氮(N-py) 结构^[42-43]。吡咯氮和石墨氮占优表明制备的铈氮改性水热炭具有较好的稳定性^[44]。

2.1.5 Zeta 电位和粒径分析

图 4 为改性水热炭的 Zeta 电位和粒径分析。

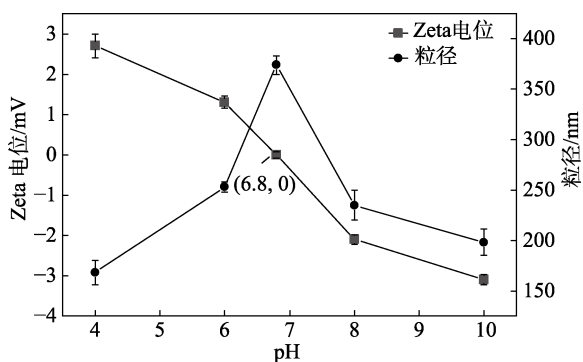


图 4 改性水热炭的 Zeta 电位和粒径分析

Fig. 4 Zeta and particle size analysis of modified hydrothermal carbon

由图 4 可知, 当 pH < 6.8 时, 改性水热炭的 Zeta 电位为正值, 粒径随着 pH 的增加而逐渐增加。当 pH=6.8 时, 改性水热炭表面电荷为零^[34,45], 此时改性水热炭表面电荷被中和, 粒径增加至最大值 374 nm。粒径变化可能是因为, 当 Zeta 电位位于 ±15 mV 内, 悬浮液不稳定, 易聚集^[46]。pH 继续增加时, Zeta 电位变为负电荷, 平均粒径减小至 198 nm。这是由于, pH 为 4.0 和 10.0 时, 改性水热炭表面官能团分别质子化和脱质子化, 抑制了颗粒间的聚集, pH 约为 7.0 时, 悬浮液稳定性最佳^[47]。

2.2 催化性能及机理分析

2.2.1 催化性能分析

通过铈氮改性水热炭活化过硫酸钾降解 TCH 来评价改性水热炭在 pH=7.0 时对 TCH 的催化降解能力, 结果如图 5 所示。前 40 min 为吸附阶段, 后 70 min 为催化降解阶段。仅添加过硫酸钾 (PS) 和 CeO₂ 时, TCH 质量浓度在整个反应过程中几乎无变化 (降解率 < 1.2%)。HTC、N-HTC 活化过硫酸盐后 TCH 的降解率也均低于 50%。而铈氮改性水热炭催化过硫酸盐降解 TCH 的能力远高于未掺铈水热炭, 表明铈氮之间存在协同作用, 可作为一种高效的催化剂来活化过硫酸盐降解有机污染物。其中, Ce_{0.3}-N-HTC 吸附能力最强, 40 min 内吸附降解率为 11.3%, 添加过硫酸钾后, Ce_{0.3}-N-HTC 对 TCH 70 min 降解率达 90.3%, 高于 Ce_{0.1}-N-HTC 和 Ce_{0.5}-N-HTC。这可能是因为, 随着铈掺杂量的增加, 改性水热炭具有较高催化氧化性能和储氧能力 (OSC) 的 Ce⁴⁺ 与 Ce³⁺ 之间的可逆转变使化学吸附的氧活性提高, 从而提高了改性水热炭活化过硫酸盐的能力^[48]。铈掺杂量过高时, 可能会发生团聚作用, 减小改性水热炭的比表面积和吸附能力, 同时具有还原性的 Ce³⁺ 过多会与具有强氧化性的 SO₄·⁻ 发生氧化还原反应, 致使反应体系中 SO₄·⁻ 的浓度降低^[49], 因此, Ce_{0.3}-N-HTC 活化能力最佳, 这从不同铈掺杂量水热炭的比表面积、吸附曲线及降解率得到证实。

