

NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 活化过硫酸盐去除苯并(a)芘的非自由基途径研究

费家通, 林匡飞*, 崔长征, 张 猛, 王 琪, 刘冠宏

(华东理工大学资源与环境工程学院, 化学工程环境风险评估与控制国家环境保护重点实验室, 上海 200237)

摘要:合成了一种新型的氮化碳负载 Fe₃O₄、NiO 磁性材料 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄, 催化活化过二硫酸钠(PDS)产生非自由基氧化苯并(a)芘(BaP)。在材料质量浓度为 0.5 g/L、PDS 浓度为 2 mmol/L、常温下反应 60 min, 对 5 mg/L BaP 的去除率达 87.07%。此外, 通过对非自由基途径进行深入研究发现, 反应过程中存在单线态氧(¹O₂)且直接参与污染物的氧化。该磁性材料可通过强磁铁回收重复利用, 在连续 5 次反应后去除效率仍有 67.78%。

关键词: NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄; 非自由基; 单线态氧; 苯并(a)芘; 过硫酸盐

中图分类号: X5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0132-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.028

Removal of benzo (a) pyrene by NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ activated persulfate through nonradical pathway

FEI Jia-tong, LIN Kuang-fei*, CUI Chang-zheng, ZHANG Meng, WANG Qi, LIU Guan-hong

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄, a new magnetic material, is synthesized by loading Fe₃O₄ and NiO on g-C₃N₄, and used to catalytically activate sodium persulfate to generate a nonradical pathway to oxidate benzo (a) pyrene (BaP). The removal rate of BaP can reach 87.07% when the concentration of NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ is 0.5 g·L⁻¹, the concentration of sodium persulfate is 2 mM and the reaction has performed for 60 min at room temperature. In addition, the existence of singlet oxygen (¹O₂) in the reaction process and its direct participation in the oxidation of pollutants are proved through in-depth study on the nonradical pathway. This magnetic material can be recycled by strong magnet, and the removal efficiency of BaP can still reach 67.78% after the material has been used for five consecutive reactions.

Key words: NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄; nonradical; singlet oxygen; benzo (a) pyrene; sodium persulfate

苯并(a)芘(BaP)是由5个苯环组成的多环芳烃, 脂溶性强且有强致癌性, 在污染场地和地下水中广泛存在^[1]。由于其稳定的化学结构和高沸点, 一般用氧化方法去除; 过硫酸盐氧化技术由于具有稳定性强、水溶性强、氧化性能强、反应产物无害等优点, 在实际应用中前景广阔。通常用热、活性炭、过渡金属离子、碱、紫外等条件对过硫酸盐进行活化^[2-7], 产生的自由基(SO₄²⁻·)会发生自猝灭, 导致氧化效率较低; 相比自由基反应, 非自由基反应具有选择性、抗干扰性和无害性等优势^[8-11]。NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 可以活化过硫酸盐进行非自由基氧化(单线态氧¹O₂), 能特异性高效去除苯并(a)芘。

笔者采用化学沉淀法合成了磁性 NiO/Fe₃O₄@

g-C₃N₄, 催化活化 PDS 产生单线态氧(¹O₂) 选择氧化 BaP, 并对材料进行 XRD、SEM、XPS、BET 表征。此外, 还考察了催化剂用量、氧化剂浓度、初始 pH、干扰因子对 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄-PDS 催化氧化 BaP 体系的影响。最后, 还考察了催化剂连续使用 5 次的催化性能, 并对降解过程中催化氧化机制进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验试剂

苯并(a)芘、三聚氰胺、氧化镍、硫酸亚铁铵、无水氯化铁、乙醇、甲醇、糠醇、叔丁醇、正己烷、过硫酸钠、氢氧化钠、硫酸、丙酮、氯化钠、硫酸钠、碳酸氢

收稿日期: 2020-12-21; 修回日期: 2021-08-29

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2018YFC1803304)

