

过硫酸盐活化技术去除抗生素废水研究进展

王 杰, 查甫更, 付梦娇, 李 贺

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年5月26日; 录用日期: 2025年7月4日; 发布日期: 2025年7月30日

摘 要

抗生素被广泛用于人类医疗、兽药及水产养殖领域, 导致其大量残留在水中, 对生态环境和人类健康构成严重威胁。基于硫酸根自由基的高级氧化技术因其快速高效、适用范围广等特点, 已成为在抗生素废水处理国内外研究热点。本文综述了过硫酸盐活化技术(热活化、光活化、超声活化、碳基材料活化及过渡金属离子活化)的研究进展与应用局限, 并探讨了影响过硫酸盐活化的主要因素, 评价了pH、常见无机阴离子以及有机物、催化剂浓度等对降解过程的影响, 对该领域未来发展趋势进行展望。

关键词

过硫酸盐, 四环素, 高级氧化技术, 自由基

Research Progress on Persulfate Activation Technology for Removing Antibiotic Wastewater

Jie Wang, Fugeng Zha, Mengjiao Fu, He Li

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: May 26th, 2025; accepted: Jul. 4th, 2025; published: Jul. 30th, 2025

Abstract

Antibiotics are widely used in human medical, veterinary, and aquaculture fields, resulting in their large residues in water, posing a serious threat to the ecological environment and human health. Advanced oxidation technology based on sulfate radical has become a hot research topic in antibiotic wastewater treatment both domestically and internationally due to its fast, efficient, and widely applicable characteristics. This article reviews the research progress and application limitations of persulfate activation technologies (thermal activation, photoactivation, ultrasonic activation, car-

bon based material activation, and transition metal ion activation), and explores the main factors affecting persulfate activation. The effects of pH, common inorganic anions, organic matter, catalyst concentration, etc. On the degradation process are evaluated, and the future development trends in this field are discussed.

Keywords

Persulfate, Tetracycline, Advanced Oxidation Technology, Free Radical

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

抗生素作为关键的医药资源,在全球范围内被大量应用于医疗、农业及畜牧业等多个领域。由于抗生素的滥用,环境中抗生素的残留量持续上升,在世界许多地方的水和土壤中都检测到抗生素的存在[1]。环境中残留的抗生素最终通过食物链进入人体,导致它们在生物体内积累,对人体健康构成风险。大多数残留抗生素具有剧毒且难以降解,抗生素的存在不仅破坏了生态系统,对人类健康构成威胁,还会导致抗生素耐药基因的产生,从而造成更大危害。传统的水处理技术在降解抗生素废水方面存在去除效率低、成本高、二次污染等缺点[2]。因此,开发适用于抗生素的高效、经济、环保的水处理技术具有重要的现实意义。

高级氧化(AOP)是从水中去除有机污染物的一种很有前景的技术,是通过产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)和其他强氧化性物质来降解污染物的过程。基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的 AOP ($\cdot\text{OH}$ -AOPs)和基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的 AOP (SR-AOPs)是目前抗生素高级氧化降解中使用最广泛的方法[3]。与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更大的氧化还原电位,与目标污染物的接触时间也更长。此外,SR-AOPs 技术还具有 pH 范围更宽、稳定性更高、反应更彻底等优点。

过氧一硫酸盐(PMS)和过氧二硫酸盐(PDS)通常用作 SR-AOP 中的氧化剂,但在与大多数污染物直接反应时反应缓慢,一般需要通过活化剂(如过渡金属离子、热、超声、光等)来提高其氧化能力[4]。近几年来国内外应用活化 PS 氧化处理各类抗生素废水的研究主要集中在高效活化材料的制备、自由基生成路径、抗生素污染物降解效率等方面。但目前未见过硫酸盐活化技术应用于抗生素降解研究现状方面的归纳。本文总结并比较了过硫酸盐的几种活化方式与作用机理,讨论了影响抗生素降解速率的主要因素,并对未来的研究方向进行了展望。

2. 活化过硫酸盐的方式

2.1. 热活化

热活化技术通过辅助加热的方式来破坏过硫酸盐中的过氧键(O-O)并产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$) (式(1)~(2))。有研究发现,热活化过硫酸盐技术对抗生素污染物具有显著降解效能,其降解效率随温度升高持续上升[5]。该现象主要源于两方面机制:升温过程强化了过硫酸盐的热解活化效能,同时加速了目标污染物与氧化自由基之间的反应动力学过程。





