谢鹏飞，马梦杰，章慧娟，等. 颗粒活性炭活化过硫酸钠降解水中酸性橙7[J]. 环境科学与技术，2024，47(S1)：8-14. Xie Pengfei，Ma Mengjie，Zhang Huijuan，et al. Degradation of Acid Orange 7 in water by granular activated carbon activated sodium persulfate[J]. Environmental Science & Technology，2024，47(S1)：8-14.

颗粒活性炭活化过硫酸钠降解水中酸性橙7

谢鹏飞[1]，　马梦杰[1]，　章慧娟[1,2*]，　王诗生[1,2]

（1.安徽工业大学能源与环境学院，安徽　马鞍山　243002；
2.安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心，安徽　马鞍山　243002）

摘　要：该文以偶氮染料酸性橙7（AO7）为目标污染物，研究颗粒活性炭（GAC）活化过硫酸钠（PS）降解水中AO7的效能和机理。通过研究GAC含量、PS浓度及pH对AO7降解的影响，发现当GAC为0.4 g/L、PS/AO7摩尔比=15∶1、150 min时，AO7的去除率可达到96.1%。在pH为3~9的条件下，AO7的去除均能达到较好的效果。猝灭实验结果表明，除了·OH、$SO_4^{\bullet-}$，体系中的单线态氧及表面结合$SO_4^{\bullet-}$也参与了AO7的降解。XPS分析结果表明，C—O及π*键可能作为活性位点参与PS活化产生活性物种对AO7进行降解。

关键词：颗粒活性炭；　过硫酸钠；　AO7；　活性物种；　活性位点

中图分类号：X703　　**文献标志码：**A　　**doi：**10.19672/j.cnki.1003-6504.0854.23.338　　**文章编号：**1003-6504(2024)S1-0008-07

Degradation of Acid Orange 7 in Water by Granular Activated Carbon Activated Sodium Persulfate

XIE Pengfei[1]，　MA Mengjie[1]，　ZHANG Huijuan[1,2*]，　WANG Shisheng[1,2]

（1. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;
2. Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China）

Abstract: The degradation efficiency and mechanism of Acid Orange 7 (AO7) in water by granular activated carbon activated sodium persulfate were studied. Reaction conditions such as GAC content, PS concentration and pH value on the degradation were investigated. The results showed that when GAC was 0.4 g/L, molar ratio of persulfate to AO7 of 15∶1, and reaction time of 150 min, the removal rate of AO7 reached 96.1%. Under the condition of pH 3~9, the removal of AO7 can achieve good results. Quenching results show that in addition to ·OH and $SO_4^{\bullet-}$, non-free radical pathways such as singlet oxygen and surface-bound $SO_4^{\bullet-}$ also involved in the degradation of AO7. The results of XPS showed that C—O and π* may act as active sites involved in AO7 degradation in the system.

Key words: granular activated carbon; sodium persulfate; Acid Orange 7; reactive species; reactive sites

偶氮染料含有稳定的N═N键和难降解的芳香族结构[1]，在水环境中可诱导生成芳香胺（苯胺），可能导致高铁血红蛋白血症[2,3]，故急需一类经济有效的方法处理该类废水。近些年，基于$SO_4^{\bullet-}$的高级氧化技术（AOPs）在处理难降解废水方面颇受关注。AOPs产生的$SO_4^{\bullet-}$较·OH具有氧化性强、选择性高和半衰期较长等优势[4,5]，能更好地去除污染物。$SO_4^{\bullet-}$主要来源于过一硫酸盐（PMS）和过二硫酸盐（PS）的活化，PS相比PMS价格便宜，同时也比H_2O_2稳定性高，应用更广泛[6]。活化的主要方式有碱[7]、臭氧[8]、热[9]、紫外光[10,11]、过渡金属离子[12]和活性炭活化[13]等。活性炭因其来源广、比表面积大、无二次污染等优势，可同时在环境中作为吸附剂和催化剂使用，成为研究的热点[14]。

已有研究表明活性炭可有效活化PS降解各种污染物，如酸性橙7(AO7)[15]、甲硝唑[16]和磺胺甲亚唑

《环境科学与技术》编辑部：（网址）http://fjks.chinajournal.net.cn（电话）027-87643502（电子信箱）hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期：2023-04-23；修回2023-06-26
基金项目：安徽高校自然科学研究项目（KJ2021A0383）；生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金（BWPU2020KF06）
作者简介：谢鹏飞（1999-），男，硕士研究生，研究方向为水处理技术，（电子信箱）758321835@qq.com；*通讯作者，女，讲师，博士，研究方向为高级氧化技术处理水中有机污染物，（电子信箱）huangongzhj@ahut.edu.cn。