作者简介: 费家通(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为土壤和地下水中多环芳烃的去除, fjt313386692@163.com; 林匡飞(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为污染场地土壤和地下水修复技术研究, 通讯联系人, kflin@ecust.edu.cn。

钠、硝酸钠、四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司生产。

1.2 材料的制备

参照文献[12]中所述的方法,通过三聚氰胺热解制备 g-C₃N₄。将 10 g 三聚氰胺置于带盖坩埚中,在 550℃ 下在马弗炉中以 3℃/min 的升温速率煅烧 4 h。得到的淡黄色粉末于玛瑙研磨机中研磨并储存在样品瓶中。

在 500 mL 三颈烧瓶中依次加入 0.1 g g-C₃N₄ 和 0.1 g NiO,超声 20 min 使其分散均匀,加入 0.5 g (NH₃)₂Fe(SO₄)₂ 和 0.2 g FeCl₃,置于 80℃ 水浴并通入氮气搅拌 30 min,缓慢滴入 20 mL 氨水并持续搅拌 1 h。制备完成后放置 30 min 至室温,用强磁铁吸引,倒去上清液,收集制得的磁性材料于 60℃ 真空干燥 6 h。

1.3 材料的表征

利用 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科生产)在室温下从 10~80° 进行粉末 X 射线衍射(XRD)分析。利用 ZEISS MERLIN Compact(德国蔡司生产)扫描电子显微镜(SEM)对材料进行拍摄。利用美国赛默公司生产的 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪(XPS)测试材料的表面化学状态。利用 ASAP2460(美国麦克生产)测定 77 k 下氮吸附等温线的 BET 比表面积和 BJH 孔径分布。

1.4 催化氧化实验

在 250 mL 锥形瓶中加入 0.01 g 材料,9 mL 去离子水,振荡 1 min 使材料分散在水中,加入 1 mL BaP 污染溶液(质量浓度为 100 mg/L,溶剂为丙酮),再加入 10 mL 4 mmol/L 的过硫酸钠,在 25℃ 恒温水浴振荡箱中反应 1 h。反应结束后,加入 1 mL 甲醇猝灭,用强磁铁将磁性材料去除,将上清液倒入 100 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 正己烷,振荡 5 min,静置分层,收集有机相,加入至 250 mL 圆底烧瓶中,反复萃取 2 遍。合并有机相,加入无水硫酸钠至有流动的无水硫酸钠存在,放置 30 min,脱水干燥。用旋蒸装置浓缩至 1 mL,收集浓缩液至玻璃试管,氮吹至 0.5~1.0 mL,加入甲醇,再浓缩至 0.5 mL 以下,定容至 1 mL 待测。

重复实验中,用强磁铁回收材料后,用正己烷洗 1~2 遍,洗去吸附在材料上的有机物,将材料重新分散到新的 BaP 溶液中,加入等量的 PDS,再次反应,材料共进行降解反应 5 次。

利用高效液相色谱仪(HPLC, L-2000 型,岛津)检测 BaP,色谱柱为安捷伦 C18 反向色谱柱,填

料粒径为 5 μm,柱长为 250 mm,直径为 4.6 mm,流动相为 V(超纯水):V(色谱级甲醇)=15:85,流速为 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 材料表征与分析

2.1.1 SEM 分析

纳米金属球负载在 g-C₃N₄ 上的 SEM 形貌图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,材料的整体形状与 g-C₃N₄ 类似,都为片状^[13]。从图 1(b)中可以看到,许多金属小球负载在材料表面且较为密集,这是由于材料在合成中设置的金属配比比较高,且金属纳米球的粒径大约在 30~100 nm 之间,初步可以认定其为金属氧化物的纳米球,但从图中难以区分 NiO、Fe₃O₄ 2 种金属氧化物,因此需要借助其他手段来分析。