Ji 等[6]热活化过硫酸盐降解磺胺甲恶唑(SMX),结果表明,增大反应温度可提高 SMX 的降解效率。Lalas 等[7]使用热活化 PDS 降解氨苄青霉素。反应温度 60℃时,在 15 min 内完全去除氨苄青霉素。杨梅等[8]探索了四环素在过硫酸盐系统中通过热活化的降解。当反应温度为 60℃时,溶液初始 pH 值为 4.0。此时四环素去除率达到 99.94%。因此提高温度可以显著提高四环素的降解速率。Lin 等[9]研究热活化工艺在反应温度 70℃,pH 值为 3,Na₂S₂O₈ 剂量为 1.92 g/L,持续时间为 30 min 后 OFL 降解效率为 97%。

抗生素的热活化 PS 降解简单有效,具有操作方便、技术成熟且无二次污染等优点。但是加热过程的能量损耗导致运行成本较高,考虑到污水处理厂每日需处理的海量污水,其升温环节的能源消耗极为显著。尤其在开放流动的水体环境中,维持温度所需的能量投入会呈现指数级增长。受限于这种高昂的能耗特性,热活化处理工艺在现实中的大规模工程应用面临严峻挑战,其技术经济性难以满足污水处理行业的实际需求[10]。未来应考虑控制最佳温度,以减少能耗和反应活化能,以及过硫酸盐的消耗。

2.2. 光活化

光活化技术通常指基于太阳光、紫外光和可见光照射下,使过硫酸盐的 O-O 断裂,进而通过链式反应产生多种自由基(式(3)~(4)),或激活催化剂产生光生电子活化过硫酸盐[11]。



研究表明,仅有 UV 活化时可以降解部分污染物,但 UV/PS 的工艺可以显著提高对污染物的降解能力。影响光活化技术有效性的关键因素之一是光源的波长和穿透率。光谱中波长较短的紫外光具有更多的能量,能有效激活过硫酸盐,但操作成本高,可见光相对更简单[12]。Liu 等人[13]使用 254 nm 处的紫外线活化 PDS 降解土霉素,发现在近中性条件下降解效率最高。也有研究者[14]采用 280 nm 波长的 UV 活化 PDS 降解环丙沙星,结果表明,在中性 pH、环丙沙星浓度为 3 μmol·L⁻¹、PDS 浓度为 210 μmol·L⁻¹ 条件下,环丙沙星降解率达到 97%。相较传统氧化技术,光活化降解抗生素的效果较好,且操作简便、无二次污染。但对设备要求高,因此运行成本也较高,尤其在处理高悬浮物、高色度的废水时降解效果较差。因此 UV 活化过硫酸盐技术目前难以实现大规模应用。近年来,随着可见光催化剂的突破性进展,过硫酸盐活化光源已经从紫外光向可见光扩展。在扩大光活化过硫酸盐的光吸收范围时,节能、经济、环保的工业化应用将是未来的核心发展方向。

2.3. 超声活化

超声(US)作为一种绿色高效的活化方式,该工艺更清洁安全,在难降解高浓度有机废水处理以及饮用水灭菌消毒等方面已被广泛研究。但不足是需要能耗大,难以大量工业化应用[15]。超声辐射可使物质表面温度达到 5000 K,促使过硫酸盐的 O-O 键位断裂生成大量的 SO₄^{·-},从而有效降解抗生素。Simin 等[16]研究发现 PDS 和 US 联用可显著提高 TC 的降解率。魏红等[17]利用 US/K₂S₂O₈ 体系对降解水中左旋氧氟沙星,降解效果明显提高。单一的 US 体系对抗生素的降解效果并不显著,所以通常都会与其他活化方式联合应用,从而提高降解效果。

2.4. 碳活化

碳材料作为一种具有良好的理化性能和多种功能的材料,在活化过硫酸盐降解污染物方面具有相当

大的潜力。碳材料包括活性炭(AC)、碳纳米管(CNT)、氧化石墨烯(GO)、生物炭(BC)等。许多研究人员使用碳材料活化过硫酸盐以降解除生素,并取得了良好的效果[18]。

