

HCO₃⁻ 活化过硫酸钠降解苯胺的研究

覃鼎浩¹, 金瑞豪², 金星龙^{1*}

(1. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384;

2. 浙江省温州市工业科学研究院, 浙江 温州 325028)

摘要:以苯胺为目标污染物, 研究 HCO₃⁻ 活化过硫酸钠(PDS)对苯胺的降解效果及机制, 分别考察了 HCO₃⁻、PDS、苯胺质量浓度和初始 pH 对 HCO₃⁻/PDS 体系降解苯胺的影响。结果表明, HCO₃⁻ 可显著活化 PDS 降解苯胺, 当 HCO₃⁻ 与 PDS 的投加摩尔比为 5:1、初始 pH 为 8.3 时, 10 mg/L 苯胺 240 min 降解率为 94.8%。过量 HCO₃⁻ 会与苯胺竞争活性氧(ROS), 从而抑制苯胺降解; 增加 PDS 浓度可进一步提高苯胺降解速率; 20~100 mg/L 苯胺降解率均大于 87%; 在 pH 3.0~11.0 范围内苯胺降解率在 90.0% 以上。自由基捕获和 GC-MS 分析结果表明苯胺降解机制为: 在 HCO₄⁻ 和 ¹O₂ 作用下, 苯胺被转化为对二苯酚和对苯醌, 最终被矿化为 CO₂ 和 H₂O。

关键词:过硫酸钠; HCO₃⁻; 高级氧化技术; 苯胺; 降解机理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.021

Degradation of aniline by HCO₃⁻ activated sodium persulfate

QIN Ding-hao¹, JIN Rui-hao², JIN Xing-long^{1*}

(1. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology,

Tianjin 300384, China; 2. Wenzhou Institute of Industry & Science, Wenzhou 325028, China)

Abstract: With aniline as target pollutant, the degradation effect and mechanism of aniline by HCO₃⁻ activated sodium persulfate (PDS) are studied. The effects of HCO₃⁻, PDS, aniline concentration and initial pH on the degradation of aniline by HCO₃⁻/PDS system are investigated. Results show that HCO₃⁻ can significantly activate PDS to degrade aniline. The degradation rate of 10 mg·L⁻¹ aniline can reach 94.8% in 240 min when the molar ratio of HCO₃⁻ to PDS is 5:1 and the initial pH is 8.3. Excessive HCO₃⁻ will compete with aniline for reactive oxygen species (ROS), thereby inhibiting aniline to degrade. Increasing the concentration of PDS can further improve the degradation rate of aniline. The degradation rates of 20~100 mg·L⁻¹ aniline exceed 87%. The degradation rate of aniline is above 90.0% in the pH range of 3.0~11.0. The results from free radical capture and GC-MS show that the degradation mechanism of aniline is as follows: under the action of HCO₄⁻ and ¹O₂, aniline is converted to p-diphenol and p-benzoquinone, and ultimately mineralized to CO₂ and H₂O.

Key words: sodium persulfate; HCO₃⁻; advanced oxidation process; aniline; degradation mechanism

苯胺广泛用于制造各种有机化合物中间体, 如着色剂、农用化学品、药剂和合成树脂^[1], 在其生产加工过程中会产生大量苯胺废水。苯胺^[2]是一种剧毒物质, 具有高毒性、持久性和低生物降解性等特点, 含苯胺废水未经处理或处理不当直接排放会严重破坏生态环境, 影响生物食物链, 对人体健康构成较大威胁。因此, 研究开发一种绿色环保、环境友好型的苯胺废水处理方法具有一定的现实意义。

近年来, 过硫酸盐高级氧化技术处理难降解有机物受到广泛关注, 该技术通过活化过硫酸盐使其过氧键分裂产生自由基, 通过自由基与有机污染物之间的加成、取代、电子转移等反应使污染物分解成

