

磁性市政污泥生物炭活化过硫酸盐降解水中四环素的性能和机制

杜雨露, 成思怡, 盛 微, 崔红烨, 余家杰, 付 敦*

宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

收稿日期: 2025年6月8日; 录用日期: 2025年6月30日; 发布日期: 2025年7月10日

摘 要

四环素(TC)本身特定的结构导致其在生物体内不易被代谢, 且容易在水中积累, 逐渐对环境和人类健康造成威胁。本研究以含铁市政污泥为原料制备磁性污泥生物炭(MSB), 用于水体中TC的降解性能和机制研究。应用傅里叶红外光谱(FTIR), X射线光电子能谱(XPS)等探究反应前后MSB的理化性质; 并探究了炭化温度, MSB900投加量, 过硫酸盐初始浓度、共存离子等因素对MSB900活化过硫酸盐降解水中TC的影响。表征结果表明MSB900表面含有多种含氧官能团以及铁元素, 且反应后含氧官能团和铁元素的含量均有明显下降。研究结果表明MSB在最佳实验条件下(炭化温度为900℃、1.33 g/L投加量、10 mmol/L过硫酸盐浓度、pH 3)对TC的降解效果最好, 此时最大去除率为94.07%。此外, 阴离子 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对TC去除率影响不显著, 而金属阳离子 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 有一定的抑制作用; Ca^{2+} 的抑制作用最强, Na^+ 的抑制作用最弱。MSB900活化过硫酸盐降解水中TC的机制主要为发生了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环促成了硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成。本研究表明以含铁污泥为原料制备的磁性污泥生物炭可以作为一种有效的活化过硫酸盐降解TC的环保功能材料。

关键词

磁性污泥生物炭, 四环素, 过硫酸盐, 降解, 影响因素

Performance and Mechanisms of Magnetic Sewage Sludge Biochar-Activated Persulfate for Tetracycline Degradation in Water

Yulu Du, Siyi Cheng, Wei Sheng, Hongye Cui, Jiajie Yu, Dun Fu*

School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

Received: Jun. 8th, 2025; accepted: Jun. 30th, 2025; published: Jul. 10th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 杜雨露, 成思怡, 盛微, 崔红烨, 余家杰, 付敦. 磁性市政污泥生物炭活化过硫酸盐降解水中四环素的性能和机制[J]. 水污染及处理, 2025, 13(3): 49-57. DOI: 10.12677/wpt.2025.133007

Abstract

The unique structural characteristics of tetracycline render it resistant to metabolic degradation in organisms, leading to its accumulation in aquatic environments and posing a growing threat to both ecosystems and human health. In this study, magnetic sludge biochar (MSB) was synthesized from iron-rich sewage sludge to investigate its efficacy and mechanism in degrading tetracycline (TC) in aqueous solutions. The physicochemical properties of MSB were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effects of key parameters—including pyrolysis temperature, MSB dosage, persulfate concentration, solution pH, and coexisting ions—on tetracycline degradation were systematically evaluated. Characterization revealed that MSB900 (pyrolyzed at 900°C) exhibited abundant oxygen-containing functional groups and iron species, although their concentrations decreased significantly after pyrolysis. Under optimal conditions (pyrolysis temperature: 900°C, MSB dosage: 1.33 g/L, persulfate concentration: 10 mmol/L, pH 3), the degradation efficiency of TC reached 94.07%. Furthermore, common anions (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) exhibited negligible effects on degradation, whereas cationic species (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) slightly inhibited the process. Mechanistic studies indicated that TC degradation involved the redox cycling of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and the synergistic action of sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). These findings demonstrate that iron-laden sludge-derived magnetic biochar serves as an efficient and sustainable persulfate activator for the remediation of TC-contaminated wastewater.