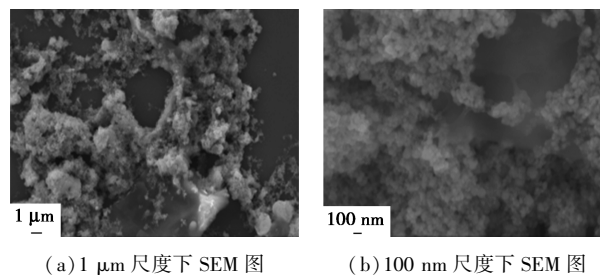
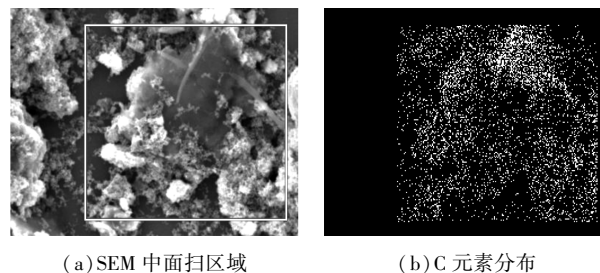


图 1 扫描电镜图谱

材料的面扫分析及各元素分布情况如图 2 所示。由图 2 中可以看出,C、N 元素作为 g-C₃N₄ 的主要成分分布较为密集,由于 g-C₃N₄ 上负载的是金属氧化物,因此 O 的元素分布也较为密集,主要集中在 Fe、Ni 元素分布的位置。该材料表面均匀地负载了 Fe 和 Ni 的氧化物,对比图 2(e)和图 2(f)可知,Fe 在材料表面的负载量比 Ni 多,这是因为 Ni 的氧化物纳米球粒径较小,被 Fe 的氧化物包裹起来了。从 SEM 面扫可以判断,材料表面确实负载了大量的 Fe、Ni 金属氧化物,且负载较为均匀,但无法判断金属的价态,因此需要借助其他表征来进一步分析。



(a) SEM 中面扫区域

(b) C 元素分布

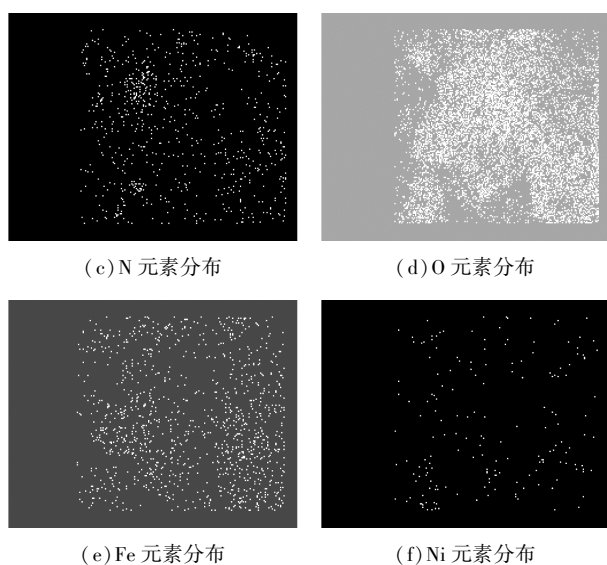


图 2 材料的 SEM 图

2.1.2 XPS 分析

利用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 研究 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 的化学状态和元素价态,结果如图 3 所示。