小分子物质甚至直接矿化, 从而降解污染物^[3]。过硫酸盐活化方法有热活化、紫外活化、超声活化、金属离子及其氧化物活化和活性炭活化等^[4]。然而以上活化方法都具有一定局限性。能量激发需要外界持续提供能量; 过渡金属活化成本过高, 同时可能造成二次污染。在过硫酸盐高级氧化技术中, 水中常见无机阴离子被视作自由基清除剂, 抑制自由基与污染物反应, 阻碍过硫酸盐高级氧化技术的广泛应用^[5-7]。然而, 一些研究结果表明无机阴离子可以直接活化过氧化物降解污染物。吴梅等^[8]利用氯离子活化过一硫酸盐降解磺胺甲恶唑, 60 min 内 50 nmol/L 磺胺甲恶唑降解率可达 100%; Lou 等^[9]

收稿日期: 2021-03-11; 修回日期: 2022-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(51878449)

作者简介: 覃鼎浩(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为过硫酸盐高级氧化技术, 1447515717@qq.com; 金星龙(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境污染分析与控制及环境安全评价, 通讯联系人, xljin7911@126.com。

的研究表明,磷酸盐可以有效活化过一硫酸盐降解酸橙 7、罗丹明 B 和 2,4,6-三氯酚;Li 等^[10] 研究证实碳酸盐可以活化过氧化氢使 0.2 mmol/L 酸橙 7 的 6 h 降解率达到 94.3%。

目前利用碳酸氢根 (HCO_3^-) 活化过硫酸盐 (PDS) 处理废水中苯胺的研究鲜有报道。笔者采用 HCO_3^- 活化 PDS 降解苯胺模拟废水,考察 HCO_3^- 、PDS、苯胺质量浓度及初始 pH 对苯胺降解的影响,并通过自由基捕获实验和气相色谱质谱 (GC-MS) 探究苯胺降解的可能途径。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

苯胺、过硫酸钠、碳酸氢钠、硫酸、氢氧化钠、乙醇、叔丁醇、抗坏血酸等试剂均为分析纯,无需进一步纯化;甲醇、二氯甲烷为色谱纯;降解实验用水为去离子水;高效液相色谱用水为 Milli-Q 制备超纯水。

AUY220 电子天平,日本岛津生产;ZWY-240 恒温培养振荡器,上海智城生产;FE20 pH 计, Mettler 生产;LC-20A 高效液相色谱仪,日本岛津生产;GCMS-QP2010 SE 气相色谱质谱联用仪,日本岛津生产;Milli-Q 超纯水仪,美国密理博生产。

1.2 实验方法

1.2.1 苯胺降解实验

移取定量苯胺至 100 mL 容量瓶,加水定容。称取定量碳酸氢钠和过硫酸钠加入 250 mL 锥形瓶中,将完成定容的苯胺溶液转移至锥形瓶,放入恒温培养振荡器中,启动降解实验。在研究溶液初始 pH 影响时,用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L H_2SO_4 调节所需溶液初始 pH。恒温培养振荡器设定温度为 25℃、转速为 180 r/min。在设定时间间隔取反应液,反应液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,取 0.5 mL 过滤后的反应液,转移至含有 1 mL 淬灭溶剂 [$V(\text{甲醇}):V(\text{水})=2:3$] 的样品瓶中。

将样品放入 LC-20A 中进行检测,采用直接进样方式测定苯胺质量浓度。色谱条件为:反相 C-18 柱 (250 mm \times 4.6 mm),流动相为甲醇水溶液 [$V(\text{甲醇}):V(\text{水})=3:2$],流速为 1.0 mL/min,柱温为 25℃,检测波长为 254 nm,进样体积为 10 μL 。

1.2.2 苯胺降解中间产物检测

苯胺降解中间产物检测前处理:取 10 mL 反应溶液,用 10 mL 二氯甲烷分 3 次萃取后合并有机相,氮吹蒸发至近干。再加入 1 mL 二氯甲烷复溶,过 0.22 μm 有机滤膜注入样品瓶。