(SMX)[17]等。炭表面的含氧官能团可能为活化PS的潜在活性位点，使PS分解成有机自由基和$SO_4^{\bullet-}$参与污染物的降解[18]。除自由基外，炭材料活化PS协同去除污染物体系中还存在非自由基途径。Yao等[19]在AC/PS活化体系去除PCA中，利用猝灭和EPR实验证实了非自由基的作用。Duan等[20]发现PS/还原氧化石墨烯体系为非自由基活化体系。研究者在PS/碳纳米管活化体系得出碳材料表面的羰基是引发$^1O_2$的活性位点[21]。不同体系中的活性物种和活性位点存在差异，相较于粉末活性炭，颗粒活性炭更容易分离回收利用，对其活化效能和机理进行研究有利于高效材料的开发和利用。

本研究以典型偶氮染料AO7为目标污染物，研究颗粒活性炭(GAC)活化PS降解AO7的效能和机理，主要探讨了GAC用量、PS/AO7摩尔比及pH对体系中AO7降解的影响。通过猝灭实验，对GAC/PS体系的活性物种进行了分析，进一步利用XPS分析对体系中可能的活性位点进行了分析。本研究为颗粒活性炭活化过硫酸盐降解水中染料类污染物提供了科学依据。

1　材料与方法

1.1　材料试剂与仪器

活性炭颗粒(GAC)、过硫酸盐($Na_2S_2O_8$)、酸性橙7(AO7)、无水乙醇、甲醇(mathnol)、叔丁醇(TBA)、苯酚(C_6H_5OH)、L-组氨酸(L-his)、碘化钾(KI)、硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯，均购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水均采用去离子水。

雷磁pH计(PHS-3E，上海仪电科学仪器股份有限公司)；无油真空抽滤泵(DP-01，上海垒固仪器有限公司)；水浴恒温振荡器(THZ-82，金坛市杰瑞尔电器有限公司)；紫外-可见分光光度计(L6S，上海棱光技术有限公司)；电子天平(AX124ZH/E，奥豪斯仪器有限公司)。

1.2　实验方法

GAC预处理：将一定量GAC进行60 ℃水浴恒温振荡水洗2 h后，用2 mol/L的HCl浸泡24 h去除活性炭上的无机盐及杂质，用去离子水多次冲洗直至滤液上清液pH接近中性，过滤后放入105 ℃烘箱烘干后备用。

在三角锥形瓶中配制100 mL 100 mg/L的AO7溶液，加入一定量PS，快速添加一定量GAC启动反应，在水浴恒温振荡器振荡反应(25 ℃，125 r/min)，定时迅速取适量溶液，过0.45 um滤膜，滴1~2滴无水乙醇猝灭后测样。除pH影响实验以外，其余反应溶液均不调节pH。以甲醇、叔丁醇、苯酚和L-组氨酸、碘化钾为猝灭剂进行猝灭实验，猝灭实验在添加PS之前加入一定量的猝灭剂，其余步骤保持不变。

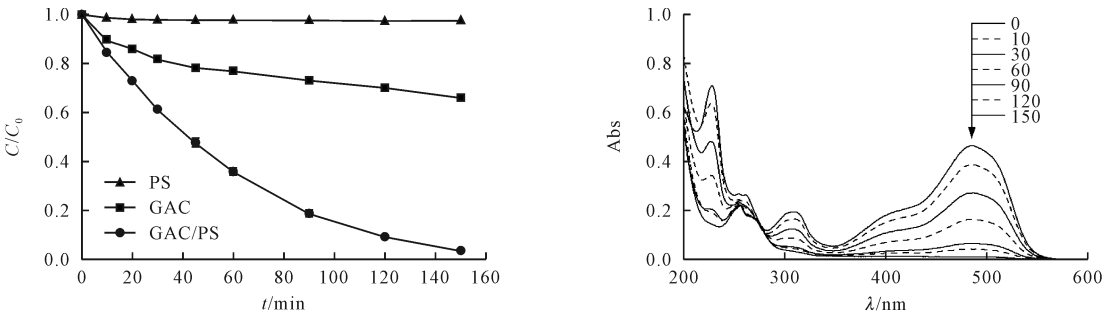
1.3　分析检测

利用紫外-可见分光光度计在波长484 nm处测定AO7的吸光度，根据标准曲线换算出浓度并计算降解率。利用紫外-可见分光光度计扫描获得UV-Vis光谱图。每取样点做3组平行，结果取平均值。

2　结果与讨论

2.1　不同体系中AO7的去除

不同体系中AO7的去除如图1所示，由图1(a)可知，单独添加PS体系中，在150 min时，AO7的去除率仅为2.77%，这主要是因为单独PS对AO7的氧化能力有限，这与一些研究者的结果保持一致[22]。单独添加GAC体系150 min对AO7去除率为33.9%，此时去除主要是GAC的吸附作用。而当体系同时添加GAC和PS反应150 min后对AO7的去除率可达96.1%，远高于单独PS氧化和GAC吸附的去除率之和，说明GAC和PS发挥了协同作用，这是因为GAC可活化PS产生活性物种参与AO7的降解[15]。