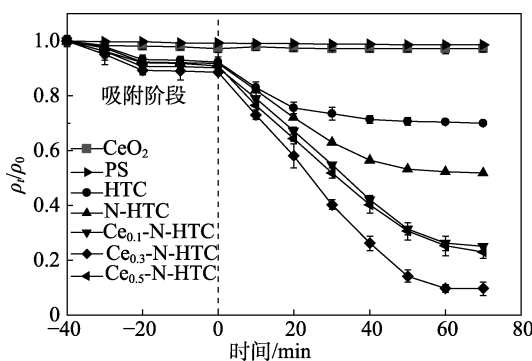


图 5 改性水热炭对 TCH 的降解曲线

Fig. 5 Degradation curves of modified hydrothermal carbon to TCH

2.2.2 pH 对催化活性的影响

溶液初始 pH 对铈氮改性水热炭催化活性的影响如图 6 所示。

由图 6 可以看出, TCH 降解率在 pH 为 4.0~7.0 内, 随着 pH 增加, 降解率由 34% 增加至 90.3%。这是因为, TCH 在不同环境中分别以质子化 (pH < 3.3, TCH₃⁺)、中性形式 (7.7 > pH > 3.3, TCH₂⁰), 单阴离子 (pH > 7.7, TC⁻) 3 种形态存在^[50]。Ce_{0.3}-N-HTC 的等电点为 6.8, 因此, 改性水热炭在酸性条件下表现

为正电荷, 碱性条件下表现为负电荷。当 pH 由 4.0 增加至 7.0 时, TCH 与改性水热炭的静电斥力逐渐减小, 促进了 TCH 在改性水热炭表面的吸附和催化降解。pH 继续增加时, 改性水热炭表面带负电, 与带负电的单阴离子形成静电斥力, 不利于后续的吸附和降解。反应前后 TCH 溶液 pH 基本维持不变, 表明在 TCH 降解过程中不必多次进行 pH 调节, 仅需反应开始前将 pH 调至约 7.0 即可获得较高的降解率。

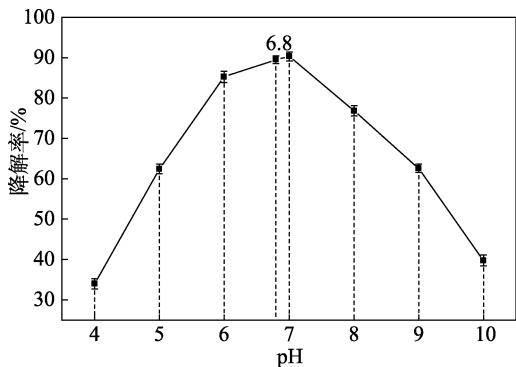


图 6 pH 对 TCH 降解率的影响
Fig. 6 Effect of pH on TCH degradation rate

2.2.3 主要活性基团分析

为了明晰改性水热炭活化过硫酸钾产生的主要自由基种类, 采用无水乙醇作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的捕获剂, 其二级反应速率分别为 $(1.6\sim 7.8)\times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $(1.2\sim 1.8)\times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ^[51-52]。叔丁醇 (TBA) 也可作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 为此可通过添加相同浓度的乙醇和 TBA 来验证自由基对 TCH 降解率的影响, 结果见图 7。按 1.3.2 节步骤, 在中性条件下, 加入 500 mmol/L 无水乙醇, 反应 70 min 后 TCH 的降解率为 62.5%。同时加入 500 mmol/L TBA 和 500 mmol/L 无水乙醇后, TCH 的降解率为 13.5%, 表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 都参与了 TCH 的降解。L-组氨酸被认为是 $^1\text{O}_2$ 的清除剂, 其反应速率为 $2\times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 。在以前的研究中, $^1\text{O}_2$ 的产生可能与 $\cdot\text{O}_2^-$ 有关, 所以, 应用对苯醌 (PBQ) 来研究反应中 $\cdot\text{O}_2^-$ [二级反应速率 $9.6\times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$]的影响^[53], 结果见图 7。加入 L-组氨酸和 PBQ 后, 约 37.4%和 87.9%的 TCH 在 70 min 内被降解, 这表明 $^1\text{O}_2$ 在非自由基途径中发挥了重要作用。通过 TCH 降解过程中的自由基捕获和淬灭实验可知, 降解 TCH 自由基重要程度为 $\cdot\text{OH}>^1\text{O}_2>\text{SO}_4\cdot^->\cdot\text{O}_2^-$ 。