将样品放入 GCMS-QP2010 SE 中进行检测,进样方式为分流进样,分流比为 10:1,进样体积为 1 μL 。色谱条件:弱极性色谱柱 (0.25 μm , 30 m \times 0.25 mm);初始温度为 40℃,以 20℃/min 升温至 100℃,保持 2 min;以 8℃/min 升温至 250℃,保持 3 min;以 15℃/min 升温至 300℃,保持 4 min。质谱条件:离子源温度为 250℃,接口温度为 250℃,质子扫描范围为 50~500 amu。

1.3 数据处理

通过一级动力学模型计算苯胺降解一级动力学反应常数 k_{obs} :

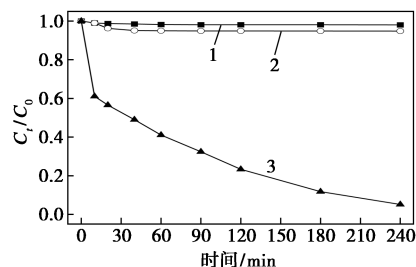
$$\ln(C_t/C_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

式中: t 为反应时间; C_t 为 t 时刻苯胺质量浓度; C_0 为初始时刻苯胺质量浓度; k_{obs} 为一级动力学反应常数。

2 结果与讨论

2.1 对照实验

在不同条件下对 10 mg/L 苯胺溶液进行降解实验,结果如图 1 所示。由图 1 可知,仅将 NaHCO_3 加入苯胺溶液中,苯胺几乎没有降解;单独加入 PDS,苯胺降解缓慢,240 min 仅降解 5.2%;而在 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系中苯胺的降解效果显著增强,240 min 降解率高达 94.8%。该结果与大多数过硫酸盐高级氧化技术的研究结果不一致。研究表明^[11-13], HCO_3^- 通常充当自由基清除剂,阻碍了目标污染物降解。而在本研究中, HCO_3^- 并没有起到自由基清除剂的作用,反而通过活化 PDS 产生活性氧 (ROS) 提高了苯胺降解率。因此选择 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系进行深入研究。



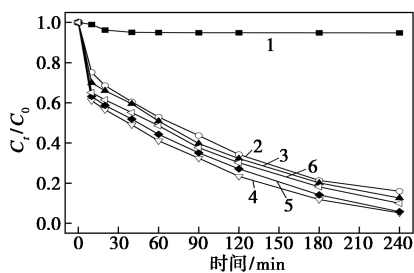
1—50 mol/L NaHCO_3 ; 2—10 mol/L PDS;
3—10 mol/L PDS+50 mol/L NaHCO_3

图 1 不同条件下苯胺的降解

2.2 HCO_3^- 浓度对苯胺降解的影响

HCO_3^- 浓度对苯胺降解的影响如图 2 所示,其速率常数如表 1 所示。由图 2 和表 1 中可以看出,保持 PDS 浓度为 10 mmol/L、苯胺质量浓度为

10 mg/L, 当 HCO_3^- 浓度由 0 mmol/L 增加到 50 mmol/L 时, 苯胺降解率由 5.2% 增加至 94.8%, 苯胺的一级动力学常数 k_{obs} 从 0.0008 min^{-1} 迅速增加到 0.0110 min^{-1} 。当 HCO_3^- 浓度进一步增加至 70 mmol/L 和 100 mmol/L 时, 苯胺降解率分别为 94.2% 和 90.1%, k_{obs} 分别为 0.0105 min^{-1} 和 0.0086 min^{-1} , 降解率和 k_{obs} 略有降低。该结果表明, HCO_3^- 浓度过高对活化 PDS 降解苯胺会产生轻微抑制作用。原因可能为: HCO_3^- 浓度小于 50 mmol/L 时, 由于溶液中 HCO_3^- 浓度较低, HCO_3^- 与 PDS 接触概率较小, ROS 生成总量较少, 仅有部分苯胺降解。随着 HCO_3^- 浓度增加, HCO_3^- 与 PDS 接触概率增大, 进而 ROS 生成量增加, 更多苯胺被降解。但是较高浓度 HCO_3^- 也可抑制苯胺降解, 因为 HCO_3^- 可以与苯胺竞争 ROS, 从而导致苯胺降解率降低。该结果与 Li 等^[10] 的研究结论基本一致。因此在后续实验中, 选择 HCO_3^- 浓度为 50 mmol/L。