(a)不同体系中AO7的降解　　(b)GAC/PS体系中AO7不同时间的吸收光谱图

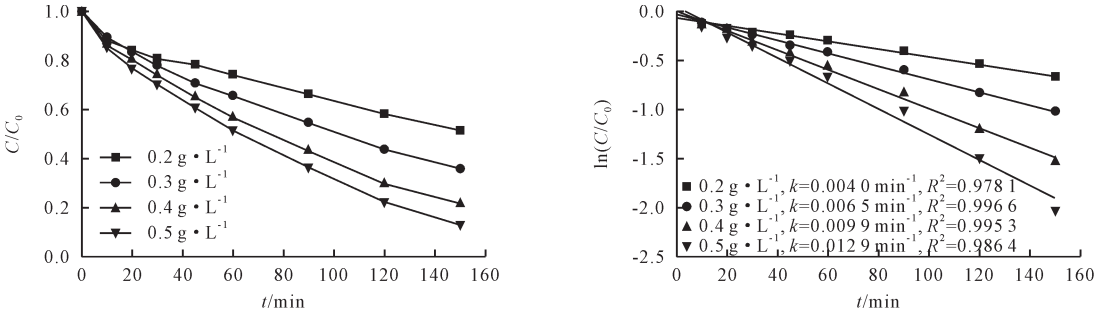
注：[AO7]=100 mg·L^{-1}，T=298 K，[GAC]=0.4 g·L^{-1}，PS/AO7摩尔比=15:1。

图1 不同体系中AO7的降解和GAC/PS体系中AO7不同时间的吸收光谱图

图1(b)表示GAC/PS体系中不同时间段的AO7紫外可见吸收光谱图。图中484 nm和310 nm处的特征吸收峰分别代表发色基团偶氮键与萘环结构[23]，随着反应时间的延长，这2处的特征吸收峰强度不断下降，表明偶氮键和萘环键都不断被体系中产生的活性物种氧化；此外，在228 nm处的吸收峰表明苯环也随着降解的进行而减少。这些结果进一步验证了GAC/PS活化体系中AO7的去除除了吸附以外，还有降解作用，这与Yao等[19]的研究结果一致。

2.2 GAC添加量对AO7降解的影响

不同GAC添加量对体系AO7的降解效能的影响如图2(a)所示。由图可知，在一定范围内，随着GAC用量的增加，AO7的降解率逐渐升高。150 min内，当GAC用量分别为0.2、0.3、0.4和0.5 g/L时，体系中AO7的降解率分别为48.4%、63.7%、78.2%、86.6%，动力学拟合结果表明(图2(b))，当GAC量由0.2 g/L增加至0.5 g/L时，降解速率常数从0.004 0 min^{-1}增加至0.012 9 min^{-1}，与AO7的降解趋势保持一致。这主要归功于更多的GAC能够提供更多的活性位点用于活化PS产生更多的活性物种，从而提高AO7的去除率[24]。一些研究者利用活性炭活化PS降解有机污染物也得到了类似的结果[15,16,25]。