2.4.1. 生物炭

生物炭是由污泥或农业废弃物在限氧条件下产生的,具有成本低、吸附量高和环境友好等优点,因此被广泛用于环境治理中[19]。其可以通过在高温、低氧或厌氧条件下热解生物质获得,有着丰富的表面官能团、多孔结构和高比表面积,表现出优异的 PS 活化性能。Fang 等[20]发现 BC 中的持久性自由基(PFR)是 BC 可以激活 PS 的主要原因。与更高层次的石墨化基碳材料相比,原料生物炭的催化活性有限。杨威等[21]采用高温热解制备的稻壳 BC 催化 PDS 降解 TC,结果表明,BC/PDS 系统对 TC 的去除率显著高于单一体系。当 BC 和 PDS 的用量为 3 g/L 和 12 mmol/L,反应温度 60℃,pH 值 5.5 时,反应 120 min,系统对 100 mL 溶液中质量浓度为 10 mg/L 的 TC 的去除率达 93.9%。

2.4.2. 活性炭

活性炭(AC)是过硫酸盐基 AOP 中使用最广泛的非金属催化剂之一,因为它具有发达的多孔结构、比表面积大、表面官能团丰富且成本较低[22]。Su 等[23]制备了 Fe^0 负载超细粉末活性炭(Fe^0/PAC)活化 PS 降解水中卡马西平(CBZ),结果表明,当 Fe^0/PAC 用量 0.05 g/L, CBZ 质量浓度 30 mg/L, PDS 用量为 2 mmol/L 时,体系对 CBZ 的去除率可达 96%,吸附和活化 PS 是系统去除卡马西平的主要途径。Forouzesh 等[24]研究了颗粒活性炭(GAC)活化 PS 在甲硝唑(MTZ)抗生素在水中的降解。结果表明,GAC 比 H_2O_2 更能有效地激活 PS。240 min 后,在初始 MTZ 浓度为 100 mg L^{-1} 、PS/MTZ 摩尔比为 100/1、GAC 剂量为 5 g L^{-1} 和初始 pH 为 3.9 的条件下,80%的 MTZ 被去除。

2.4.3. 石墨烯

石墨烯是一种以六元碳环为骨架,具有各种类型的边缘缺陷的薄碳片。其表面官能团包括羟基(OH)、羧基(COOH)、羰基(C=O)和环氧基团(C-O-C)。根据表面氧化程度可分为原始石墨烯、还原氧化石墨烯(rGO)和氧化石墨烯(GO) [25]。

在吸附和催化过程中,改性石墨烯比表面积高于 CNT 和 BC。氧化还原反应的良好导电性和电子迁移率来自石墨烯的高密度 sp^2 电子。Kang 等[26]通过水热合成氮改性石墨烯在催化 PS 活化降解磺胺氯吡啶(SCP)中显示出高催化活性。可以从水中去除抗生素 SCP,而不会引入任何与金属污染相关的二次污染。Wang 等[27]用合成的负载铁氧化石墨烯/分子筛复合材料(FGOM)催化 PDS 去除水中盐酸左氧氟沙星时,FGOM/PDS 体系在 20℃反应 10 min,即可去除 97%的 LH。

2.4.4. 碳纳米管

碳纳米管(CNT)的反应活性较高归因于其良好的导电性、高水平的电子迁移率和低质量传递阻力。与其他碳材料(例如与石墨烯相比,碳纳米管的各种尺寸和表面化学性质是导致催化性能不同的原因[28]。碳纳米管的催化反应性与缺陷水平和电子状态有关,这可以通过增加壁层和掺杂杂原子来改变。Shang 等[29]利用 Fe^3C 封装的 N 掺杂碳纳米管来活化过硫酸盐以降解除胺甲噻唑,其中非自由基 $^1\text{O}_2$ 是关键途径。Duan 等人[30]研究发现,氮掺入可以增强 CNT 对过硫酸盐的活化性能。陈一萍等[31]研究当 CNT 投加量为 15 mg/L, PMS 浓度为 1.5 mmol/L, pH 在 2.73~11.38 的区间内,初始浓度为 5 mg/L 的环丙沙星在 60 min 内降解率近 90%。反应过程中 CNTs 具有良好的稳定性,可多次循环利用。

基于当前的研究,碳材料的较大比表面积、优异的吸附性能、节能环保、高效的催化活性,因此应用于活化过硫酸盐降解抗生素的过程中具有显著的应用潜力。未来可通过改进碳材料的理化性质来提高其活化性能。此外,碳质材料易受水体中离子和有机污染物干扰,其性能稳定性有待进一步提升。