Keywords

Magnetic Sludge Biochar, Tetracycline, Persulfate, Degradation, Influencing Factor

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

近年来, 由于抗生素的抗菌治疗效果显著而被广泛使用[1]。其中, 四环素(tetracycline, TC)是一种从链霉菌的次级代谢产生或人工合成的抗生素, 因其低廉的价格和广谱的价格等优势而被广泛应用于各个领域[2]-[5]。TC 的稳定化学构造使得动物和人类难以消化并吸收 TC, 因此这些物质会随尿液或粪便进入水体, 长期积累, 在水中的 TC 对人类健康和生态系统产生了严重影响[6]-[8]。由此可见, 如何高效降解水中 TC 意义重大。

高级氧化技术(Advanced oxidation processes, AOPs)是一种有效的方式, 用于降低水中 TC 的含量[9]。其中活化过硫酸盐氧化法是目前最常见、应用最广泛的一种高级氧化技术, 具有操作简单、降解彻底、经济可行、半衰期长等优点[10][11]。在高性能的催化剂或者过渡金属的作用下, 产生具有强氧化性的硫酸根自由基以及羟基自由基, 从而达到降解水中 TC 的目的[12][13]。但过渡金属活化过硫酸盐使用成本高、重复性差等缺点, 影响降解水中 TC 的处理效果[14][15]。因此, 开发一种低成本且高效的过硫酸盐活化剂是难题之一。鉴于此, 秦航道等[16]利用椰壳、玉米芯和稻壳作为原料, 制备出三种生物炭, 并将其应用于活化过一硫酸盐降解水中的 TC, 研究结果显示这三种生物炭均具有出色的活化性能。董康妮[17]利用改性苧麻秸秆生物炭活化过硫酸盐去除盐酸 TC, 实验结果表明改性生物炭具有优异的铁磁性能,

实现了对水中盐酸 TC 的高效去除。所以,推测利用含铁污泥制作的磁性生物炭可能是一种经济实惠且环保的催化剂材料,用于活化过硫酸盐降解水中的 TC。

本研究以安徽省宿州市某市政污水处理厂的含铁污泥为原料制备磁性生物炭(MSB900),利用傅里叶红外光谱(FTIR),X 射线光电子能谱仪(XPS)探究反应前后 MSB900 的理化性质;并研究了炭化温度,MSB900 投加量,过硫酸盐初始浓度,溶液 pH,共存离子等对 MSB900 活化过硫酸盐降解水中 TC 的影响,并初步阐明了 MSB900 活化过硫酸盐降解水中 TC 的机制,本研究可为 TC 类废水修复提供理论依据。

2. 实验材料与方法

2.1. 实验材料的制备及表征

2.1.1. 磁性污泥生物炭的制备

将一定量的来自安徽省宿州市某市政污水处理厂的干燥后的含铁市政污泥装入瓷舟,将瓷舟放入管式炉中烧制,管式炉中为 N_2 分布的真空环境,以 $5^\circ C/min$ 的升温速率升温,炭化温度分别设置为 $300^\circ C$, $500^\circ C$, $700^\circ C$, $900^\circ C$ 四个不同的温度,冷却后从管式炉中取出黑色固体,炭化完成后将样品洗涤,烘干,冷却后研磨,过 100 目筛,得到四种温度的粒径 $<0.15\text{ mm}$ 的磁性污泥生物炭,并分别标记为 MSB300, MSB500, MSB700, MSB900。

2.1.2. 材料表征

利用傅里叶红外光谱仪(FTIR-850,天津港东)检测不同官能团的红外光波长,由此可确定反应前后样品中官能团的成分和化学键的结构。反应前后的材料物相利用 X 射线光电子能谱仪(Axis Nova,上海岛津)分析。

2.2. 降解实验

在室温条件下,于 500 mL 容量瓶进行降解实验。利用单因素实验方法进行不同因素对实验的影响。分别称取 0.3 g $300^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $900^\circ C$ 的 MSB,加入 10 mg/L TC 和 10 mmol/L 过硫酸盐,并加入纯水至 300 mL,搅拌前先使用一次性注射器取样过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜至 5 mL 的离心管中,取两份 0 时刻样品做平行实验,做好标记并保存。取完样品后利用磁力搅拌器进行搅拌,转速为 700 rpm,搅拌时间为 1 h。1 h 搅拌结束后过滤。依次继续探究 MSB900 投加量(分别为 0.67、0.83、1、1.17、1.33 g/L)、过硫酸盐初始浓度(4、6、8、10、12 mmol/L)、溶液 pH 值(pH 分别为 3、4、5、7、9、11)、共存离子($Ca^{2+} + Cl^-$ 、 $K^+ + Cl^-$ 、 $Mg^{2+} + Cl^-$ 、 $Na^+ + Cl^-$ 、 $Na^+ + HCO_3^-$ 、 $Na^+ + SO_4^{2-}$)对水中 TC 降解的影响。