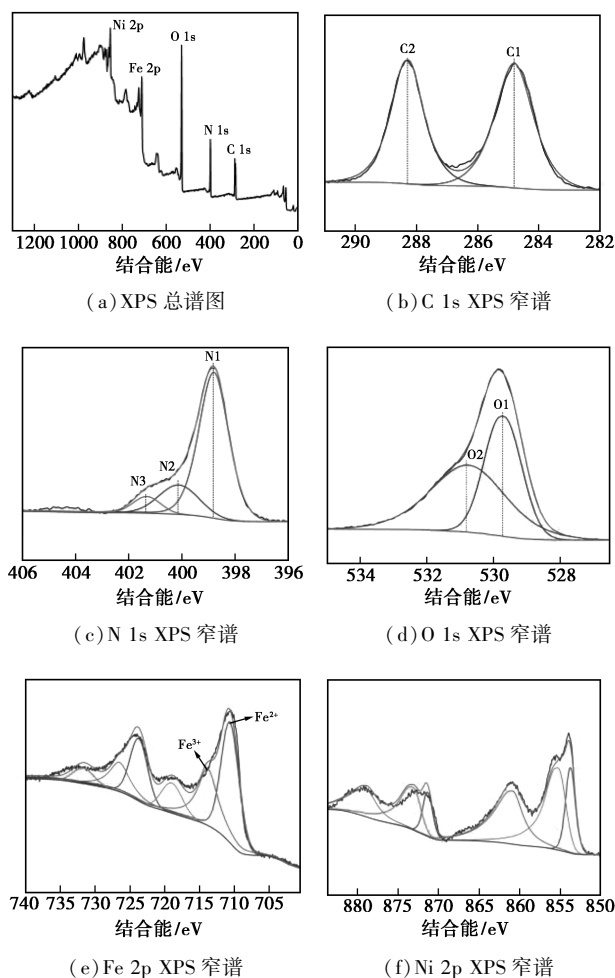


图 3 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 的 XPS 分析结果

从图 3 (a) 中可以看出, XPS 测量光谱显示 C 1s、N 1s、O 1s、Ni 2p 和 Fe 2p 的特征峰共存。从图 3(b)中可以看出, C 1s XPS 光谱在 284.8 eV 和 288.3 eV 处出现 2 个峰, 归因于 sp² C—C 和 sp² 杂化碳(N—C—N)。从图 3(c)中可以看出, 398.8、400.1 eV 和 401.3 eV 处的 N 1s 峰归属于 C—N=C、N—(C)₃ 和 C—N—H。从图 3(d)中可以看出, O1s 的 XPS 光谱可分解为 2 个峰, 分别位于 529.7 eV 和 530.8 eV 处, 这 2 个峰被指定为表面晶格氧对氧的羟基化作用^[14]。从图 3(e)中可以看出, 710.6 eV (Fe2p_{3/2}) 和 723.7 eV (Fe2p_{1/2}) 处的峰证实了 Fe(III) 的存在; 713.8 eV (Fe2p_{3/2}) 和 726.5 eV (Fe2p_{1/2}) 处的峰值证实了 Fe(II) 的存在^[15]。从图 3(f)中可以看出, 峰型符合文献[16]中 NiO 的峰型。

2.1.3 XRD 分析

NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 的 XRD 谱图如图 4 所示。

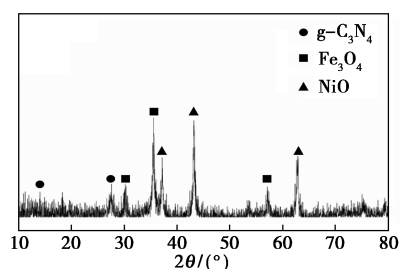


图 4 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 的 XRD 图

从图 4 中可以看出, 在 $2\theta = 27.4^\circ$ 出现较强峰, 这是由于 g-C₃N₄ 的类石墨结构层间反射引起的^[13]。复合材料中 g-C₃N₄ 质量分数较低, 次强峰 13.2° 处峰值较低。此外, 31.2° 、 36.8° 、 59.3° 附近为 Fe₃O₄ 的特征峰, 由于 Fe₃O₄ 磁性较强, 峰稍有偏移; 37.2° 、 43.3° 、 62.9° 为 NiO 的特征峰。证明该材料为 g-C₃N₄、Fe₃O₄、NiO 的复合材料, 合成过程中各物质形态未发生改变。

2.1.4 材料的结构参数

测定了材料的比表面积 (m²/g)、孔径 (nm) 和孔容 (cm³/g), 结果如表 1 所示。

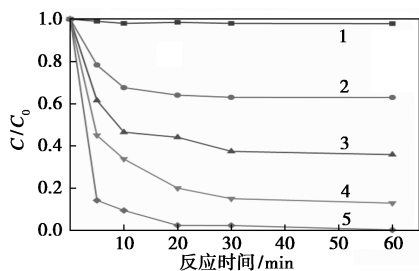
表 1 g-C₃N₄、NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 的结构参数