2.5. 过渡金属离子活化

过渡金属离子(如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等)因其对过硫酸盐的高效活化能力而成为环境催化领域的研究焦点相比 UV 和热活化过硫酸盐,过渡金属离子活化过硫酸盐的反应通常在常温常压下即可进行,无需外加能量。凭借其反应速率快、工艺流程简化的优势,被公认为最具工业化前景的活化技术之一[32]。其激活机制是依靠 PS 与金属离子之间的氧化还原反应,以 PS 为电子受/供体,金属离子($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)作为对应的电子供/受体,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_5^{\cdot-}$ 。生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_5^{\cdot-}$ 再通过一系列自由基链式反应形成 $\cdot\text{OH}$ (式(5)~(8))。



张玉平等[33]研究过渡金属活化 PMS 降解磺胺甲噁唑(SMX)的效能,结果表明 Fe^{2+} 与 Co^{2+} 的活化效果最好。在应用方面,银、铜、钴等离子因潜在生物毒性及环境风险,其工程化应用受到严格限制。相比之下, Fe^{2+} 凭借其优异的催化性能、环境相容性及低成本优势,已成为过硫酸盐活化的首选催化剂。在类芬顿反应体系中, Fe^{2+} 作为均相催化剂被广泛应用。研究表明[34],在四环素降解过程中,适量 Fe^{2+} 可通过激活过硫酸盐生成硫酸根自由基,显著提升污染物矿化效率。但过量投加 Fe^{2+} 会触发自由基淬灭效应,反而抑制反应进程。并且溶液中的游离金属离子难以控制回收可能造成二次污染。为了解决这些问题,可以在系统中加入螯合剂或环保易回收的非均相催化剂。Luo 等[35]研究了 Fe^{2+} 活化 PS 在磺胺甲噁唑降解中的有效性。当 Fe^{2+} 与 PS 的摩尔比为 1:10 时,实现了最佳的降解性能。磺胺甲噁唑可在 240 min 内完全降解,初始 pH 值为 3.3。

综上所述,过渡金属活化相比于其他活化方法,不需要外加活化能,操作简单、活性位点多、活化效率高、对抗生素的降解效率高。但是制备成本高、循环性差、容易造成二次污染,对此可通过对过渡金属催化剂进行改性,如杂原子掺杂、缺陷位点构建、引入羟基-氧基团等来提高降解效率。

3. 活化过硫酸盐的影响因素

3.1. PH

pH 是活化过硫酸盐降解抗生素废水的关键因素,主要从三个方面影响 SR-AOPs 的抗生素降解反应过程: 1) 影响自由基的产生和活性。当 pH 值小于 7 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的自由基种类。在 pH 值为 9 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共存。在 pH 值为 12 时, $\cdot\text{OH}$ 是主要的自由基种类。2) pH 值会影响催化剂的现有形态和表面电荷,进而影响其氧化电位和催化活性[36]。研究表明 PS 在酸性($\text{pH} < 3$)或强碱性($\text{pH} > 13$)溶液中的分解速率常数较高。pH 值也会影响不同 PS 种类的分率[37]。Zhao 等[38]研究了 PDS 的热活化对阿莫西林在水溶液中的氧化降解的作用,研究结果表明,随着 pH 的降低,胡等人[39]探究了 Co-ZIF-Fe 在不同初始 pH 条件下降解四环素。当 pH 值从 4 升高到 10 时,四环素的降解率保持在 97%左右,在 pH 值 10 时最大降解率达到 98.23%。然而在极酸性条件下,四环素降解率降低至 81.72%。因此,应根据过硫酸盐活化方式、催化剂类型、抗生素类型等选择合适的 pH 值。