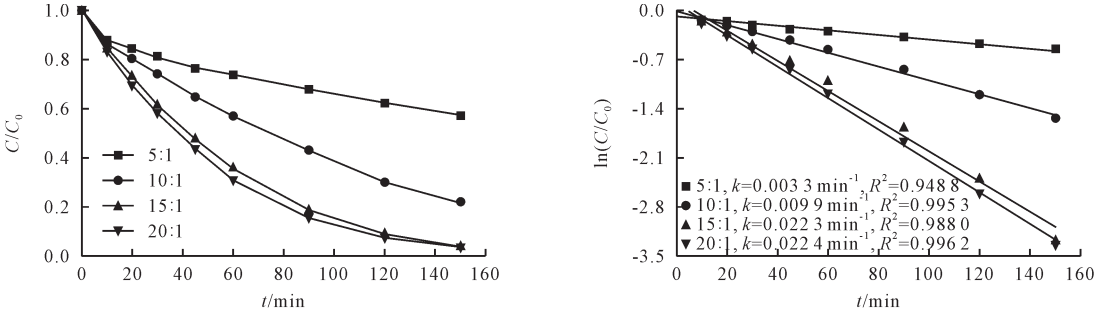
(a)降解 (b)伪一级反应动力学

注：[AO7]=100 mg·L^{-1}，T=298 K，PS/AO7摩尔比=15:1，pH未调节。

图2 GAC/PS体系中GAC用量对AO7降解的影响

2.3 PS浓度对AO7降解的影响

PS对AO7降解率的影响结果如图3(a)所示，随着摩尔比的增大，AO7的降解率逐渐增加。当PS/AO7摩尔比由5:1增加至15:1时，150 min内AO7的降解率由42.6%增加至96.1%，相应的反应速率常数也从0.003 3 min^{-1}增至0.022 3 min^{-1}(图3(b))，这是因为PS浓度较低时，活性物种产率受限，随着PS增加，产生的活性物种不断增多，促进了AO7的降解。进一步增大摩尔比至20:1，体系对AO7的降解率几乎没有提高，对应的反应速率常数从0.022 3 min^{-1}至0.022 4 min^{-1}，几乎未变，这与一些学者的研究类似[26,27]。这可能是由于PS浓度过高时，大量$SO_4^{\bullet-}$之间发生自猝灭反应，从而产生氧化性更弱的$S_2O_8^{\bullet-}$以及无氧化性的SO_4^{2-}，进而抑制部分AO7的降解[28]。



(a)降解 (b)伪一级反应动力学

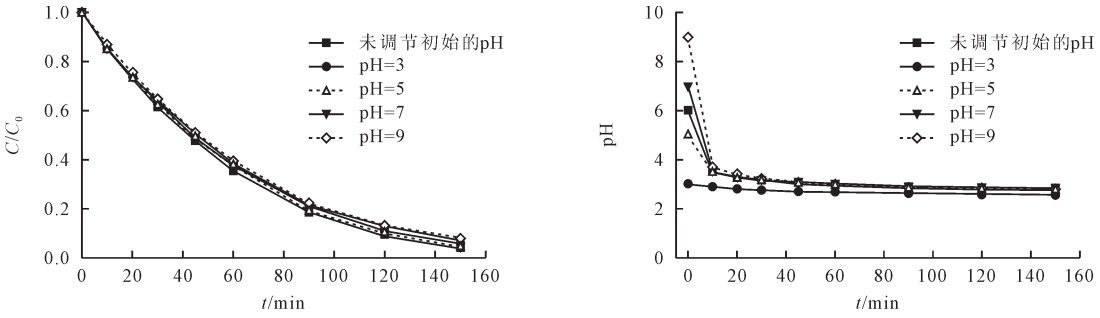
注：[AO7]=100 mg·L^{-1}，T=298 K，[GAC]=0.4 g·L^{-1}，pH未调节。

图3 GAC/PS体系中PS摩尔比对AO7降解的影响

2.4 pH对AO7降解的影响

初始pH值会极大地影响GAC/PS体系对污染物的去除率[26,29]，故有必要对不同pH中AO7的降解进行研究。由图4(a)可知，当初始pH分别为3、5、7、9时，相应AO7降解率分别为93.8%、95.2%、92.7%、91.6%，而未调节初始pH的AO7降解率则为96.1%，不同pH下的AO7的去除差异并不明显。通过对不同初始pH下整个反应中pH值的测定(图4(b))，发现体系溶液pH均在10 min内迅速降至酸性，在150 min处，各反应溶液pH(<2.9)差别不大。

这是因体系中的$SO_4^{\bullet-}$与OH^-/H_2O作用，使得反应液酸性增加；AO7降解产生的酸性产物也会导致pH降低。初始pH近乎不影响降解率，说明该活化体系可适应较广的pH范围。Liu等[22]在研究初始pH对ACC/PS体系降解AO7的影响过程中，也得到了类似的结果。考虑到大多数实际印染废水的pH在6~9之间，对GAC/PS活化体系的pH研究有较强的实际意义。