2.3. 分析测试

采用紫外-可见分光光度法测定不同反应时刻实验样品中的 TC 浓度,最大吸收波长为 359 nm。该方法的标准曲线方程为 $y = 0.031 \times x + 0.0009$,相关系数 $R^2 = 0.9987$ 。水中 TC 去除率 $\eta(\%)$ 的计算公式如式(1):

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

式中, C_0 为 TC 降解 0 时刻浓度(mg/L), C_t 为 1 h 时刻 TC 的浓度(mg/L)。

3. 结果与讨论

3.1. 炭化温度的影响

炭化温度对 MSB 活化过硫酸盐体系降解水中 TC 的影响如图 1 所示。由图 1 可知,炭化温度对水中 TC 去除率有明显的影响,在初始条件均为 10 mg/L TC 的体系中,MSB 对水中 TC 的去除率随炭化温度

的升高而增加。当炭化温度为 900℃ 时，去除率最高，约为 60.71%。当炭化温度为 300℃、500℃、700℃ 时，去除率分别为 34.64%、38.27%、52.41%。

早期研究发现，随着炭化温度的升高，MSB900 中铁组分由氧化态铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)向零价铁(nZVI)转化，且 MSB900 的磁饱和值(Ms)为 30.05 emu/g [18]，而 nZVI 在活化过硫酸盐降解有机污染物方面具有显著功效[19]，如 Cao 等人[20]制备了多孔水热炭负载纳米零价铁复合材料(nZVI@PHC)用于活化过硫酸盐降解水中苯酚，研究发现在最适反应条件下，nZVI@PHC 活化过硫酸盐对苯酚的去除率达 99.7%。因此，选择 900℃ 烧制的生物炭材料(MSB900)作为后续 TC 降解的最佳反应材料。

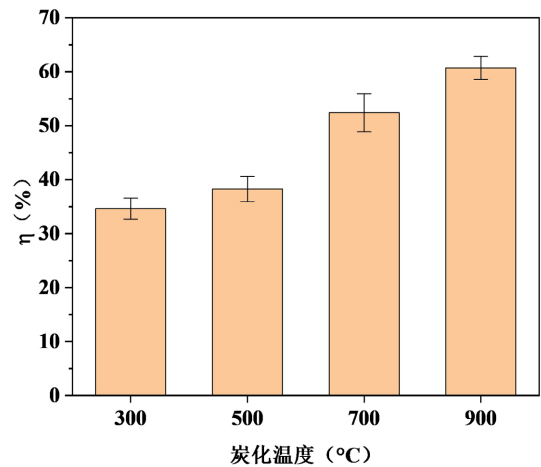


Figure 1. Effect of pyrolysis temperature on the degradation of TC in MSB-persulfate system
图 1. 炭化温度对 MSB-过硫酸盐体系降解水中 TC 的影响

3.2. 投加量的影响

图 2 为 MSB900 投加量对降解水中 TC 的影响结果。由图可知，随着投加量从 0.67 g/L 增加到 1.33 g/L，MSB900 去除率也不断升高，经过搅拌 1 h 后，投加量为 1.33 g/L 时去除率达到 94.07%。所以确定 MSB900 最佳投加量为 1.33 g/L。

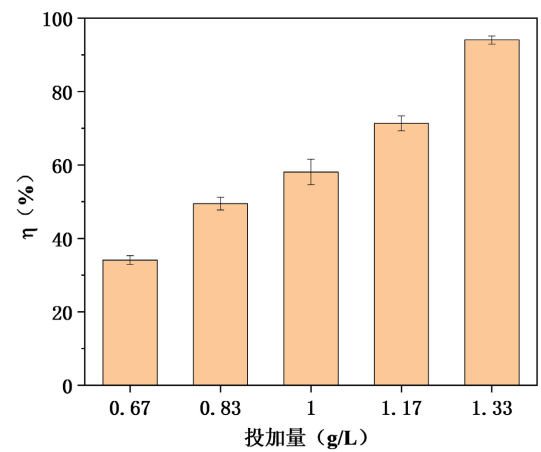


Figure 2. Effect of material dosage on the degradation of TC in MSB900-persulfate system
图 2. 投加量对 MSB900-过硫酸盐体系降解水中 TC 的影响