3.2. PS 浓度

研究表明,在特定范围内,增加 PS 的浓度有助于在氧化系统中产生更多活性物质,从而加速污染物

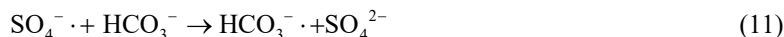
的降解。然而, 过量 PS 也可能使降解效率下降[40]。Nie 等人[41]研究 PS 的初始剂量对 Fe⁰/PS 系统中氯霉素的降解。当 PS 用量从 0.25 mM 增加到 1 mM 时, 氯霉素的降解速率增加。然而当 PS 浓度增加到 1.5 mM 和 3 mM 时, 氯霉素的降解速率均下降。这是由于 Na₂S₂O₈ 的过量添加可导致生成硫酸根阴离子。Lu 等[42]研究 PMS 剂量对磺胺类降解的影响, 发现当 PMS 投加剂量在 0.5 mM 和 1 mM 之间时, 磺胺降解速率随着 PMS 剂量的增加而增加。当 PMS 剂量提高到 1.5 mM 时, 前 5 min 的磺胺降解速率比 1.0 mM 时慢得多。这是由于反应体系中过量的 PMS/PDS 会导致减少或形成反应性较低的自由基, 如 S₂O₈^{·-}和 SO₅^{·-}。因此, 在实际应用中应根据实际水质特性优化 PS 的浓度以达到最佳处理效果。

3.3. 实际水体成分

实际水体中基质复杂, 通常含有一些无机阴离子(如 Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、NO₂⁻等)和天然有机物(腐殖酸、富里酸等)。在无机阴离子中, Cl⁻可以促进、抑制或加倍激活的 PS 激活系统中抗生素的降解。这主要是因为 Cl⁻与 SO₄^{·-}和·OH 形成氯自由基(Cl[·]、ClOH^{·-}、Cl₂^{·-}) (式(9)~(10))。



有学者研究 Cl⁻对 FeS@BC/PDS 系统中的四环素去除性能, 发现添加 10 mMCl⁻后, TC 的降解效率从 87%下降到 68% [43]。CO₃²⁻和 HCO₃⁻能与·OH 和 SO₄^{·-}反应形成 CO₃^{·-} (式(11)~(12)), 具有低氧化还原电位。CO₃^{·-}能选择性降解富含电子的有机污染物。CO₃²⁻的反应速率常数与·OH 通常比 SO₄^{·-}高两个数量级, 理论上对·OH 主导的反应有更大的影响。



此外, 在光活化中腐殖酸会阻碍紫外线辐射, 导致 UV 的透过率变低, 从而降低 UV 活化 PS 的效率。腐殖酸的存在还会降低抗生素的降解效率, 这可能与溶液的 pH 有关。在低 pH 下, 腐殖酸清除了催化剂表面上的空穴; 在高 pH 下, 腐殖酸会猝灭自由基。

3.4. 催化剂浓度

催化剂投加量也会影响抗生素的降解速率。增加催化剂用量不仅可以改善催化剂表面的抗生素吸附, 还可以增加与过硫酸盐相互作用的活性位点, 促进 SO₄^{·-}的生成。同时, 它还提供了目标抗生素与 SO₄^{·-}之间的有效接触[44]。Chen 等人[45]制备了秸秆生物炭(BC)活化 PDS 以降解盐酸四环素。研究了 BC 剂量对 BC/PDS 系统的影响。随着 BC 剂量的增加, BC/PDS 系统中盐酸四环素的去除效率从 42.1%提高到 98.9%。增加 BC 用量有利于增强盐酸四环素的吸附容量和改善吸附性能。它还为 PDS 激活提供了更多的活性位点, 从而提高了氧化速率。Pan 等[46]发现, 当 ZVI 浓度为 0.05~0.4 mM 时, 磺胺二甲嘧啶的降解速率逐渐增加。但当 ZVI 浓度达到 0.8 mM 时降解速率减慢。原因可能是过量的催化剂会在短时间内产生过量的自由基, 导致自由基之间自耗。因此, 应根据催化剂的选择调整催化剂用量的策略, 旨在找到确保有效活化 PS 以进行抗生素降解的最佳剂量, 同时还要考虑经济和环境因素。

4. 结论与展望

活化过硫酸盐高级氧化技术在降解抗生素废水领域展现出了显著优势。传统的活化技术, 如热活化和 UV 活化, 其特点是简单环保。然而, 它们需要承受高能量需求。过渡金属基催化剂尽管活化效率高且经济性良好, 但应考虑金属浸出和催化剂回收。

今后,我们不仅需要改进现有技术来提高处理效率,还要继续寻找更加环境友好型的高效活化材料与方法,也可以采用更节能、绿色的催化剂合成方法。日光活化、天然有机物活化等方法也值得探索,目前大多数研究仍针对模拟水体展开,因此结果偏理想化。实际废水水质更加复杂,目标污染物的降解效率很容易受到其他共存污染物的影响。部分研究仍有待加强。