通过电子顺磁共振技术进一步识别反应体系中的主要自由基种类, 并分别用 DMPO 和 TMP 作为 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的自旋捕获剂, 结果如图 8 所示, $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 峰均被捕捉, 证明在 $\text{Ce}_{0.3}\text{-N-HTC}$ 体系中确实存在自由基 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和非自由基 $^1\text{O}_2$ 。

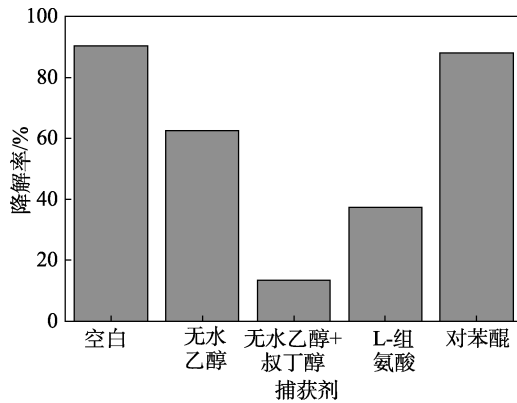


图 7 自由基捕获实验
Fig. 7 Free radical capture experiments

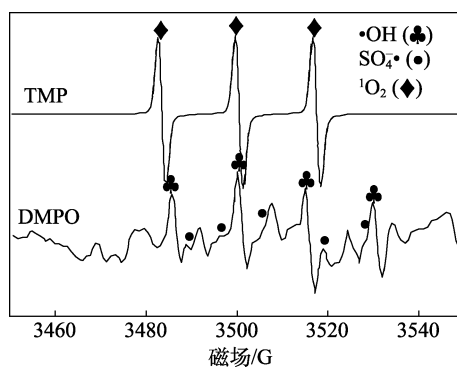


图 8 主要活性基团分析
Fig. 8 Analysis of main active groups

2.2.4 阴离子对催化性能的影响

为了评价改性水热炭在工程实践中的应用价值, 研究了 HCO_3^- 和 Cl^- 对 TCH 降解率的影响, 结果如表 2 所示。在反应系统中添加 250 mg/L 的 NaHCO_3 后, TCH 的降解率仅为 56.4%, 这可能是由于: (1) CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 占据了改性水热炭表面吸附位点, 降低了对 TCH 的吸附; (2) CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 发生自清除效应, 生成活性较低的 $\text{CO}_3\cdot^-$, 降低了反应系统的催化降解能力^[54]。添加 250 mg/L 的 NaCl 后虽然会与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 反应生成各种含氯自由基, 但对 TCH 的降解率影响较小, 降解率为 89.4%。反应式如下:

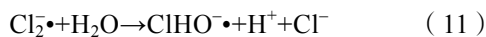
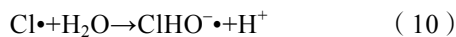
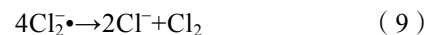
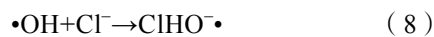
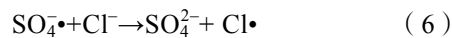
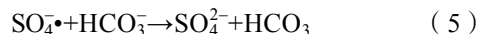
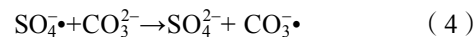
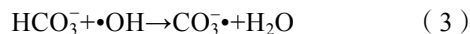
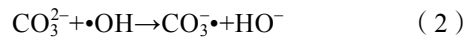


表 2 阴离子对反应体系的影响

Table 2 Effect of anions on reaction system

阴离子类型	阴离子质量浓度/(mg/L)	TCH 降解率/%
无添加	—	90.3
NaHCO ₃	250	56.4
NaCl	250	89.4

2.2.5 催化剂稳定性分析

为了考察改性水热炭的稳定性和可回收性,将每次反应结束后的 Ce_{0.3}-N-HTC 离心回收、水洗、105 °C 下干燥 6 h 后再次对 TCH 进行降解实验,结果如图 9 所示。可以看出,催化剂重复使用 5 次后,TCH 的降解率仍保持在 75% 以上,表明改性水热炭具有良好的稳定性和可回收性。活化性能的微弱下降可能与样品回收过程中不可避免的损失以及中间产物等的吸附有关^[1]。