在探究炭化温度的实验中可知，MSB900 中铁元素为反应提供了活性位点。因此当 MSB900 投加量

增加为过硫酸盐活化提供了更多的活性位点,产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 增多,因此对水中 TC 的降解效率也随之升高。然而, Yan 等[21]研究生物炭负载纳米零价铁(nZVI@BC)活化过硫酸盐降解三氯乙烯(TCE)的过程中发现,当 nZVI@BC 投加量增加到一定剂量时, TCE 的去除率开始下降,这一现象被证实与 Fe^{2+} 与过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生淬灭反应,过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间以及过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与共存的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 之间也会发生淬灭反应。因此,应继续增加 MSB900 投加量,使得 TC 去除出现拐点,从而进一步确定最佳投加量。

3.3. 过硫酸盐浓度的影响

图 3 为不同过硫酸盐浓度对 MSB900 降解水中 TC 的影响结果。当过硫酸盐浓度不断增加时, MSB900 对 TC 的去除率呈上升趋势。过硫酸盐浓度为 4, 6, 8, 10, 12 mmol/L 时, 去除率分别为 60.56%、69.31%、78.38%、91.73%、94.07%。当过硫酸盐浓度 < 10 mmol/L 时, MSB900 对 TC 的去除率随浓度增加而升高, 当过硫酸盐浓度为 12 mmol/L 时, 降解效率增加趋势不再增加。

在一定的过硫酸盐浓度范围内, 增加过硫酸盐浓度会致使过硫酸盐被充分活化产生足够的活性氧自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$), 从而提高 TC 的降解效率; 而当过硫酸盐过量时, 由于 MSB900 活性位点不足, 只有一定量的过硫酸盐被活化, TC 降解效率不再升高。因此, 在本研究中 10 mmol/L 是最佳过硫酸盐剂量。

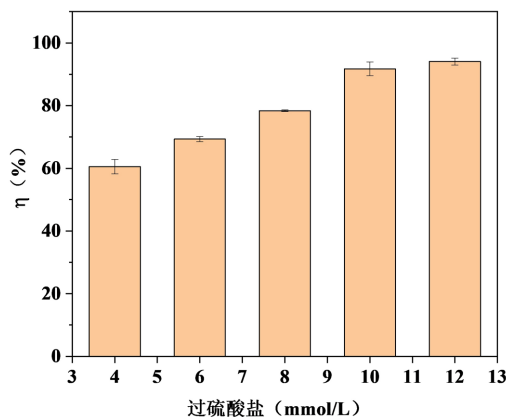


Figure 3. Effect of persulfate concentration on the degradation of TC in MSB900-persulfate system

图 3. 过硫酸盐浓度对 MSB900-过硫酸盐体系降解水中 TC 的影响

3.4. pH 的影响

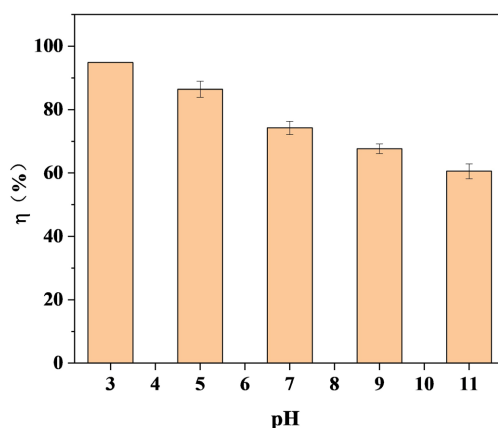


Figure 4. Effect of solution pH on the degradation of TC in water by MSB900-persulfate system

图 4. 溶液 pH 对 MSB900-过硫酸盐体系降解水中 TC 的影响

图 4 为 pH 对 MSB900 活化过硫酸盐降解水中 TC 的影响结果。当反应溶液初始 pH 值为 3 时, TC 去除率为 94.88%; 当持续升高 pH 值后, TC 去除率逐渐下降; pH 为 11 时, TC 去除率下降至 60.57%。