1—0 mol/L; 2—10 mol/L; 3—30 mol/L; 4—50 mol/L; 5—70 mol/L; 6—100 mol/L

图 2 HCO_3^- 浓度对苯胺降解的影响

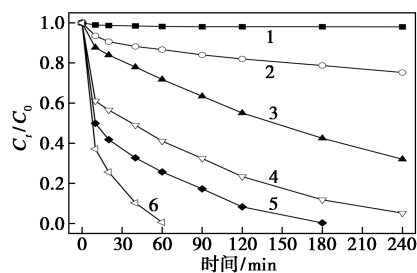
表 1 HCO_3^- 浓度对速率常数的影响

序号	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	序号	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
1	0.0008	0.64	4	0.0110	0.98
2	0.0073	0.98	5	0.0105	0.97
3	0.0079	0.98	6	0.0086	0.98

2.3 PDS 浓度对苯胺降解的影响

PDS 浓度对苯胺降解的影响如图 3、表 2 所示。由图 3、表 2 中可以看出, 保持 HCO_3^- 浓度为 50 mmol/L、苯胺质量浓度为 10 mg/L, 单独投加 HCO_3^- 对苯胺的降解几乎没有效果。随着 PDS 浓度增加, 苯胺降解率也随之升高。PDS 浓度从 1 mmol/L 增加至 10 mmol/L 过程中, 苯胺降解率从 24.7% 增至 94.8%, 相应的 k_{obs} 从 0.0010 min^{-1} 增至 0.0110 min^{-1} , 提高了 11 倍, 苯胺降解效率显著提升; 当 PDS 浓度增加至 20 mmol/L 和 50 mmol/L 时, 180 min 和 60 min 内苯胺被完全降解, 相应 k_{obs} 分别

为 0.0175 min^{-1} 和 0.0540 min^{-1} , 苯胺降解效果进一步增强。该结果表明, 其他变量一定时, 苯胺降解率一定程度上与 PDS 浓度呈正相关。这是因为 PDS 是该体系产生 ROS 的唯一来源, 增加 PDS 初始浓度, 导致更多 ROS 生成, 进而加快了苯胺降解。Nie 等^[14] 的研究也证实了该结论, 通过增加 PDS 的初始浓度可以显著提高污染物的去除率。综合考虑 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 对苯胺降解效果、PDS 使用成本和体系生成的 SO_4^{2-} 对水环境的影响, 后续实验中选择 PDS 浓度为 10 mmol/L。



1—0 mol/L; 2—1 mol/L; 3—5 mol/L; 4—10 mol/L; 5—20 mol/L; 6—50 mol/L

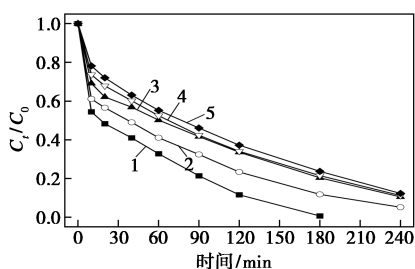
图 3 PDS 浓度对苯胺降解的影响

表 2 PDS 浓度对速率常数的影响

序号	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	序号	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
1	0.0002	0.33	4	0.0110	0.98
2	0.0010	0.88	5	0.0175	0.93
3	0.0045	0.99	6	0.0540	0.94