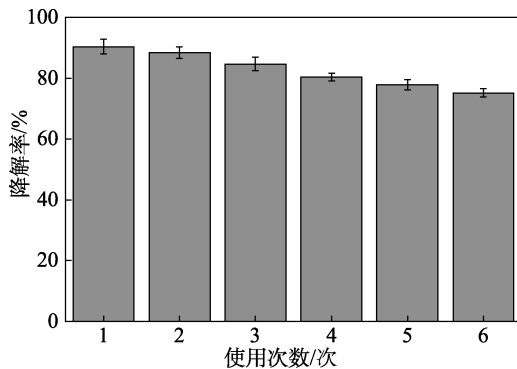
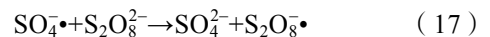
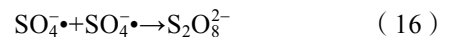
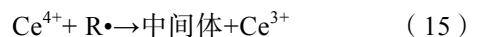
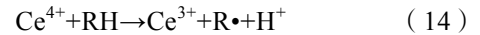


图 9 催化剂重复利用对 TCH 降解率的影响

Fig. 9 Effect of reuse times on degradation rate of TCH

2.2.6 反应机理分析

结合上述实验结果,推测铈氮改性水热炭活化过硫酸盐降解 TCH 的可能机理如图 10 所示。经氮修饰后的水热炭表面形成了 N-g 和 N-py, N-g 作为新的活性位点可激活过硫酸钾通过非自由基途径产生 ¹O₂^[1], 具有长对电子的 N-py 可促进自由流动的 π 电子从生物炭的 sp² 碳转移以激活 PS 产生 •OH、SO₄•^[1,20]。同时,铈可作为反应的活性中心,Ce³⁺与过硫酸钾反应生成 SO₄•和 Ce⁴⁺, Ce⁴⁺又可被还原为 Ce³⁺,最终在改性水热炭表面形成 Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原循环,为过硫酸钾活化提供充足的 Ce³⁺,提高了活化效率和能力^[25,36]。与此同时,铈的加入会促进相邻碳原子间形成更高的正电荷,有利于促进改性水热炭对过硫酸钾的吸附能力,促进 ¹O₂ 的产生^[55]。同时需要控制反应体系中过硫酸钾的添加量,避免发生自由基猝灭,影响活化效果。



式中: RH 为酸性还原物质。

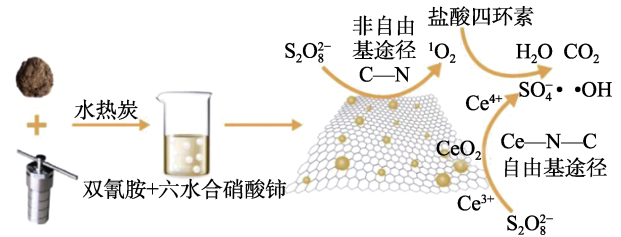


图 10 TCH 降解机理示意图

Fig. 10 Degradation mechanism of TCH

3 结论

通过微波水热法,以牛粪、双氰胺、六水合硝酸铈为原料制备了一种铈氮改性炭基催化剂,并通过活化过硫酸钾降解 TCH 评价了其活化能力。结果表明,Ce_{0.3}-N-HTC 活化过硫酸盐降解 TCH 的能力最强,在 pH=7.0 时,70 min 内可降解 90.3% 的 TCH,且催化活性主要来源于 •OH 产生的自由基途径和 ¹O₂ 产生的非自由基途径。本研究有助于合理构建依赖于结构-活性稳定性关系的高活性和稳定金属氮共掺杂碳催化剂的制备,为 TCH 等难降解有机物的氧化降解提供新的见解和有效策略。

参考文献:

