

碳材料活化过硫酸盐降解有机污染物的研究进展

汤宽厚¹, 李欣², 李莉², 朱晓童², 杨爽爽², 张升晓²

(1. 烟台市环境监控中心, 山东 烟台 264003; 2. 鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039)

摘要: 碳材料具有独特的纳米结构、优异的导电性、化学稳定性和吸附性能, 使其在催化领域具有广泛的应用前景, 有望成为新一代的绿色催化剂。近年来, 基于过硫酸盐的高级氧化技术(PS-AOPs)去除水中有机污染物受到广泛关注。新兴的含碳材料, 包括原始碳材料及其衍生物、杂原子掺杂碳材料和含金属颗粒的碳材料, 被证明能有效地活化过硫酸盐(过一硫酸盐和过二硫酸盐)生成自由基或非自由基活性物种来降解污染物。本文对碳质材料及其复合材料作为非均相催化剂活化过硫酸盐的理论进行了总结, 同时还综述了这些含碳材料在活化过硫酸盐修复地下水污染和处理废水方面的应用, 并提出了应用面临的挑战。

关键词: 高级氧化工艺; 过一硫酸盐; 过二硫酸盐; 碳材料; 催化活化

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2021)04-0348-06

目前, 一些新型污染物(如药物、内分泌干扰物和其他难降解有机物)对环境造成的污染引起人们的广泛关注^[1]。基于过硫酸盐(PS)的高级氧化技术近年来发展迅速。过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)分子中的O-O键易活化, 产生具有孤对电子的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有比PS更高的氧化还原电位($E^\theta = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$), 能通过电子转移实现有机污染物的氧化降解^[2]。近年来, 基于PS的高级氧化技术因其氧化能力强、反应速度快、对废水中污染物的适用性广而受到国内外研究人员的广泛关注。

常见的活化PS的方式包括物理活化、碱活化、过渡金属活化、碳材料活化等^[1]。光或热的物理活化方法虽然具有高效, 不易产生二次反应等特点, 但因能耗高、反应条件苛刻, 阻碍了其大规模应用。均相过渡金属催化剂高度依赖于溶液的pH, 并存在金属渗漏的风险, 易造成二次污染^[3]。作为一种新型的非均相PS催化剂, 碳材料具有无金属、利用率高、耐酸碱、超高的孔容和较大的比表面积等特点, 使其具有很强的应用潜力。因此, 碳材料的合成和改性备受关注。近年来, 掺杂杂原子和金属纳米颗粒的碳材料已广泛

应用于活化PS降解有机污染物^[4]。

本文对活化PS氧化降解有机污染物的各种碳材料进行了研究。根据碳材料的组成和结构, 将其分为原始碳材料及其衍生物、杂原子掺杂碳材料和含过渡金属的碳材料三大类。同时也系统地阐述了近5年来国内外不同碳材料活化PS在环境污染物治理中的理论和应用, 为新型碳材料在催化氧化和环境修复领域的进一步应用提供理论指导。

1 用于PS盐活化的碳材料

1.1 碳材料及其衍生物

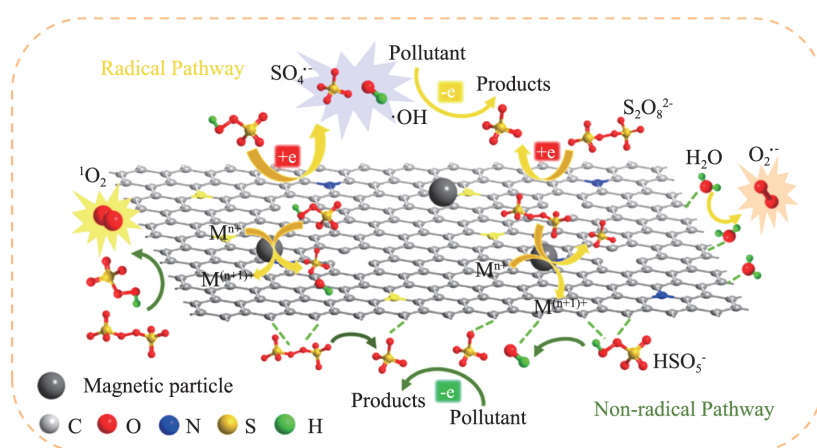
碳材料以多种形式存在, 如活性炭、生物质炭、碳纳米管、石墨烯等。由于碳结构不同, 这些材料催化活化过硫酸盐性能不同。 sp^2/sp^3 杂化碳产生的缺陷以及材料表面的含氧基团是这些材料能活化过硫酸盐的原因。因此, 碳质材料激活PMS/PDS时, 自由基和非自由基途径可能共存, 其反应机理如图1所示。