2.4 苯胺质量浓度对苯胺降解的影响

为进一步探求 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系对苯胺的降解效率, 考察了不同质量浓度的苯胺降解率, 结果如图 4、表 3 所示。苯胺质量浓度为 5 mg/L 时, 在 180 min 内被完全降解, 对应 k_{obs} 为 0.0239 min^{-1} ; 苯胺质量浓度为 20、50 mg/L 和 100 mg/L 时, 在反应初始阶段, 苯胺降解较慢, 但最终降解率分别为 89.5%、88.6% 和 87.4%, 其相对应 k_{obs} 分别为 0.0083 min^{-1} 、 0.0082 min^{-1} 和 0.0079 min^{-1} , 与苯胺质量浓度为 10 mg/L 时的降解率和 k_{obs} 相比无明显变化。其原因为: 生成高反应活性的 ROS 需要一定反应时间, 在反应初始阶段体系中 ROS 较少, 无法迅速将高浓度苯胺降解。然而随着反应时间增加, 体系中生成的 ROS 增多, 大量苯胺被进一步降解, 与低浓度苯胺降解效果相比, 高浓度苯胺降解效果无明显差异。该结果表明, $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系对高浓度苯胺也具有高降解率和反应速率。



1—5 mg/L; 2—10 mg/L; 3—20 mg/L; 4—50 mg/L; 5—100 mg/L

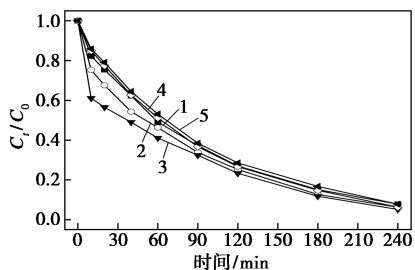
图4 苯胺质量浓度对苯胺降解的影响

表3 苯胺质量浓度对速率常数的影响

序号	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	序号	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
1	0.0153	0.94	4	0.0082	0.98
2	0.0110	0.98	5	0.0079	0.99
3	0.0083	0.97			

2.5 溶液 pH 对苯胺降解的影响

保持 HCO_3^- 浓度为 50 mmol/L、PDS 浓度为 10 mmol/L、苯胺质量浓度为 10 mg/L, 考察溶液不同 pH 对苯胺降解的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当 pH 从 3.0 增加到 11.0 不会导致苯胺最终降解率发生明显变化, 240 min 降解率均在 90.0% 以上。在反应时间为 20 min 时, 各 pH 条件下的降解率分别为 25.6%、33.4%、44.5%、23.1% 和 21.7%, 溶液 pH=8.3 (未调节) 时苯胺的降解效果最好, 酸性和碱性条件都会延迟苯胺降解。其原因为: 酸性和碱性条件下, 反应初始阶段溶液中 H^+ 或 OH^- 与 HCO_3^- 反应, 降低了体系中 HCO_3^- 浓度, 导致生成 ROS 减少; 酸性和碱性条件下溶液中 H^+ 和 OH^- 会与目标污染物竞争体系生成 ROS, 进而延缓污染物降解速率; HCO_3^- 溶液具有优异缓冲性能, 随着反应进行, 酸性和碱性条件下的 H^+ 和 OH^- 与 HCO_3^- 反应而减少, 使苯胺最终降解率并没有显著变化。Hu 等^[15] 研究也表明污染物降解率受溶液 pH 影响较小。以上结果可知 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系具有较宽 pH 适用范围。