- [1] MEI Y L, XU J, ZHANG Y, *et al.* Effect of Fe—N modification on the properties of biochars and their adsorption behavior on tetracycline removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 325(35): 124732.
- [2] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-434.
- [3] ZHANG J (张俊), YANG X H (杨晓洪), GE F (葛峰), *et al.* Effects of long-term application of pig manure containing residual tetracycline on the formation of drug-resistant bacteria and resistance genes [J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2014, 35(6): 2374-2380.
- [4] DENG Y C, LI Z Y, TANG R D, *et al.* What will happen when microorganisms "meet" photocatalysts and photocatalysis?[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7: 702-723.
- [5] FS A, MRM A, MSN B, *et al.* Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114126.
- [6] LU T, XU X, LU X, *et al.* Super hydrophilic PVDF based composite membrane for efficient separation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 308: 151-159.
- [7] JH A, JTAB C, ZHENG Z D, *et al.* Magnetic ball-milled FeS@biochar as persulfate activator for degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 404: 126997.
- [8] HUANG H X, GUO T, WANG K, *et al.* Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143957.
- [9] NASSERI S, MAHVI A H, SEYEDSALEHI M, *et al.* Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water

- matrix[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 704-714.
- [10] SOLTANI T, TAYYEBI A, LEE B K. Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO₄/reduced graphene oxide under visible-light irradiation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 713-721.
- [11] HU P D, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [12] ZHU R, ZHU Y, XIAN H, *et al.* CNTs/ferrihydrate as a highly efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of bisphenol A: The important role of CNTs in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118891.
- [13] WU S K, YANG D X, ZHOU Y Y, *et al.* Simultaneous degradation of *p*-arsanilic acid and inorganic arsenic removal using M-rGO/PS Fenton-like system under neutral conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123032.
- [14] ZHANG K (张凯), WEI X L (韦秀丽), WANG B (王冰), *et al.* Degradation of Rhodamine B by sodium persulfate activated with Fe₃O₄ modified hydrochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(7): 2867-2875.
- [15] LIANG C, ZHAO W, SONG Z D, *et al.* Influence of precursor pH on the structure and photo-Fenton performance of Fe/hydrochar[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(56): 35257-35264.
- [16] DENG J Q, LI X D, WEI X, *et al.* Sulfamic acid modified hydrochar derived from sawdust for removal of benzotriazole and Cu(II) from aqueous solution: Adsorption behavior and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 290: 121765.
- [17] GHANIM B, O'DWYER T F, LEAHY J J, *et al.* Application of KOH modified seaweed hydrochar as a biosorbent of vanadium from aqueous solution: Characterisations, mechanisms and regeneration capacity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104176.
- [18] SHI J M (施洁梅), WANG Y (王耀), ZHU L Y (朱丽云), *et al.* Preparation and Cd²⁺ adsorption properties of manganese ferrite/biochar composite[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2019, 36(10): 2128-2135.
- [19] HU C G, DAI L M. Doping of carbon materials for metal-free electrocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): 1804672.
- [20] DUAN X, AO Z, SUN H, *et al.* Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4169.
- [21] HU X W, YU L, MENG Y, *et al.* Two-dimensional covalent organic frameworks as self-template derived nitrogen-doped carbon nanosheets for eco-friendly metal-free catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 25-35.
- [22] YU J N, ZHU Z L, ZHANG H, *et al.* Persistent free radicals on N-doped hydrochar for degradation of endocrine disrupting compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125538.
- [23] LEI Y Q, SU H Q, TIAN F L. A novel nitrogen enriched hydrochar adsorbents derived from salix biomass for Cr(VI) adsorption[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 4040.
- [24] BHUVANENDRAN N, RAVICHANDRAN S, KANDASAMY S, *et al.* Spindle-shaped CeO₂/biochar carbon with oxygen-vacancy as an effective and highly durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 46(2): 2128-2142.
- [25] JIN Y (晋勇), SUN X S (孙小松), XUE Q (薛屹). X-ray diffraction analysis technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press (国防工业出版社), 2008.