溶液酸碱性不仅影响 MSB900 表界面电子特性, 还显著影响 TC 分子的赋存形态。在材料吸附方面, 通过受静电引力和氢键双重作用制约。通常, 当 $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{a1}}$ (3.32) 时, 氢键起主导作用, MSB900 对 TC 表现出较强的亲和力。当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{a1}}$, 氢键逐渐减弱, 静电斥力逐渐增加, MSB900 对 TC 表现出较弱的亲和力[22]。另一方面, 酸性条件加速了 MSB900 中零价铁腐蚀, 为过硫酸盐活化提供了 Fe^{2+} 活化剂, 从而有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的产生和 TC 的降解。

3.5. 共存离子的影响

由图 5 可知, 当溶液中存在共存离子 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 时, 此时 MSB900 的去除率分别为 90.61%、89.93%、88.92%, 故发现该溶液体系中阴离子对 TC 去除率影响效果较小; 而当溶液中存在共存金属阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 时, 此时 MSB900 的去除率分别为 81.4%、85.43%、89.68%、90.61%, 表明金属阳离子对 MSB900 降解效果起明显抑制作用, 其中 Ca^{2+} 的抑制作用最强, Na^+ 的抑制作用较弱。

金属阳离子对 TC 降解效率的抑制影响顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ \approx \text{Na}^+$, 可能是由于水溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 比 Na^+ 和 K^+ 更容易水解, 形成氢氧化物沉淀物, 导致反应位点被掩盖。类似地, Wang 等[23]研究发现当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度增加到 10 mM 时, PDA/PAN/BC- Fe^0 (PPBN) 在有氧条件下对 TC 的去除效率分别为 61.20% 和 63.39%, 同样存在明显的抑制作用。

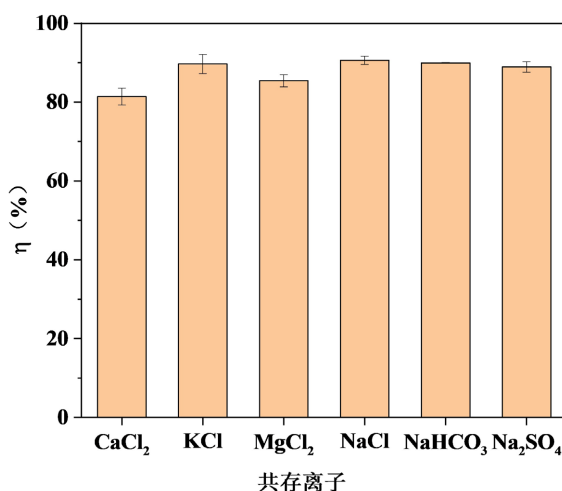


Figure 5. Effect of coexisting ions on the degradation of TC in MSB900-persulfate system

图 5. 共存离子对 MSB900-过硫酸盐体系降解水中 TC 的影响

3.6. MSB900 活化过硫酸盐降解水中 TC 的潜在机制

3.6.1. FTIR 分析

图 6 为 MSB900 反应前后的 FTIR 谱图。由图可知, 反应前在 3400 cm^{-1} 处检测到宽峰, 为 MSB900 中羟基引起的 O-H 的伸缩振动, 而出现在 1100 cm^{-1} 处和 1040 cm^{-1} 处的峰为 C-O 和 C-OH 的伸缩振动。这表明 MSB900 表面含有较多的含氧官能团, 能够为 TC 的降解提供较多的活性位点。在 $521\sim 553\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 Fe-O 特征峰, 反应前后 Fe-O 特征峰发生了明显偏移, 这也验证了 MSB900 中铁组分参与了 TC 的降解过程。

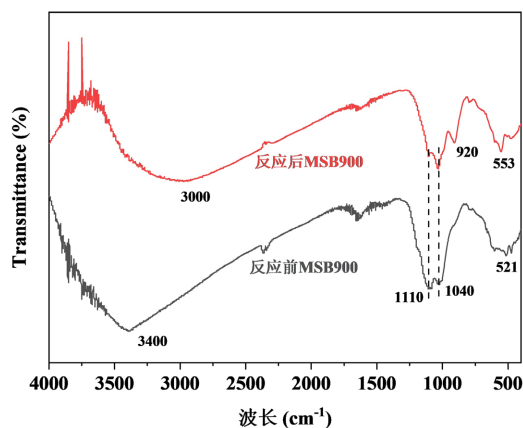


Figure 6. FTIR spectra of MSB900 before and after reaction
图 6. 反应前后 MSB900 的 FTIR 谱图