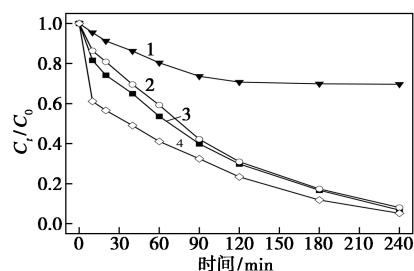


1—pH=3.0; 2—pH=5.0; 3—pH=8.3; 4—pH=9.0; 5—pH=11.0

图5 溶液 pH 对苯胺降解的影响

2.6 自由基捕获

前期研究表明, 硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和/或羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是过硫酸盐高级氧化技术中降解污染物的主要 ROS^[3]。抗坏血酸是一种很好的抗氧化剂, 能清除所有自由基; 乙醇可以有效清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$; 叔丁醇为 $\cdot\text{OH}$ 选择性清除剂^[14]。通过自由基捕获实验, 可以确定在苯胺降解过程中 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系生成的主要 ROS。不同自由基清除剂对苯胺降解的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 与对照组相比, 向体系中添加 100 mmol/L 叔丁醇或 100 mmol/L 乙醇后, 没有观察到对苯胺降解的明显抑制作用。表明该体系中对苯胺降解起主要作用的既不是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也不是 $\cdot\text{OH}$ 。加入 10 mmol/L 抗坏血酸后, 苯胺降解被明显抑制, 表明体系中存在其他新型 ROS。Jiang 等^[16] 在探究 HCO_3^- 活化 PDS 降解对乙酰氨基酚发现, 该体系主要 ROS 为过一氧碳酸氢根 (HCO_4^-) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$)。Jin 等^[17] 的研究表明, $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系可以氧化降解水中天然有机物, 起主导作用的 ROS 为 HCO_4^- 。



1—抗坏血酸; 2—乙醇; 3—叔丁醇; 4—对照

图6 不同自由基清除剂对苯胺降解的影响

2.7 苯胺降解路径

为推测苯胺在 $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系中的降解途径, 采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对苯胺降解中间产物进行鉴定。检测出的中间产物包括对二苯酚 (D)、对苯醌 (G), 括号中的物质为推测产物, 未检出。通过 D、G 中间产物及 Chen 等^[18] 的研究结果, 推测苯胺降解路径如图 7 所示。 HCO_4^- 通过单电子

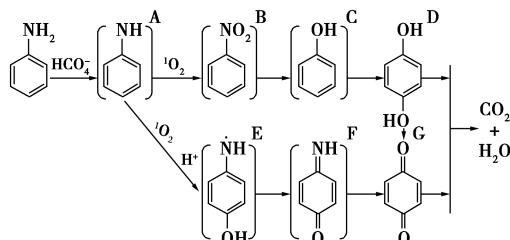


图7 苯胺降解路径

氧化作用,夺走苯胺分子氨基上的一个氢原子,生成中间产物 A,A 在 $^1\text{O}_2$ 作用下进而生成硝基苯(B),最终生成对二苯酚(D);A 在 $^1\text{O}_2$ 和 H^+ 共同作用下进而生成产物 E,E 进一步生成对苯醌(G)。D、G 在 ROS 作用下最终矿化为 CO_2 和 H_2O 。

3 结论

(1) HCO_3^- 可显著活化 PDS 降解苯胺。当 HCO_3^- 与 PDS 摩尔比为 5:1、pH 为 8.3 时,10 mg/L 苯胺 240 min 降解率高达 94.8%。过量 HCO_3^- 会与苯胺竞争 ROS,抑制苯胺降解;增加 PDS 浓度可进一步提高苯胺降解效率。

(2) $\text{HCO}_3^-/\text{PDS}$ 体系降解苯胺具有较宽适用范围。20~100 mg/L 苯胺降解率均大于 87%;pH 3.0~11.0 范围内苯胺降解率在 90.0% 以上。

(3) 自由基捕获和 GC-MS 结果表明苯胺降解机制为:在 HCO_4^- 和 $^1\text{O}_2$ 作用下,苯胺被转化为对二苯酚和对苯醌,最终被矿化为 CO_2 和 H_2O 。