	BET 表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	参考 文献
g-C ₃ N ₄	35.700	8.711	0.16	[12]
NiO/Fe ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	48.924	22.427	0.27	本文

从表 1 中可以看出, NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 比表面积大于 g-C₃N₄。这是由于金属氧化物与 g-C₃N₄ 结合后团聚减少所致。g-C₃N₄ 与 NiO、Fe₃O₄ 复合后, 催化剂孔径增大、比表面积增大, 为 PDS 活化提供了更多的催化反应位点。

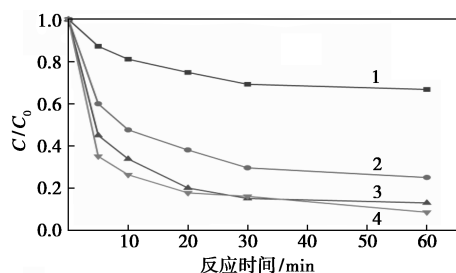
2.2 催化氧化实验优化

NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 质量浓度、PDS 浓度对 BaP 去除率的影响如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 随着 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 质量浓度增加, BaP 的降解率越高, 不添加材料时, 纯 PDS 几乎不反应; 材料投加质量浓度为 1.0 g/L 时, 反应 60 min 后 BaP 去除率约为 100%; 投加质量浓度为 0.5 g/L 时, BaP 去除率为 87.07%, 综合材料投加质量浓度和去除效果, 后续实验材料投加质量浓度选用 0.5 g/L。由图 5(b) 中可以看出, PDS 浓度为 0~2 mmol/L 时, BaP 去除率随氧化剂浓度增加而提高; 然而 PDS 浓度超过 2 mmol/L 时, BaP 几乎不变, 原因是氧化剂过量, 反应效率受催化剂浓度限制。



1—None; 2—0.1 g/L; 3—0.3 g/L; 4—0.5 g/L; 5—1.0 g/L

(a) NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 质量浓度的影响



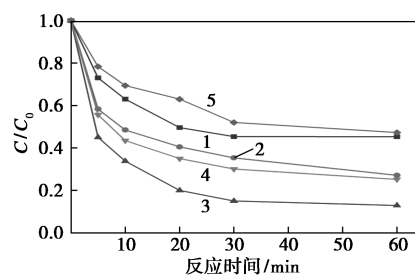
1—None; 2—1 mmol/L; 3—2 mmol/L; 4—4 mmol/L

(b) PDS 浓度的影响

图 5 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 质量浓度、PDS 浓度对 BaP 去除率的影响

pH 对 BaP 氧化降解的影响如图 6 所示。

由图 6 中可以看出, 在 pH 为 3~7 之间时, 随着 pH 的升高反应速率和降解率提高; 而在 pH 在 7~11 之间时, 随着 pH 的升高反应速率和降解率降低, 因此该材料的合适环境在 pH 为 5~9 之间, 中性条



1—pH=3.0; 2—pH=5.0; 3—pH=7.0; 4—pH=9.0; 5—pH=11.0

图 6 pH 对 BaP 氧化降解的影响

件下最适宜。这与 Zhu 等^[17]的研究结果不同, 其发现在 5~10 范围内, 随着反应 pH 的增加, MnO₂/PDS 体系中苯酚的降解明显下降。这是由于随着溶液 pH 的增加, MnO₂ 表面带更多的负电荷, 从而抑制了 PDS 阴离子在 MnO₂ 表面的吸附。这也证明了 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 对 PDS 的活化方式并不是单纯的通过材料与氧化剂表面的吸附活化。

NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 活化 PDS 的可回收性如表 2 所示

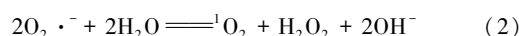
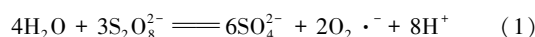
表 2 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 活化 PDS 的可回收性