3.6.2. XPS 分析

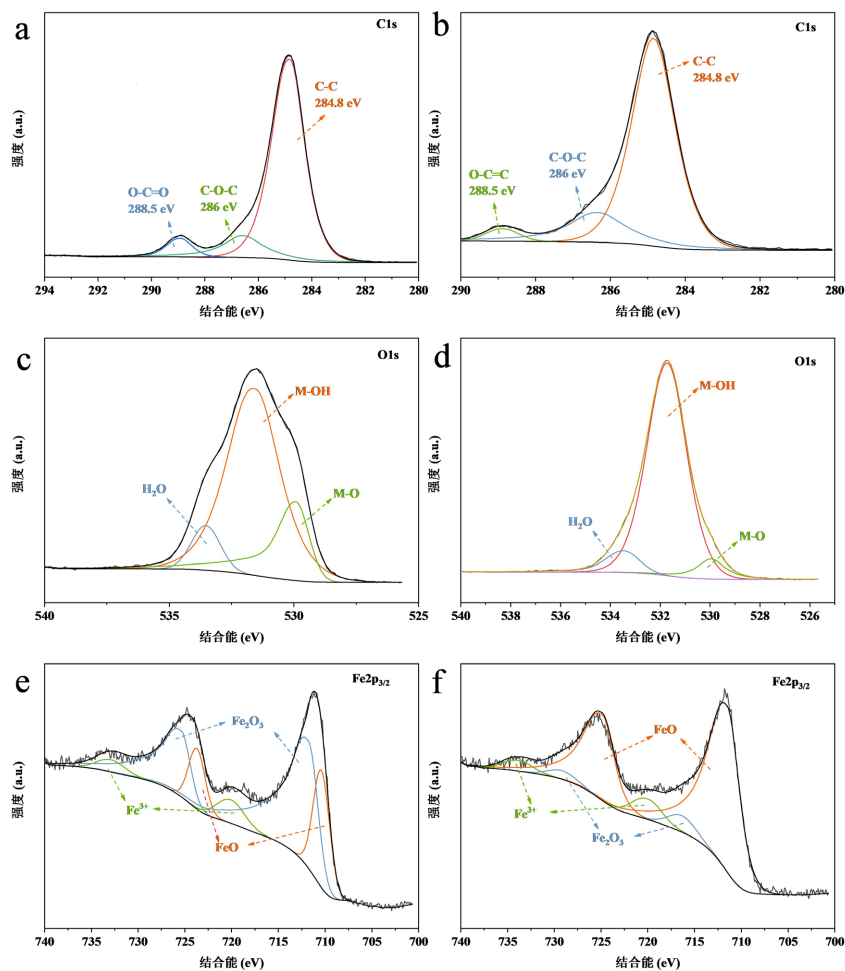
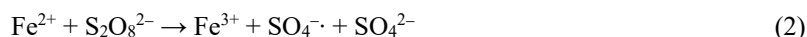


Figure 7. XPS spectra of MSB900 (a: MSB900 C1s before reaction; b: MSB900 C1s after reaction; c: MSB900 O1s before reaction; d: MSB900 O1s after reaction; e: MSB900 Fe2p before reaction; f: MSB900 Fe2p after reaction)

图 7. MSB900 的 XPS 谱图(a: 反应前 MSB900 C1s; b: 反应后 MSB900 C1s; c: 反应前 MSB900 O1s; d: 反应后 MSB900 O1s; e: 反应前 MSB900 Fe2p; f: 反应后 MSB900 Fe2p)