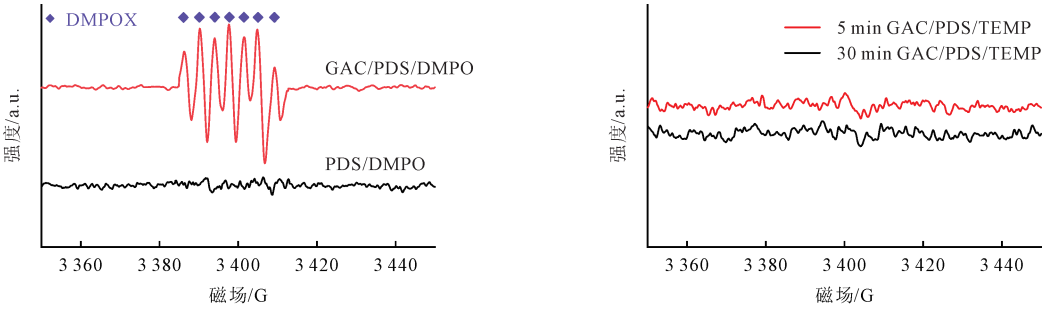
(a)初始pH对AO7降解的影响　　(b)降解过程中pH变化

注：[AO7]=100 mg·L^{-1}，T=298 K，[GAC]=0.4 g·L^{-1}，PS/AO7摩尔比=15:1。

图4 初始pH对AO7降解的影响和降解过程中pH变化

2.5 降解机理的探究

一般认为活化PS会产生$SO_4^{\bullet-}$和·OH，对PDS/DMPO和GAC/PDS/DMPO体系进行EPR分析(图5)，由图5(a)知，GAC/PDS/DMPO体系出现了明显的DMPOX信号，说明DMPO-·OH/DMPO-$SO_4^{\bullet-}$在活化体系中十分不稳定，会被体系中的活性氧物质(ROS)氧化[30,31]；表面结合活性物质及$^1O_2$也能与DMPO反应产生氧化衍生物DMPOX[32,33]。推测本研究中DMPOX信号的产生可能与GAC表面自由基($SO_4^{\bullet-}$、·OH)、表面结合$SO_4^{\bullet-}$及$^1O_2$有关。



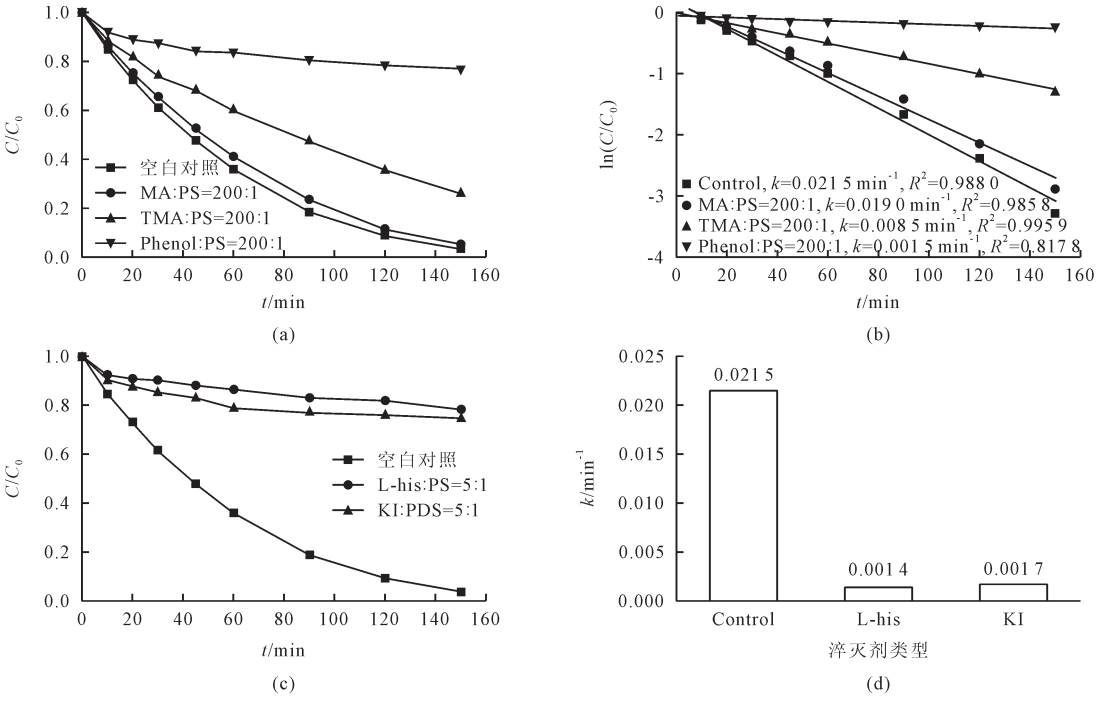
(a)　　(b)

图5 GAC/PDS体系的EPR分析

通常采用甲醇(MA)和叔丁醇(TBA)作为猝灭剂。MA对$SO_4^{\bullet-}$和·OH均有猝灭作用，TBA主要猝灭·OH[34]。由图6可知，和未添加猝灭剂相比，当添加MA，AO7的降解率降至94.3%，相应的速率常数也由0.021 5 min^{-1}减至0.019 0 min^{-1}。TBA可抑制26.1%的降解率，速率常数抑制了0.013 min^{-1}。MA对AO7降解率几乎无明显影响，而TBA对AO7降解有轻微的抑制效果。这可能是因为体系大部分自由基存在于GAC表面，MA比TBA亲水性更强，则相同用量下，TBA相对猝灭性高。为了验证这一假设，利用疏水性更强且易吸附在固相催化剂表面的苯酚进行猝灭[35]。结果发现，苯酚猝灭效果更明显，GAC/PS活化体系对AO7去除率降至22.8%，相应速率常数减至0.001 5 min^{-1}。苯酚可以较明显地抑制体系中AO7的降解，故GAC/PS活化体系产生的自由基主要集中于GAC表面。