参考文献

- [1] Nie C, Ao Z, Duan X, *et al.* Degradation of aniline by electrochemical activation of peroxydisulfate at MWCNT cathode: The proofed concept of nonradical oxidation process [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 432-438.
- [2] Zhang Y Q, Xie X F, Huang W L, *et al.* Degradation of aniline by Fe^{2+} -activated persulfate oxidation at ambient temperature [J]. *Journal of Central South University*, 2013, 20(4): 1010-1014.
- [3] Lee J, Von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [4] 赵文莉,王广智,弋凡,等.过硫酸盐活化技术的研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 53-56.
- [5] Lyu J, Ge M, Hu Z, *et al.* One-pot synthesis of magnetic $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite to activate persulfate for levofloxacin removal: Investigation of efficiency, mechanism and degradation route [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124456.
- [6] Yang S, Che D. Degradation of aquatic sulfadiazine by $\text{Fe}^0/\text{persulfate}$: Kinetics, mechanisms, and degradation pathway [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(67): 42233-42241.
- [7] Zhou H, Lai L, Wan Y, *et al.* Molybdenum disulfide (MoS_2): A versatile activator of both peroxymonosulfate and persulfate for the degradation of carbamazepine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123264.
- [8] 吴梅,徐劼,吴玮,等.新型 Cl^- 活化过一硫酸盐法降解磺胺甲恶唑研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(10): 64-68.
- [9] Lou X, Wu L, Guo Y, *et al.* Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 582-585.
- [10] Li Y, Li L, Chen Z X, *et al.* Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 372-378.
- [11] Peng J L, Lu X H, Jiang X, *et al.* Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 740-752.
- [12] Wang Q, Lu X H, Cao Y, *et al.* Degradation of Bisphenol S by heat activated persulfate: Kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 236-245.
- [13] Chen T S, Ma J S, Zhang Q X, *et al.* Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 878-890.
- [14] Nie M, Zhang W, Yan C, *et al.* Enhanced removal of organic contaminants in water by the combination of peroxymonosulfate and carbonate [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 647: 734-743.
- [15] Hu L, Zhang G, Wang Q, *et al.* Effect of microwave heating on persulfate activation for rapid degradation and mineralization of p-nitrophenol [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11662-11671.
- [16] Jiang M, Lu J, Ji Y, *et al.* Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen [J]. *Water Research*, 2017, 116: 324-331.
- [17] Jing K, Kong D, Lu J. Change of disinfection byproducts formation potential of natural organic matter after exposure to persulfate and bicarbonate [J]. *Water Research*, 2020, 182: 115970.
- [18] Chen W S, Shi Y C. Mineralization of aniline in aqueous solution by sono-activated peroxydisulfate enhanced with PbO semiconductor [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124686. ■
- [15] 韩柏林.核壳 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ 催化剂制备、改性及其甲烷干重整反应性能研究[D].镇江:江苏大学,2020.
- [16] Han Kaihang, Yu Weishu, Xu Leilei, *et al.* Reducing carbon deposition and enhancing reaction stability by ceria for methane dry reforming over $\text{Ni}@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2$ catalyst [J]. *Fuel*, 2021, 291: 120182.
- [17] Ziyian Lim, Junling Tu, Yongjun Xu, *et al.* Enhanced porosity of $\text{Ni}@$ Hollow meso- SiO_2 catalyst for CO_2 reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 11(46): 7866-7877.
- [18] Sonali Das, Ashok Jangam, Shanmukapriya Jayaprakash, *et al.* Role of lattice oxygen in methane activation on Ni -phyllosilicate@ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ core-shell catalyst for methane dry reforming: Zr doping effect, mechanism, and kinetic study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 290: 119998.
- [19] Niu Juntian, Ran Jingyu, Chen De. Understanding the mechanism of CO_2 reforming of methane to syngas on $\text{Ni}@\text{Pt}$ surface compared with $\text{Ni}(111)$ and $\text{Pt}(111)$ [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145840.
- [20] Dou Jian, Zhang Riguang, Hao Xiaobin, *et al.* Sandwiched $\text{SiO}_2@\text{Ni}@\text{ZrO}_2$ as a coke resistant nanocatalyst for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 612-623.
- [21] Zhao Yu, Li Hui, Li Hexing. $\text{NiCo}@\text{SiO}_2$ core-shell catalyst with high activity and long lifetime for CO_2 conversion through DRM reaction [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 101-108. ■

(上接第 103 页)