- [26] XIE Y, WU J F, JING G J, *et al.* Structural origin of high catalytic activity for preferential CO oxidation over CuO/CeO₂ nanocatalysts with different shapes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 665-676.
- [27] SONG Z G, LIAN F, YU Z H, *et al.* Synthesis and characterization of a novel MnO_x-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 36-42.
- [28] YANG H, ZHOU J, YANG E, *et al.* Magnetic Fe₃O₄-N-doped carbon sphere composite for tetracycline degradation by enhancing catalytic activity for peroxymonosulfate: A dominant non-radical mechanism[J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 128011.
- [29] SPOKA S, KURT A. Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O : C molar ratios[J]. *Carbon Management*, 2010, 1(2): 289-303.
- [30] SCHIMMELPFENNIG S, GLASER B. One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars[J]. *Journal of Environment Quality*, 2012, 41(4): 1001.
- [31] BASAR I A, LIU H, CARRERE H, *et al.* A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 1404-1446.
- [32] HAN L F (韩兰芳), SUN K (孙可), KANG M J (康明洁), *et al.* Influence of functional groups and pore characteristics of organic matter on the sorption of hydrophobic organic pollutants[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2014, (11): 1811-1820.
- [33] PETERSON A A, LACHANCE R P, TESTER J W. Kinetic evidence of the maillard reaction in hydrothermal biomass processing: Glucose-glycine interactions in high-temperature, high-pressure water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(5): 2107-2117.
- [34] DAI H, SUN T, HAN T, *et al.* Interactions between cerium dioxide nanoparticles and humic acid: Influence of light intensities and molecular weight fractions[J]. *Environmental Research*, 2021, 195(1): 110861.
- [35] CAREGNATO P, JIMÉNEZ K R E, VILLABRILLE P I. Ce-doped ZnO as photocatalyst for carbamazepine degradation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 372: 183-190.
- [36] JIANG F, WANG S, LIU B, *et al.* Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11493-11509.
- [37] WANG C, ZHANG C, HUA W, *et al.* Catalytic oxidation of vinyl chloride emissions over Co-Ce composite oxide catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 392-402.
- [38] LI H, WANG S, XU W, *et al.* Comparative study of Co/TiO₂, Co-Mn/TiO₂ and Co-Mn/Ti-Ce catalysts for oxidation of elemental mercury in flue gas[J]. *Chemical Papers*, 2017, 71(9): 1-10.
- [39] CHONG S, ZHANG G, ZHANG N, *et al.* Preparation of FeCeO_x by ultrasonic impregnation method for heterogeneous Fenton degradation of diclofenac[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 32: 231-240.
- [40] XU J, LU G, GUO Y, *et al.* A highly effective catalyst of Co-CeO₂ for the oxidation of diesel soot: The excellent NO oxidation activity and NO_x storage capacity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 535: 1-8.
- [41] YANG L, LIU B, QIN W, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO₂-Co₃O₄ catalysts with mesoporous walls for enhanced CO preferential oxidation in H₂-rich gases[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 296: 65-76.
- [42] XI M, CUI K, CUI M, *et al.* Enhanced norfloxacin degradation by iron and nitrogen co-doped biochar: Revealing the radical and nonradical co-dominant mechanism of persulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129902.
- [43] SHENG Z H, SHAO L, CHEN J J, *et al.* Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4350-4358.
- [44] LI X, LU X, MENG Y, *et al.* Facile synthesis and catalytic oxidation property of palygorskite/mesocrystalline Ce_{1-x}Mn_xO₂ nanocomposites[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 562: 56-63.
- [45] LI X, HE E, ZHANG M, *et al.* Interactions of CeO₂ nanoparticles with natural colloids and electrolytes impact their aggregation kinetics and colloidal stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 386: 121973.
- [46] KAMMER F, OTTOFUELLING S, HOFMANN T. Assessment of the physico-chemical behavior of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environments using multi-dimensional parameter testing[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(12): 3472-3481.
- [47] XWA C, TSA C, HUI Z, *et al.* Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 267: 110656.
- [48] DEVAIAH D, SMIRNIOTIS P G. Effects of the Ce and Cr contents in Fe-Ce-Cr ferrite spinels on the high-temperature water-gas shift reaction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(7): 1772-1781.
- [49] LENG Y, GUO W, SHI X, *et al.* Polyhydroquinone-coated Fe₃O₄ nanocatalyst for degradation of Rhodamine B based on sulfate radicals[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(38): 13607-13612.