1) SR-AOPs 不能使抗生素完全矿化,抗生素和有机化合物在水中共存通常会形成一系列转化产物。可以将 SR-AOPs 与其他水处理技术(光催化、吸附、生物处理技术等)联合运用增强抗生素的矿化,降低运行成本,提高处理效率。

2) 影响抗生素活化过硫酸盐降解效率的因素很多。因此,应使用更合理的方法来确定反应中的最佳参数。在实际的抗生素废水处理过程中,需要综合考虑各种经济因素,包括氧化剂和催化剂制备所需的化学试剂。

3) 自然水体中的抗生素污染浓度通常达到 ng/L 或 $\mu\text{g/L}$ 级别。较低浓度的污染物会显著抑制活性氧物质(ROS)与目标污染物之间的有效传质过程。因此,需对这类具有高危害性的污染物进行预浓缩处理,从而为后续高效降解体系的效能发挥创造有利条件。

参考文献

- [1] 吴文瞳,张玲玲,李子富,等.高级氧化技术降解抗生素及去除耐药性的研究进展[J].化工进展,2021,40(8): 4551-4561.
- [2] 郑琴琴,闵中芳,李吉平,等.活化过硫酸盐高级氧化技术降解水中抗生素的研究进展[J].化工环保,2021,41(6): 678-687.
- [3] 刘路明,高志敏,邓兆雄,等.过硫酸盐的活化及其在氧化降解水中抗生素的机理和应用[J].环境化学,2022,41(5): 1702-1717.
- [4] Liu, B., Huang, B., Wang, Z., Tang, L., Ji, C., Zhao, C., *et al.* (2023) Homogeneous/Heterogeneous Metal-Catalyzed Persulfate Oxidation Technology for Organic Pollutants Elimination: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109586. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109586>
- [5] 李轶涵,姜恬,周旭,等.热活化过硫酸盐氧化降解水溶液中的抗生素卡巴多司和奥喹多司[J].环境科学学报,2019,39(11): 3821-3831.
- [6] Ji, Y., Shi, Y., Dong, W., Wen, X., Jiang, M. and Lu, J. (2016) Thermo-Activated Persulfate Oxidation System for Tetracycline Antibiotics Degradation in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, **298**, 225-233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.028>
- [7] Lalas, K., Arvaniti, O.S., Zkeri, E., Nika, M., Thomaidis, N.S., Mantzavinos, D., *et al.* (2022) Thermally Activated Persulfate Oxidation of Ampicillin: Kinetics, Transformation Products and Ecotoxicity. *Science of the Total Environment*, **846**, Article ID: 157378. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157378>
- [8] 杨梅.热活化过硫酸盐降解四环素的机理及产物的生物毒性评价[D].重庆大学,2020.
- [9] Lin, C. and Ke, J. (2022) Degradation of Ofloxacin in Water Using Heat/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **140**, Article ID: 104542. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104542>
- [10] 肖鹏飞,姜思佳.活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展[J].化工进展,2018,37(12): 4862-4873.
- [11] Ji, Y., Fan, Y., Liu, K., Kong, D. and Lu, J. (2015) Thermo Activated Persulfate Oxidation of Antibiotic Sulfamethoxazole and Structurally Related Compounds. *Water Research*, **87**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.005>
- [12] Dang, P., Xie, H., Gao, Y., Li, Y., Zhao, Y. and Yang, C. (2022) Ag/AgCl/BiO_{2-x} Activated Persulfate to Degrade Rhodamine B under Visible Light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33**, 5776-5789. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07762-4>
- [13] Liu, Y., He, X., Fu, Y. and Dionysiou, D.D. (2016) Kinetics and Mechanism Investigation on the Destruction of Oxytetracycline by UV-254 Nm Activation of Persulfate. *Journal of Hazardous Materials*, **305**, 229-239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.043>
- [14] Ye, J., Liu, J., Ou, H. and Wang, L. (2016) Degradation of Ciprofloxacin by 280 Nm Ultraviolet-Activated Persulfate: Degradation Pathway and Intermediate Impact on Proteome of *Escherichia coli*. *Chemosphere*, **165**, 311-319.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.031>
- [15] Zhang, T., Yang, Y., Gao, J., Li, X., Yu, H., Wang, N., *et al.* (2020) Synergistic Degradation of Chloramphenicol by Ultrasound-Enhanced Nanoscale Zero-Valent Iron/Persulfate Treatment. *Separation and Purification Technology*, **240**, Article ID: 116575. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116575>
 - [16] Nasser, S., Mahvi, A.H., Seyedsalehi, M., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R., Alimohammadi, M., *et al.* (2017) Degradation Kinetics of Tetracycline in Aqueous Solutions Using Peroxydisulfate Activated by Ultrasound Irradiation: Effect of Radical Scavenger and Water Matrix. *Journal of Molecular Liquids*, **241**, 704-714. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.137>
 - [17] 魏红, 杨虹, 高扬, 等. 超声/K₂S₂O₈体系降解水中左旋氧氟沙星的研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2015, 43(3): 169-174.
 - [18] Li, N., Ye, J., Dai, H., Shao, P., Liang, L., Kong, L., *et al.* (2023) A Critical Review on Correlating Active Sites, Oxidative Species and Degradation Routes with Persulfate-Based Antibiotics Oxidation. *Water Research*, **235**, Article ID: 119926. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119926>