进一步利用L-组氨酸(L-his)[36]及KI[37-39]分别猝灭体系中的单线态氧以及表面表面结合$SO_4^{\bullet-}$[40]。表面结合$SO_4^{\bullet-}$通过直接提取有机物中的电子以实现氧化，它与液相中游离态的自由基不同，是活化PS的一种亚稳态形式，应归属非自由基途径[40,41]。由图6可知，L-his/PS摩尔比为5:1时，AO7的降解率为21.6%，即抑制了74.5%的AO7降解效率，并且对应的反应速率常数也明显减小至0.001 4 min^{-1}；另外，当KI/PS摩尔比为5时，对应AO7的降解率及反应速率常数分别减小至25.4%、0.001 7 min^{-1}。L-his和KI的添加均会明显抑制AO7的降解性，故推测非自由基途径中的单线态氧及GAC表面结合$SO_4^{\bullet-}$可能在AO7降解中起到重要的作用。

由图5(b)可知，无论是反应5 min还是30 min，GAC/PDS体系均未出现TEMP捕获的$^1O_2$信号峰，推



注：[AO7]=100 mg·L^{-1}，T=298 K，[GAC]=0.4 g·L^{-1}，PS/AO7摩尔比=15:1。

图6 GAC/PS体系中不同猝灭剂对AO7降解的影响

测$^1O_2$在AO7降解中不起作用，但这与L-his的猝灭实验结果不一致。这可能与L-组氨酸会直接消耗体系中的过硫酸盐有关，从而导致污染物的降解率降低[36,42]。

由猝灭实验及EPR分析，推测GAC/PDS降解AO7的体系中存在自由基和非自由基路径，主要包括$SO_4^{\bullet-}$、·OH和表面结合$SO_4^{\bullet-}$。

为了探究体系中的活性位点，对反应前后GAC进行了XPS分析，结果如图7及表1所示。由C 1s和O 1s拟合结果可知，反应后C—OH/C—O—C的含量均降低，—COOH和C=O含量增加。—COOH是酸性官能团和吸电子基团，而羰基是强吸电子基团并会干扰碳材料的共轭π电子体系，从而不利于过硫酸盐(PS)的活化、反应物的吸附及电子转移过程[19,43]，—COOH和C=O含量的增加说明反应后的GAC活化能力会减弱。