收稿日期: 2021-03-27; 修回日期: 2021-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(21207059)

第一作者简介: 汤宽厚(1968—), 男, 山东烟台人, 高级工程师, 研究方向为环境监测与监控。E-mail: sdtkh@163.com

通信作者简介: 张升晓(1977—), 男, 山东临沂人, 副教授, 研究方向为环境化学。E-mail: beijingzxsx@163.com



注: 灰色、绿色、红色、蓝色和黄色分别代表碳、氢、氧、氮和硫原子^[4]

图1 碳质材料上 PMS 和 PDS 活化的可能机理

Fig.1 The possible mechanism of PMS and PDS activation on carbonaceous-based materials

2.1.1 石墨烯

石墨烯具有良好的化学稳定性和吸附能力。在以往的研究中,纳米石墨烯和石墨烯衍生物(如氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO))被用于活化过硫酸盐氧化降解目标污染物,石墨烯的催化性能远远低于GO和rGO。石墨烯的还原可以改变其表面含氧官能团的数量和分布,从而影响其催化活性和吸附能力。研究发现,石墨烯的吸附能力普遍随着还原度的增加而增强,引入给电子基团有利于还原石墨烯的活化过程^[5]。Duan等^[6]发现,rGO-900/PMS在150 min内将苯酚氧化降解完全,随着rGO合成温度的升高,去除了过量的氧基,活化PMS效率提高。

2.1.2 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)与石墨烯类似,以 sp^2 杂化为主,但其催化性能远优于石墨烯。单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)均能活化过硫酸盐氧化降解有机污染物(特别是酚类化合物),但难以氧化降解硝基苯和苯甲酸等具有吸电子基团的有机物^[7]。此外,CNTs的催化活性与其种类有关。例如,SWCNTs对苯酚的降解反应活性高于MWCNTs,这是由于CNTs的比表面积不同^[8]。同时,过硫酸盐的种类也对降解效率有影响。PDS/CNTs体系对酚类化合物的降解性能优于PMS/CNTs体系,而PMS/CNTs体系对富含电子难降解化合物的降解性能优于PDS/CNTs体系。这是由于PMS和PDS的分子结构不同,PMS/CNTs体系与PDS/CNTs体系产生活性物质

不同^[9]导致的。因此,选择性是CNTs活化过硫酸盐氧化降解有机污染物的一个重要特征。

2.1.3 活性炭

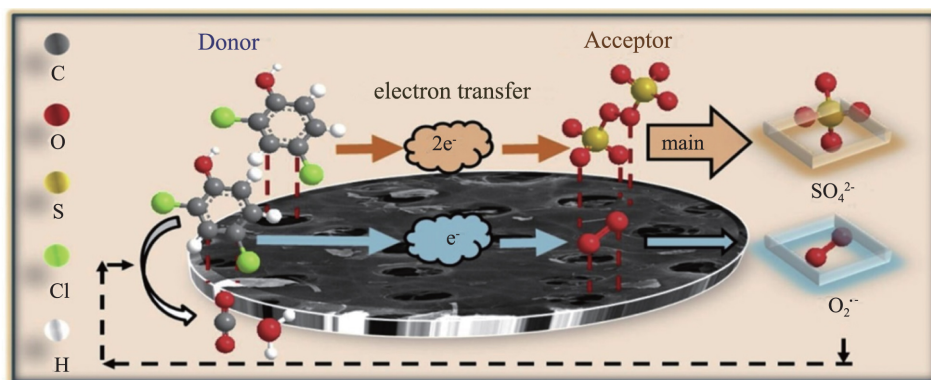
虽然CNTs和石墨烯在活化过硫酸盐过程中表现出良好的潜力,但它们存在生产成本低、制备工艺复杂的缺点。活性炭(AC)容易获得并广泛用于过硫酸盐活化。AC具有高孔隙率、超高比表面积和丰富的含氧官能团,有助于过硫酸盐的活化。Forouzesh等^[10]报道在颗粒活性炭(GAC)/PDS体系中,氧化降解和吸附共同对甲硝唑的去除起作用,GAC对PDS的活化效率高于对 H_2O_2 的活化效率。此外,GAC在活化PMS氧化降解酸橙7时表现出良好的重复利用性,特别是在高PMS剂量时^[11]。粉末活性炭(PAC)/PDS体系对酸橙7的矿化也有显著的影响。AC的比表面积和粒径对有机物降解效率有显著影响,PAC的降解效率高于GAC^[11]。在AC上负载氮化碳($g-C_3N_4/AC$)可以产生更多的活性位点,提高催化效率^[12]。尽管AC具有这些优点,但与石墨碳材料相比,活性炭的催化活性相对较低^[13],说明在过硫酸盐活化过程中,碳结构是影响催化性能的重要因素。