 - [19] Gao, Y., Wang, Q., Ji, G. and Li, A. (2022) Degradation of Antibiotic Pollutants by Persulfate Activated with Various Carbon Materials. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article ID: 132387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132387>
 - [20] Fang, G., Liu, C., Gao, J., Dionysiou, D.D. and Zhou, D. (2015) Manipulation of Persistent Free Radicals in Biochar to Activate Persulfate for Contaminant Degradation. *Environmental Science & Technology*, **49**, 5645-5653. <https://doi.org/10.1021/es5061512>
 - [21] 杨威, 王国相, 陈俊楠, 等. 稻壳生物炭/过硫酸盐降解水中四环素的研究[J]. 应用化工, 2024, 53(2): 341-345.
 - [22] Chen, X., Oh, W. and Lim, T. (2018) Graphene- and CNTs-Based Carbocatalysts in Persulfates Activation: Material Design and Catalytic Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 941-976. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.049>
 - [23] Su, H., Dou, X., Xu, D., Feng, L., Liu, Y., Du, Z., *et al.* (2022) Fe⁰-Loaded Superfine Powdered Activated Carbon Prepared by Ball Milling for Synergistic Adsorption and Persulfate Activation to Remove Aqueous Carbamazepine. *Chemosphere*, **293**, Article ID: 133665. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133665>
 - [24] Forouzesh, M., Ebadi, A. and Aghaeinejad-Meybodi, A. (2019) Degradation of Metronidazole Antibiotic in Aqueous Medium Using Activated Carbon as a Persulfate Activator. *Separation and Purification Technology*, **210**, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.066>
 - [25] Zhao, Q., Mao, Q., Zhou, Y., Wei, J., Liu, X., Yang, J., *et al.* (2017) Metal-Free Carbon Materials-Catalyzed Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes: A Review on Heterogeneous Catalysts and Applications. *Chemosphere*, **189**, 224-238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.042>
 - [26] Kang, J., Duan, X., Zhou, L., Sun, H., Tadé, M.O. and Wang, S. (2016) Carbocatalytic Activation of Persulfate for Removal of Antibiotics in Water Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **288**, 399-405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.040>
 - [27] Wang, X., Zhang, X., Zhang, D., Chen, W., Sun, Y., Zuo, W., *et al.* (2021) Heterogeneous Activation of Persulfate by Iron/Graphene Oxide-MCM for Removing Levofloxacin Hydrochloride in Water. *Desalination and Water Treatment*, **239**, 228-240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27769>
 - [28] Ahn, Y. and Yun, E. (2019) Heterogeneous Metals and Metal-Free Carbon Materials for Oxidative Degradation through Persulfate Activation: A Review of Heterogeneous Catalytic Activation of Persulfate Related to Oxidation Mechanism. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**, 1767-1779. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0398-4>
 - [29] Shang, Y., Chen, C., Zhang, P., Yue, Q., Li, Y., Gao, B., *et al.* (2019) Removal of Sulfamethoxazole from Water via Activation of Persulfate by Fe₃C@NCNTs Including Mechanism of Radical and Nonradical Process. *Chemical Engineering Journal*, **375**, Article ID: 122004. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122004>
 - [30] Duan, X., Ao, Z., Sun, H., Zhou, L., Wang, G. and Wang, S. (2015) Insights into N-Doping in Single-Walled Carbon Nanotubes for Enhanced Activation of Superoxides: A Mechanistic Study. *Chemical Communications*, **51**, 15249-15252. <https://doi.org/10.1039/c5cc05101k>
 - [31] 陈一萍, 夏管商, 郑朝洪, 等. CNTs/PMS 高级氧化体系去除水中的环丙沙星[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 2037-2045.
 - [32] 赵齐灵, 余圣品, 李佳乐, 等. 过渡金属活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(4): 156-165.
 - [33] 张玉平. 典型过渡金属离子活化过硫酸盐氧化水中磺胺甲噁唑的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
 - [34] Nie, W., Mao, Q., Ding, Y., Hu, Y. and Tang, H. (2019) Highly Efficient Catalysis of Chalcopyrite with Surface Bonded Ferrous Species for Activation of Peroxymonosulfate toward Degradation of Bisphenol A: A Mechanism Study. *Journal*