有研究表明，C—O有可能作为活化PS体系中的活性位点[44]，本研究中C—O含量的减少也验证了这

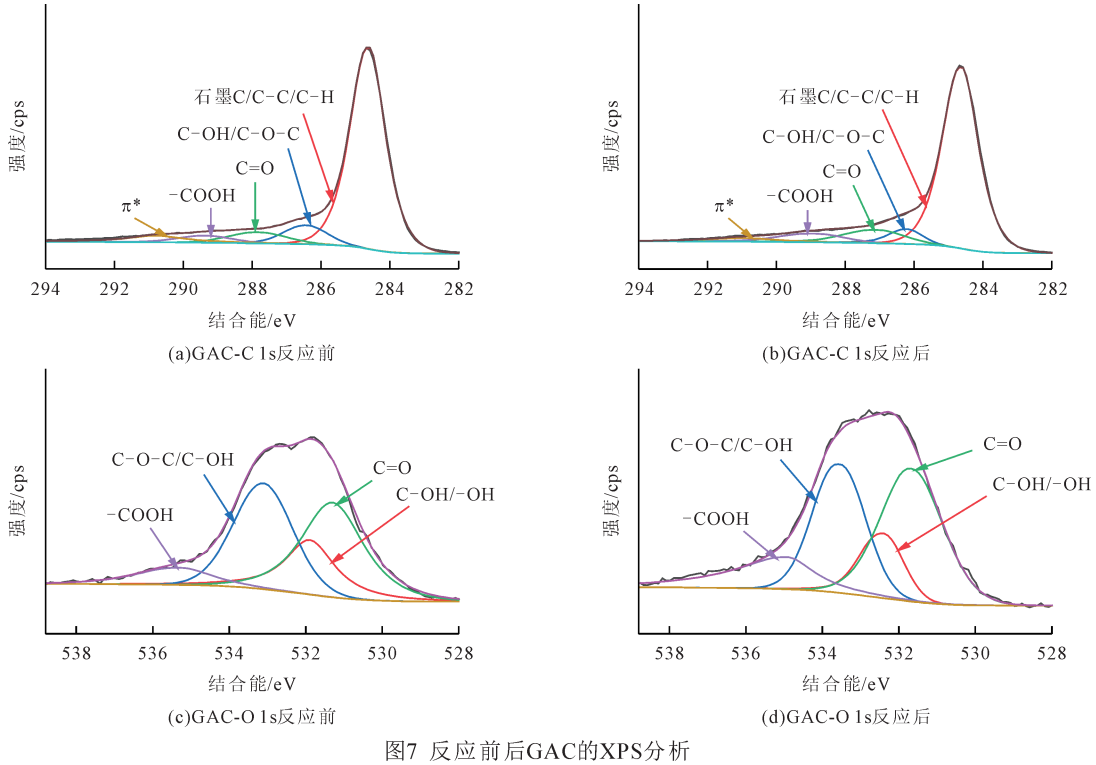


图7 反应前后GAC的XPS分析

表1　反应前后GAC的C 1s及O 1s的拟合峰结果

类别	C 1s / at.%				
	石墨C/C—C/C—H	C—OH/C—O—C	C═O	—COOH	π*
GAC	76.41	8.26	6.33	3.8	5.2
GAC-Used	75.67	5.76	9	6.25	3.31
类别	O 1s / at.%				
	C═O	C—OH/—OH	C—O—C/C—OH	—COOH	
GAC	36.74	19.37	35.86	8.03	
GAC-Used	39.77	13.77	31.81	14.64	

一点。一般sp^2杂化碳中离域π电子也可使活性炭表现出碱性,有利于活化PS去除酸性有机污染物[43],本研究中C 1s拟合分峰结果显示了反应后的π*也减少。故推测本研究中活性炭的C—O以及离域π电子可能作为活化PS的活性位点参与AO7的降解。

3　结论

(1)GAC能够活化PS降解水中的AO7,GAC为0.4 g/L,PS/A07摩尔比=15∶1,150 min后AO7的去除率可达到96.1%。

(2)随着GAC浓度、PS用量增加,活化体系对AO7去除率也随之增加。GAC/PS体系可以在pH的宽范围内(3~9)对AO7有较好的去除率。

(3)活性物种鉴定结果表明,体系中的活性物种包括表面的$SO_4^{\bullet-}$和·OH,以及非自由基途径中的单线态氧及表面结合$SO_4^{\bullet-}$。催化剂表面C—O及π*键可能作为活性位点活化PS参与AO7的降解。

[参考文献]

[1] Rawat D, Mishra V, Sharma R S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes[J]. Chemosphere, 2016,155:591-605.

[2] Chen X Z, Deng Q X, Lin S B, et al. A new approach for risk assessment of aggregate dermal exposure to banned azo dyes in textiles[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2017,91:173-178.

[3] Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs[J]. Heliyon, 2019, 5(11):e02711.

[4] Zhang Y, Zhang B T, Teng Y G, et al. Heterogeneous activation of persulfate by carbon nanofiber supported Fe_3O_4@carbon composites for efficient ibuprofen degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,401:123428.

[5] Xiao S, Cheng M, Zhong H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020,384:123265.

[6] Lei Y, Chen C S, Tu Y J, et al. Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe_3O_4: mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49 (11):6838-6845.

[7] Huang Z H, Ji Z Y, Zhao Y Y, et al. Treatment of wastewater containing 2-methoxyphenol by persulfate with thermal and alkali synergistic activation: kinetics and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020,380:122411.

[8] Adil S, Maryam B, Kim E J, et al. Individual and simultaneous degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim by ozone, ozone/hydrogen peroxide and ozone/persulfate processes: a comparative study[J]. Environmental Research, 2020,189:109889.

[9] Sun Y J, Zhao J J, Zhang B T, et al. Oxidative degradation of chloroxylenol in aqueous solution by thermally activated persulfate: kinetics, mechanisms and toxicities[J]. Chemical Engineering Journal, 2019,368:553-563.

[10] Ghauch A, Baalbaki A, Amasha M, et al. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,317:1012-1025.

[11] Wang Q F, Rao P H, Li G H, et al. Degradation of imidacloprid by UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes: kinetics, impact of key factors and degradation pathway[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,187: 109779.

[12] Xiao R Y, Luo Z H, Wei Z S, et al. Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018,19:51-58.

[13] 吕志超,宋秀兰,赵青云. 颗粒活性炭激活过硫酸盐氧化法深度处理焦化废水[J]. 工业水处理, 2021,41(2):88-91.

[14] 钟福隆,范国荣,贺璐,等. 活性炭吸附六价铬的研究进展[J]. 广州化工, 2022,50(5):11-16.

[15] Li J, Zhu K M, Li R M, et al. The removal of azo dye from aqueous solution by oxidation with peroxydisulfate in the presence of granular activated carbon: performance, mechanism and reusability[J]. Chemosphere, 2020,259:127400.

[16] Forouzesh M, Ebadi A, Aghaeinejad-Meybodi A. Degradation of metronidazole antibiotic in aqueous medium using activated carbon as a persulfate activator[J]. Separation and Purification Technology, 2019,210:145-151.