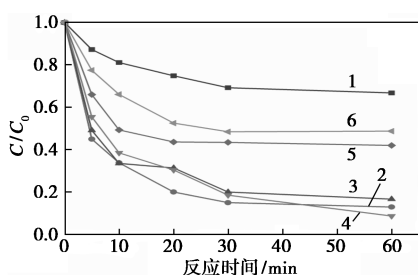
反应次数	1	2	3	4	5
BaP 去除率/%	87.07	82.07	81.00	72.46	67.78

由表 2 中可以看出, 在反应第 2、3 次时, 最终去除率仍能保持在 80% 以上; 反应到第 5 次时, 最终去除率为 67.78%, 证明材料可重复利用且能保持稳定的催化效率。

2.3 催化氧化机理

分别用乙醇(硫酸根自由基)、叔丁醇(羟基自由基)、糠醇(单线态氧)、苯醌(超氧根自由基)做自由基淬灭剂, 考察其对反应的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 乙醇、叔丁醇在 100:1 [n(淬灭剂):n(过硫酸钠)] 对反应没有影响。同浓度下糠醇对反应有明显的抑制, BaP 去除率由 87.07% 降低到 51.29%, 因糠醇与单线态氧的反应速率常数为 $1.2 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 可以初步判断反应为单线态氧起作用; 并且用苯醌也对反应有抑制, 抑制效果略小于糠醇, 因苯醌与超氧根自由基的反应速率常数为 $0.9 \sim 1 \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 也可以判断单线态氧的来源可能为超氧根自由基^[18]:



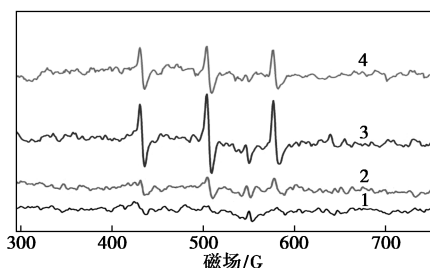


1—无氧化剂;2—无捕获剂;3—乙醇;4—叔丁醇;
5—苯醌;6—糠醇

图 7 不同自由基淬灭剂对反应的影响

然而,糠醇和苯醌对于反应的抑制并不完全,对比未加氧化剂时 BaP 的去除率为 33.21%,加入糠醇和苯醌后仍有 18.08%~24.79% BaP 被氧化。说明该催化氧化体系中,除了单线态氧直接参与反应之外还有其他的氧化途径参与。这是由于材料稳定的吸附构型和高效的电子输运促进了 PDS 分子的化学键合和 O-O 键的活化,表面活化的 PDS-材料络合物是与 BaP 反应的主要活性组分。这与 Liu 等^[19]的研究有相似之处,其用不同形貌 NiO 活化 PDS 氧化苯酚,结果表面活化的 PDS-NiO 复合物可高效去除苯酚,且非自由基 PDS-NiO 络合物会进一步影响富电子 C₆H₅O⁻ 与 PDS 相互作用的氧化还原过程。但整个反应过程中,单线态氧的反应途径起主要作用,这与文献中报道的并不相同。

为了更直观地验证反应过程中存在单线态氧且参与反应,采用 TEMPO 作为单线态氧的捕获剂。TEMPO 能与 ¹O₂ 特异性反应生成自旋加合物,从而被 EPR 检测到信号^[20]。单线态氧经 TEMPO 捕获的 EPR 图谱如图 8 所示。



1—TEMPO;2—PDS+TEMPO;3—PDS+NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄+
TEMPO;4—PDS+NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄+BaP+TEMPO

图 8 单线态氧经 TEMPO 捕获的 EPR 图谱

由图 8 中可以看出,单一 TEMPO 无信号产生;只加入 PDS 后有微弱的信号,这是由于 PDS 在水中的自活化导致;加入 PDS 和 NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 后 EPR 图谱产生了很强的信号,说明材料活化 PDS 产