- of Hazardous Materials, **364**, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.078>
- [35] Luo, T., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y. and Wan, Y. (2019) Sulfamethoxazole Degradation by an Fe(II)-Activated Persulfate Process: Insight into the Reactive Sites, Product Identification and Degradation Pathways. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **21**, 1560-1569. <https://doi.org/10.1039/c9em00254e>
- [36] Liang, C. and Su, H. (2009) Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 5558-5562. <https://doi.org/10.1021/ie9002848>
- [37] Ghanbari, F. and Moradi, M. (2017) Application of Peroxymonosulfate and Its Activation Methods for Degradation of Environmental Organic Pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal*, **310**, 41-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>
- [38] Zhao, Y., Song, M., Cao, Q., Sun, P., Chen, Y. and Meng, F. (2020) The Superoxide Radicals' Production via Persulfate Activated with CuFe₂O₄@Biochar Composites to Promote the Redox Pairs Cycling for Efficient Degradation of O-Nitrochlorobenzene in Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **400**, Article ID: 122887. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122887>
- [39] Hu, Q., Cao, J., Yang, Z., Xiong, W., Xu, Z., Song, P., et al. (2021) Fabrication of Fe-Doped Cobalt Zeolitic Imidazolate Framework Derived from CO(OH)₂ for Degradation of Tetracycline via Peroxymonosulfate Activation. *Separation and Purification Technology*, **259**, Article 118059. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118059>
- [40] Liang, C., Wang, Z. and Bruell, C.J. (2007) Influence of pH on Persulfate Oxidation of TCE at Ambient Temperatures. *Chemosphere*, **66**, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.026>
- [41] Nie, M., Yan, C., Li, M., Wang, X., Bi, W. and Dong, W. (2015) Degradation of Chloramphenicol by Persulfate Activated by Fe²⁺ and Zerovalent Iron. *Chemical Engineering Journal*, **279**, 507-515. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.055>
- [42] Lu, J., Zhou, Y. and Zhou, Y. (2021) Efficiently Activate Peroxymonosulfate by Fe₃O₄@MoS₂ for Rapid Degradation of Sulfonamides. *Chemical Engineering Journal*, **422**, Article ID: 130126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130126>
- [43] He, J., Tang, J., Zhang, Z., Wang, L., Liu, Q. and Liu, X. (2021) Magnetic Ball-Milled FeS@Biochar as Persulfate Activator for Degradation of Tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, **404**, Article ID: 126997. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126997>
- [44] Wang, J. and Wang, S. (2018) Activation of Persulfate (PS) and Peroxymonosulfate (PMS) and Application for the Degradation of Emerging Contaminants. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>
- [45] Chen, C., Sun, H., Zhang, S. and Su, X. (2023) Non-Metal Activated Peroxydisulfate by Straw Biochar for Tetracycline Hydrochloride Oxidative Degradation: Catalytic Activity and Mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 50815-50828. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25761-8>
- [46] Pan, Y., Zhang, Y., Zhou, M., Cai, J., Li, X. and Tian, Y. (2018) Synergistic Degradation of Antibiotic Sulfamethazine by Novel Pre-Magnetized FeO/PS Process Enhanced by Ultrasound. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 777-789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.084>