2.1.4 生物炭

与AC类似,生物炭作为吸附剂和催化剂在环境修复中引起广泛的关注,因为它们廉价、易得、易制备^[14]。一般来说,生物炭的催化性能受生物质种类和生产条件的影响,包括热解温度、氧气供应、停留时间和升温速率等^[15]。到目前为

止污泥、松针、竹子、玉米芯、花生壳和甲壳制备的各种生物炭均显示出了催化活性^[16]。例如,从虾壳中提取的分级多孔生物炭(PSS-800)在活化PDS氧化降解2,4-二氯酚方面表现出比

SWCNTs更优异的催化活性,机理如图2^[17]。研究发现,热解温度不仅影响催化活性,还能诱导层级多孔结构的形成,而且能将 sp^3 杂化碳转化为 sp^2 杂化碳^[18]。



注:灰色、绿色、红色、蓝色和黄色分别代表碳、氢、氧、氮和硫原子^[4]

图2 PSS-800 激活PDS降解2,4-二氯酚的机理图^[17]

Fig.2 Mechanism diagram of PSS-800 to activate PDS for 2,4-DCP degradation

2.2 杂原子掺杂的碳材料

与表面改性相比,碳材料的化学组成修饰可以引起更显著的变化,如打破化学惰性、调节碳层的物理化学和电学特性,并为吸附和催化创造新的活性中心。在碳材料上掺杂杂原子(N、S、B或P)可以显著提高过硫酸盐去除有机污染物的催化活性,因为这些杂原子可以引入更多的活性中心,促进电子转移,增加缺陷^[19]。更重要的是,这些含杂原子的碳材料各组分之间能发生显著的协同效应来增强催化活性。氮是被广泛使用的杂原子,几乎所有催化活性较差的碳材料,氮原子掺杂都能显著提高污染物的去除效率,缩短反应时间。这适用于石墨烯材料、碳纳米管和活性炭。多个杂原子共掺杂的效果与氮原子掺杂相近,甚至更强。

近年来,单原子或多原子掺杂的rGO可以改善过硫酸盐的活化性能,尤其是氮掺杂的还原氧化石墨烯(N-rGO)。Mart等^[20]报道称,以三聚氰胺为氮前驱体合成的N-rGO粉末材料经过一段时间的连续反应后表现出稳定的PDS活化性能。研究表明,与单独掺杂氮或硫的石墨烯相比,硫、氮共掺杂对提高PMS活性具有协同效应^[21]。Ma等^[22]首次采用S和Ni共掺杂碳来活化PMS降解双酚A(BPA),在800℃获得的材料比大多数传统的金属基催化剂活化PMS降解BPA方面

表现出更优异的效果,机理如图3。

2.3 含金属纳米颗粒的碳材料

使用过渡金属作为过硫酸盐的活化剂是一种常见方法^[23]。但金属离子浸出会造成二次污染,同时,金属纳米颗粒表面能较高,易发生团聚现象而降低催化活性。碳材料的高表面积和高稳定性使其成为过渡金属的理想载体。研究发现,金属和碳质材料之间的相互作用可以分散和固定金属纳米颗粒,抑制金属离子的浸出,促进电子转移^[24]。因此,新型、环保的碳基金属复合材料是过硫酸盐活化的理想材料。

钴被认为是PMS活化最有效的过渡金属之一,开发负载钴的碳复合材料以进一步提高钴的活性和降低钴的浸出具有重要的研究价值^[25]。Liu等^[26]制备了一种碳支撑的钴复合材料,观察到它在活化PMS降解甲氧苄啶(TMP)方面非常高效,机理如图4。负载铁的碳材料在活化过硫酸盐方面也表现出很强的活性。例如,Li等^[27]报道称,在相同条件下,nZVI-碳复合材料对PDS活化的催化活性远高于单独nZVI。综上所述,用碳材料作为钴、铁等磁性颗粒的载体进行过硫酸盐活化有两大优点:一是在碳材料表面,金属纳米颗粒不易聚集,在水溶液中更稳定,使其活化过硫酸盐的时间更持久^[28];二是金属颗粒与碳载体之间的协同作用,进一步提升了污染物去除效率^[29]。