生了大量的单线态氧;最后在材料催化活化 PDS 的基础上加入污染物 BaP,TEMPO-¹O₂ 信号大幅度下降,这是由于氧化 BaP 消耗大量的¹O₂。因此,NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 活化 PDS 生成了活性物质¹O₂,并直接参与氧化 BaP。

3 结论

(1) NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄ 是一种有效的 PDS 催化剂,对 BaP 有较强的去除效果;该磁性材料重复利用率好,在使用 2~3 次时氧化效率几乎不受影响,重复使用 5 次仍有 60% 以上的降解率。反应适合在中性条件下进行,在强酸强碱条件下氧化效果有所下降。

(2) 反应过程为非自由基反应,由猝灭反应、自由基捕获实验证明,该材料活化 PDS 产生大量的单线态氧(¹O₂),并参与氧化 BaP,这些单线态氧是由超氧根自由基转化而来;除了单线态氧参与氧化之外,PDS 分子通过化学键合和 OeO 键的活化与材料形成络合物,也能与 BaP 发生反应,但该途径由于氧化效率较低,在整个反应过程中占比较小。

(3) 与自由基反应不同,非自由基对富电子物质表现出很高的选择性,受环境因素影响较小且无毒性。因此,NiO/Fe₃O₄@g-C₃N₄-PDS 不仅可以氧化 BaP,也可以选择性氧化许多富电子污染物(酚类、PCBs 等),在土壤和地下水处理领域具有很大潜力。

参考文献

- [1] 纪华,屈波,夏立江,等.焦化厂多环芳烃污染场地的环境评价实证研究[J].城市环境与城市生态,2013,26(2):1-5.
- [2] 徐开泰,林匡飞,陆强,等.热活化过硫酸钠降解土壤体系中的菲[J].环境工程,2018,36(1):188-194.
- [3] Liu Guanhong, Li Chao, Brittney Ashley Stewart, et al. Enhanced thermal activation of peroxymonosulfate by activated carbon for efficient removal of perfluorooctanoic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125722.
- [4] Nfodzo P, Choi H. Triclosan, Decomposition by sulfate radicals: Effects of oxidant and metal doses[J]. Chem Eng J, 2011, 174: 629-634.
- [5] Fang Guodong, Wu Wenhui, Liu Cun, et al. Activation of persulfate with vanadium species for PCBs degradation: A mechanistic study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 1-11.
- [6] 章晋门,卢钧,刘晓琛,等.过硫酸盐氧化处理含萘磺酸废水[J].环境科学,2020,41(9):4133-4140.
- [7] Bai Xinxin, Wang Yan, Zheng Xin, et al. Remediation of phenan-