利用 XPS 分析手段进一步解揭示 SB900 活化过硫酸盐对水中 TC 的降解机理, 结果由图 7 所示。MSB900 中主要含有 C、O、Fe 等多种元素, 这一结果与 FTIR 谱图一致。经分峰拟合, 反应前后 MSB900 中的 C 包括 O-C=O、C-O-C、C-C 等结合键, 分别对应 288.5 eV、286 eV、284.8 eV 结合能处的峰。进一步观察峰面积可知, 反应前后峰面积有较明显的变化, 这表明含氧官能团在 TC 吸附氧化过程起到关键作用。由图 7(e)、图 7(f)可知, MSB900 中还存在 Fe-O 结合态, 分别对应 Fe_2O_3 和 FeO, 但反应后的 Fe 结合态明显发生了改变, Fe_2O_3 减少, FeO 增加, 这是说明 Fe 参与了活化过硫酸盐降解水中 TC 的过程。

由以上结果可知, 本研究制备的 MSB900 表面含有丰富的含氧官能团, 同时还具有铁元素。在 MSB900 降解 TC 的体系中存在自由基途径。自由基活化机制的主要是利用过硫酸盐中过氧化物键的单电子还原裂解, 以生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ [24], 活化过程中发生如下反应(式(2)和式(3)):



除自由基途径外可能存在非自由基途径, 非自由基途径研究中最主要的活性物种即单线态氧, 单线态氧可以由过一硫酸盐和过硫酸盐分解生成, 而超氧自由基可能会作为中间产物, 其本身具有一定的氧化降解能力[25], 值得进一步深入研究。

4. 结论

本文的实验主要是以市政污泥为原材料, 利用高温煅烧法而得到的 MSB 作为材料, 并活化过硫酸盐降解水中 TC, 同时还初步揭示了 MSB 活化过硫酸盐降解 TC 的过程机制, 从而得出以下结论:

(1) 由 FTIR 谱图可得, MSB900 表面含有多种含氧官能团, 包括 O-C=O、C-O-C、C-C, 这些官能团为降解反应提供活性位点, 从而使反应过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等, 以此来达到降解 TC 的效果。此外, MSB900 还含有 Fe 元素, 且实验材料具有磁性, 有助于增加 MSB900 对水中 TC 的降解效率。XPS 谱图也可进一步验证 MSB900 除含有 C、O 两种元素以外, 还含有 Fe 元素。并且通过对比发现反应后与反应前相比活性位点减少, 官能团数目变少, 化学键也明显变弱。

(2) 探究过硫酸盐活化机制中发现活化过程主要是由自由基和非自由基两种活化机制构成。自由基活化机制中主要产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$, 不断提供新的活性位点, 以此来为反应创造条件。而非自由基机制主要是产生了单线态氧, 该活性物质本身具有一定的氧化降解能力, 也能够一定程度上促进体系中 TC 降解的进行。

(3) 通过观察不同影响条件下的 TC 降解率可得出, MSB900 活化过硫酸盐降解水中 TC 体系中 1 h 后能够达到 TC 的最大去除率, 此时最大去除率为 94.07%。同时也得出了活化体系中其它影响因素(投加量、过硫酸盐浓度、pH)的最佳条件: 投加量为 1.33 g/L, 过硫酸盐浓度为 10 mmol/L, pH 3。

(4) 在探究共存离子的实验中可得出, 水中一些常见的阴离子如 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对于 MSB900 活化过硫酸盐降解水中 TC 体系中影响效果不大, 体系对于上述共存阴离子有一定的抗干扰性, 而金属阳离子 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 对该体系有一定的抑制作用, 其中 Ca^{2+} 的抑制作用最强, Na^+ 的抑制作用最弱。

基金项目

宿州学院博士科研启动项目(2019jb14); 宿州学院第五批优秀学术技术骨干项目(2024XJGG12); 宿州学院大学生创新创业项目(ZCXM24-256, ZCXM24-253)。

参考文献

- [1] 张韶珂, 王梦丽, 张杰, 等. 改性玉米秸秆在污水处理中的应用[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 815-819+826.