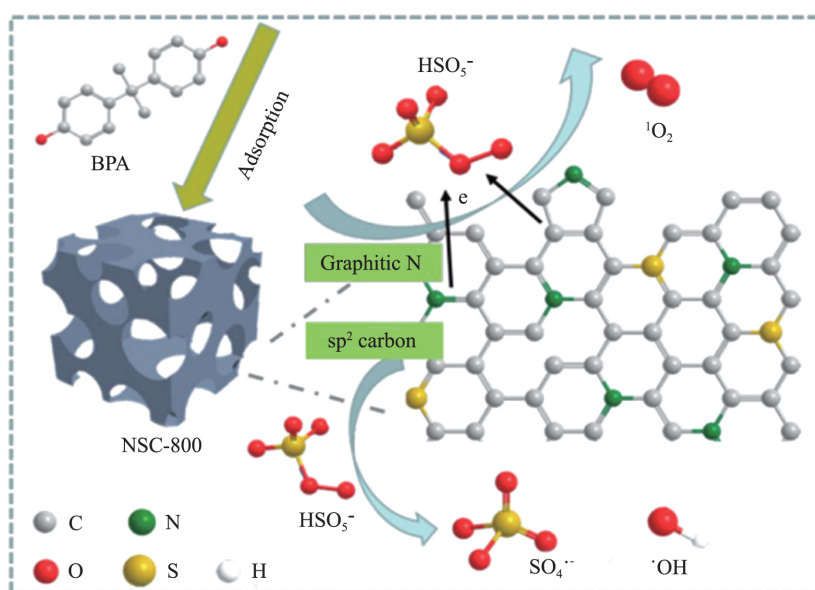
图3 NSC-800 对 PMS 的激活机制^[22]

Fig.3 Proposed activation mechanism of PMS by NSC-800

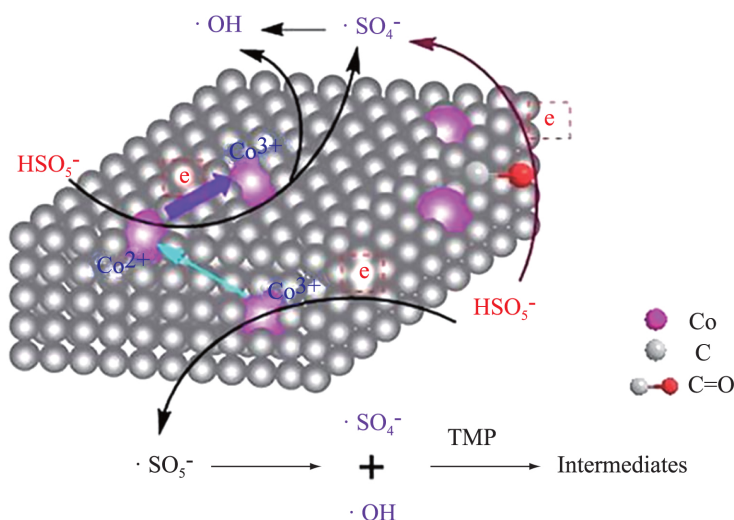
图4 在 CS-Co/PMS 过程中 TMP 降解的机理^[26]

Fig.4 The proposed mechanism for TMP degradation in CS-Co/PMS process

与碳材料和单一金属的组合相比,碳负载双金属体系在活化过硫酸盐降解有机污染物方面表现出更优异的性能,这主要归因于各组分之间的协同作用^[30]。例如,Co 和 Fe 共掺杂的碳基催化剂可以有效地活化 PDS,同时有效地抑制金属的浸出^[31]。因此,开展负载过渡金属纳米颗粒的碳材料的制备及其用于活化过硫酸盐催化降解有机污染物的研究,利用过渡金属和碳材料的协同作用,催化过硫酸盐释放出具有强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解有机污染物,具有十分重要的环境意义和实际应用价值。

4 总结与展望

碳材料具有优良的活化过硫酸盐降解有机污染物的性能,在污水修复或废水处理方面具有潜在的应用前景。到目前为止,碳材料催化的 PMS/PDS 系统已被用于实际污染水的修复,显示了该方法的实际应用潜力。

建议今后的研究重点放在以下几个方面:1) 到目前为止,考察碳材料活化 PMS 和 PDS 的性能主要是在间歇反应器中进行的。在连续流动条

件下的性能应该是该方法实际应用中未来研究的重点。2) 在应用方面,今后的研究还应拓展到复合活化方法的研究和反应条件的优化,以最大限度提高催化剂的活性。3) 碳材料在使用一段时间后,其活化过硫酸盐的性能可能会下降。开发高效、经济的催化剂再生方法具有重要实际意义。