- threne contaminated soil by coupling soil washing T with Tween 80, oxidation using the UV/S₂O₈²⁻ process and recycling of the surfactant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1014-1023.
- [8] Wang C, Kang J, Liang P, *et al.* Ferric carbide nanocrystals encapsulated in nitrogen doped carbon nanotubes as an outstanding environmental catalyst [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 170-179.
- [9] Wang Zenan, Sun Tiantai, Luo Tian, *et al.* Selective removal of phenanthrene for the recovery of sodium dodecyl T sulfate by UV-C and UV-C/PDS processes: Performance, mechanism and soil washing recycling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123-141.
- [10] Wang Y, Le Roux J, Zhang T, *et al.* Formation of brominated disinfection byproducts from natural organic matter isolates and model compounds in a sulfate radical-based oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24): 14534-14542.
- [11] Lu J, Wu J, Ji Y, *et al.* Transformation of bromide in thermo activated persulfate oxidation processes [J]. *Water Research*, 2015, 78: 1-8.
- [12] Wang Jing, Yue Min, Han Yuze, *et al.* Highly-efficient degradation of triclosan attributed to peroxymonosulfate T activation by heterogeneous catalyst g-C₃N₄/MnFe₂O₄ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123554.
- [13] Guo Furong, Lu Jiahua, Liu Qing, *et al.* Degradation of Acid Orange 7 by peroxymonosulfate activated with the recyclable nanocomposites of g-C₃N₄ modified magnetic carbon [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 297-307.
- [14] Dua Jiangkun, Bao Jianguo, Liu Ying, *et al.* Facile preparation of porous Mn/Fe₃O₄ cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 119-193.
- [15] Shafaq Sahar, Akif Zeb, Yanan Liu, *et al.* Enhanced Fenton, photo-Fenton and peroxidase-like activity and stability over Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38: 2110-2119.
- [16] Mark C Biesinger, Brad P Payne, Leo W M Lau, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems [J]. *Surf Interface Anal*, 2009, 41: 324-332.
- [17] Zhu Shishu, Li Xiaojie, Kang Jian, *et al.* Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 307-315.
- [18] Fang G D, Dionysiou D D, Al-Abed S R, *et al.* Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs [J]. *Appl Catal, B*, 2013, 129: 325-332.
- [19] Liu Lindong, Wang Ying, Liu Qian, *et al.* Activating peroxydisulfate by morphology-dependent NiO catalysts: T Structural origin of different catalytic properties [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117806.
- [20] 王芙蓉. 基于非自由基途径的氮掺杂生物炭活化过硫酸盐去除四环素的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2019. ■
- (上接第 131 页)
- [6] Sergi Garcia-Segura, Garrido J A, Rodriguez R M, *et al.* Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2067-2076.
- [7] Ma Dachao, Zhang Guangyi, Chinnathan Areprasert, *et al.* Characterization of NO emission in combustion of hydrothermally treated antibiotic mycelial residue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284(1): 708-715.
- [8] 史雅慧. 超声空化降解水中头孢克圪的研究 [J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(10): 157-158.
- [9] 王荣春, 卢卫红, 马莺. 亚临界水的特性及其技术应用 [J]. *食品工业科技*, 2013, 34(8): 373-377.
- [10] 蔡辰, 杨婉, 杨东海, 等. 水热处理高含固污泥的无害化效能和资源属性影响 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(10): 3719-3725.
- [11] Butler Michelle N, Weber Walter J. Accelerated transformation and deactivation of erythromycin in superheated water. 1. Temperature effects, transformation rates, and the impacts of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2294-2300.
- [12] Mai Pham, Lance Schideman, Brajendra K Sharma, *et al.* Effects of hydrothermal liquefaction on the fate of bioactive contaminants in manure and algal feedstocks [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149(12): 126-135.
- [13] Wang Mengmeng, Zhang Bo, Wang Jing, *et al.* Degradation of lincomycin in aqueous solution with hydrothermal treatment: Kinetics, pathway, and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343(3): 138-145.
- [14] 孙晓红, 汪群慧, 孟令辉, 等. 超(亚)临界水氧化法在固体废物资源化中的应用 [J]. *现代化工*, 2003, (5): 48-51.
- [15] 张晓林, 邹道安, 池涌. 十氯联苯的超(亚)临界水降解特性 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2099-2106.
- [16] 曹宁芳, 刘鹏鸣. 高效液相色谱法测定氯霉素注射液的含量 [J]. *西北药学杂志*, 2007, (4): 167-168.
- [17] 罗国兵. 离子色谱法测定污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ [J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47(6): 741-742, 744.
- [18] 刘倩. 连续流动分析法同时测定污水中总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮 [J]. *工业水处理*, 2009, 29(8): 72-74.
- [19] 王宇峰, 李晓东, 金剑, 等. 水热法降解医疗废物焚烧飞灰中二噁英的研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(26): 56-61.
- [20] 李峥. 废弃电容器油中多氯联苯的亚临界水还原脱氯 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(8): 170-174.
- [21] 韦朝海, 晏波, 胡成生. PCBs 的超(亚)临界水催化氧化及还原裂解 [J]. *化学进展*, 2007, (9): 1275-1281. ■