[17] Liang J, Xu X Y, Qamar Zaman W, et al. Different mechanisms between biochar and activated carbon for the persul-

fate catalytic degradation of sulfamethoxazole: roles of radicals in solution or solid phase[J]. Chemical Engineering Journal, 2019,375:121908.

[18] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review[J]. Chemosphere, 2016,151: 178−188.

[19] Yao C H, Zhang Y Q, Du M M, et al. Insights into the mechanism of non−radical activation of persulfate via activated carbon for the degradation of p−chloroaniline[J]. Chemical Engineering Journal, 2019,362:262−268.

[20] Duan X G, Ao Z M, Zhou L, et al. Occurrence of radical and nonradical pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,188:98−105.

[21] Cheng X, Guo H G, Zhang Y L, et al. Non−photochemical production of singlet oxygen *via* activation of persulfate by carbon nanotubes[J]. Water Research, 2017,113:80−88.

[22] Liu F Z, Xu Y, Zhang B S, et al. Heterogeneous degradation of organic contaminant by peroxydisulfate catalyzed by activated carbon cloth[J]. Chemosphere, 2020,238:124611.

[23] 许芬,陈家斌,张书源,等. 丙酮活化过一硫酸盐性能及非自由基机制[J]. 环境科学学报, 2018,38(11):4333−4339.

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

[25] Wang X X, Hu X B, Zhao C, et al. Optimization and mechanism of Acid Orange 7 removal by powdered activated carbon coupled with persulfate by response surface method[J]. Water Science and Technology, 2019,79(6):1195−1205.

[26] Guo Y P, Zeng Z Q, Li Y L, et al. Catalytic oxidation of 4−chlorophenol on in situ sulfur−doped activated carbon with sulfate radicals[J]. Separation and Purification Technology, 2017,179:257−264.

[27] Wang G L, Chen S, Quan X, et al. Enhanced activation of peroxymonosulfate by nitrogen doped porous carbon for effective removal of organic pollutants[J]. Carbon, 2017,115: 730−739.

[28] Yan S D, Xiong W H, Xing S Y, et al. Oxidation of organic contaminant in a self−driven electro/natural maghemite/peroxydisulfate system: efficiency and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2017,599/600:1181−1190.

[29] Zhang Y Q, Tran H P, Du X D, et al. Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of p−chloroaniline in aqueous systems: a mechanistic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,308:1112−1119.

[30] Ma W J, Wang N, Fan Y N, et al. Non−radical−dominated catalytic degradation of bisphenol A by ZIF−67 derived nitrogen−doped carbon nanotubes frameworks in the presence of peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336:721−731.

[31] Yu Z D, Ma J C, Dai J L, et al. Rapid degradation of p−arsanilic acid and simultaneous removal of the released arsenic species by Co−Fe@C activated peroxydisulfate process[J]. Environmental Research, 2022,207:112184.

[32] Jiang L L, Zhang Y, Zhou M H, et al. Oxidation of Rhodamine B by persulfate activated with porous carbon aerogel through a non−radical mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,358:53−61.

[33] Li X N, Huang X, Xi S B, et al. Single cobalt atoms anchored on porous N−doped graphene with dual reaction sites for efficient fenton−like catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018,140(39):12469−12475.

[34] 房聪,房烽,张黎明,等. 秸秆活性炭活化过一硫酸盐降解酸性橙7[J]. 环境科学学报, 2018,38(1):242−250.

[35] Li J, Lin H, Zhu K M, et al. Degradation of Acid Orange 7 using peroxymonosulfate catalyzed by granulated activated carbon and enhanced by electrolysis[J]. Chemosphere, 2017, 188:139−147.

[36] Zhong Q F, Lin Q T, He W J, et al. Study on the nonradical pathways of nitrogen−doped biochar activating persulfate for tetracycline degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2021,276:119354.

[37] Huang Z F, Bao H W, Yao Y Y, et al. Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,154/155:36−43.

[38] Wang H Z, Guo W Q, Liu B H, et al. Edge−nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: an electron transfer mechanism[J]. Water Research, 2019,160:405−414.

[39] Wang X B, Qin Y L, Zhu L H, et al. Nitrogen−doped reduced graphene oxide as a bifunctional material for removing bisphenols: synergistic effect between adsorption and catalysis [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(11): 6855−6864.

[40] 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.

[41] Duan X G, Sun H Q, Wang S B. Metal−free carbocatalysis in advanced oxidation reactions[J]. Accounts of Chemical Research, 2018,51(3):678−687.

[42] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52 (10):5911−5919.

[43] 刘子乐,曾泽泉,杨洁杨,等. 表面改性活性炭活化过硫酸盐降解苯酚[J]. 高等学校化学学报, 2017,38(7):1241−1248.

[44] Li X, Jia Y, Zhou M H, 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.