- [2] Ahmadi, M., Motlagh, H.R., Jaafarzadeh, N., *et al.* (2017) Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Real Pharmaceutical Waste Water Using MWCNT/TiO₂ Nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, **186**, 55-63.
- [3] 胡佳南. 莱茵衣藻对水环境中盐酸四环素的去除研究[D]: [硕士学位论文]. 泰安: 山东农业大学, 2018.
- [4] 廖权, 骆华勇, 荣宏伟, 等. 纳米氧化铝改性凝胶球对四环素吸附性能分析[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 36-42.
- [5] 张修宇. 牛粪生物炭对水中四环素的吸附特性研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.
- [6] 赵怀燕, 张广瑶, 涂佳艺, 等. 四环素在环境中的污染现状及锰氧化物对其降解的研究进展[J]. 安徽农业大学学报, 2022, 49(5): 809-814.
- [7] 张爱佳, 单凤君, 张震斌, 等. 金属有机骨架材料去除水中四环素研究进展[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版), 2022, 42(6): 399-407.
- [8] 张浩, 罗义, 周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 407-413.
- [9] 朱鋈珊, 郭丽, 李平. 高级氧化技术在四环素废水处理中的应用进展[J]. 化工科技, 2019, 27(4): 65-68.
- [10] 张婷婷, 许贺, 蔡冬清, 等. 香榧壳生物炭/g-C₃N₄ 活化过硫酸盐的光催化性能[J]. 中国环境科学, 2022, 42(3): 1146-1156.
- [11] 朱睿, 谭烨, 李春全, 等. 基于过渡金属活化的过硫酸盐高级氧化技术研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2022, 51(1): 49-55.
- [12] An, L. and Xiao, P. (2020) Zero-Valent Iron/Activated Carbon Microelectrolysis to Activate Peroxydisulfate for Efficient Degradation of Chlortetracycline in Aqueous Solution. *RSC Advances*, **10**, 19401-19409. <https://doi.org/10.1039/d0ra03639k>
- [13] 吴彦霖. 基于羟基自由基和硫酸根自由基的高级氧化技术的研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 复旦大学, 2014.
- [14] 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.
- [15] Zhu, Y., Guan, Z., Li, X., *et al.* (2023) Ultrafast Short-Range Catalytic Pathway Modified Peroxymonosulfate Activation over CuO with Surface Oxygen Defects for Tetracycline Hydrochloride Degradation. *Environmental Research*, **222**, Article 115322.
- [16] 秦航道, 肖榕, 成昊, 等. 生物炭活化过一硫酸盐降解水中四环素的研究: 表征、催化活性、反应条件优化和机理[J]. 环境科学学报, 2023, 43(4): 243-253.
- [17] 董康妮. 利用改性苎麻秸秆生物炭活化过硫酸盐去除盐酸四环素的研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [18] Fu, D., Kurniawan, T.A., Wang, Y., Zhou, Z., Wei, Q., Hu, Y., *et al.* (2023) Applicability of Magnetic Biochar Derived from Fe-Enriched Sewage Sludge for Chromate Removal from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Science*, **281**, Article 119145. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119145>
- [19] Wang, B., Deng, C., Ma, W. and Sun, Y. (2021) Modified Nanoscale Zero-Valent Iron in Persulfate Activation for Organic Pollution Remediation: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 34229-34247. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13972-w>
- [20] Cao, B., Qu, J., Bian, W., *et al.* (2024) Porous Hydrochar Loaded nZVI as an Efficient Catalyst to Activate Persulfate for Phenol Degradation: Performance and Mechanism. *Journal of Cleaner Production*, **444**, Article 141221.
- [21] Yan, J., Han, L., Gao, W., Xue, S. and Chen, M. (2015) Biochar Supported Nanoscale Zerovalent Iron Composite Used as Persulfate Activator for Removing Trichloroethylene. *Bioresource Technology*, **175**, 269-274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.103>
- [22] Li, Z., Schulz, L., Ackley, C. and Fenske, N. (2010) Adsorption of Tetracycline on Kaolinite with Ph-Dependent Surface Charges. *Journal of Colloid and Interface Science*, **351**, 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.034>
- [23] Wang, X., Tong, J. and Ma, J. (2023) Design of Sisal Fibre Biochar/Poly(Dopamine)/nZVI@PAN Membrane for Efficient Degradation of Tetracycline. *Reactive and Functional Polymers*, **192**, Article 105704. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105704>
- [24] 许红. 磁性改性生物炭活化过硫酸盐降解四环素的效能及机制研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
- [25] Yu, J., Feng, H., Tang, L., Pang, Y., Zeng, G., Lu, Y., *et al.* (2020) Metal-Free Carbon Materials for Persulfate-Based Advanced Oxidation Process: Microstructure, Property and Tailoring. *Progress in Materials Science*, **111**, Article 100654. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100654>