参考文献:

- [1] BILAL M, ADEEL M, RASHEED T, et al. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation: a review [J]. *Environment International* 2019, 124: 336–353.
- [2] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review [J]. *Chemosphere* 2016, 151: 178–88.
- [3] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. *Chemical Engineering Journal* 2017, 310: 41–62.
- [4] LU K, MIN Z, QIN J, et al. Preparation of nitrogen self-doped hierarchical porous carbon with rapid-freezing support for cooperative pollutant adsorption and catalytic oxidation of persulfate [J]. *Science of the Total Environment* 2021, 752: 142282.
- [5] OH W D, LIM T T. Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: an overview [J]. *Chemical Engineering Journal* 2019, 358: 110–133.
- [6] DUAN X G, SUN H Q, AO Z M, et al. Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation [J]. *Carbon* 2016, 107: 371–378.
- [7] CHENG X, GUO H, ZHANG Y, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes [J]. *Water Research* 2017, 113: 80–88.
- [8] LEE H S, LEE H, JEONG J, et al. Activation of persulfates by carbon nanotubes: oxidation of organic compounds by nonradical mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal* 2015, 266: 28–33.
- [9] GUAN C T, JIANG J, LUO C W, et al. Oxidation of bromophenols by carbon nanotube activated peroxymonosulfate (PMS) and formation of brominated products: comparison to peroxydisulfate (PDS) [J]. *Chemical Engineering Journal* 2018, 337: 40–50.
- [10] FOROUZESH M, EBADI A, AGHAIEJAD 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.
- [11] YANG S, LI L, XIAO T, et al. Reuse performance of granular-activated carbon and activated carbon fiber in catalyzed peroxymonosulfate oxidation [J]. *Environmental Technology* 2017, 38 (5): 598–605.
- [12] WEI M, GAO L, LI J, et al. Activation of peroxymonosulfate by graphitic carbon nitride loaded on activated carbon for organic pollutants degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2016, 316: 60–68.
- [13] YU J F, FENG H P, TANG L, et al. Metal-free carbon materials for persulfate-based advanced oxidation process: microstructure, property and tailoring [J]. *Progress in Materials Science* 2020, 111: 100654.
- [14] HUANG W H, LEE D J, HUANG C P. Modification on biochars for applications: a research update [J]. *Biore-source Technology* 2021, 319: 124100.
- [15] PAN X, GU Z, CHEN W, et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: a review [J]. *Science Total Environment*, 2021, 754: 142104.
- [16] DONG C D, CHEN C W, HUANG C M. Synthesis of magnetic biochar from bamboo biomass to activate persulfate for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments [J]. *Biore-source Technology* 2017, 245 (Pt A): 188–195.
- [17] YU J F, TANG L, PANG Y, et al. Hierarchical porous biochar from shrimp shell for persulfate activation: a two-electron transfer path and key impact factors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118160.
- [18] ZOU J, YU J, TANG L, et al. Analysis of reaction pathways and catalytic sites on metal-free porous biochar for persulfate activation process [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127747.
- [19] LIU B H, GUO W Q, WANG H Z, et al. B-doped graphitic porous biochar with enhanced surface affinity and electron transfer for efficient peroxydisulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125119.
- [20] PEDROSA M, DRAZIC G, TAVARES P B, et al. Metal-free graphene-based catalytic membrane for degradation of organic contaminants by persulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 223–232.
- [21] DUAN X G, O'DONNELL K, SUN H Q, et al. Sulfur and nitrogen co-doped graphene for metal-free

- catalytic oxidation reactions [J]. Small 2015 ,11(25) : 3036–3044.
- [22] MA W J ,WANG N ,DU Y C ,et al. S–Doped Porous carbon: an enrichment and degradation system for wastewater remediation in the presence of peroxymonosulfate [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018 ,7(2) : 2718–2727.
- [23] 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.
- [24] LIN K Y A ,CHEN B J. Magnetic carbon–supported cobalt derived from a Prussian blue analogue as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of caffeine in water [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2017 ,486: 255–264.
- [25] YANG M T ,DU Y C ,TONG W C ,et al. Cobalt–impregnated biochar produced from CO₂–mediated pyrolysis of Co/lignin as an enhanced catalyst for activating peroxymonosulfate to degrade acetaminophen [J]. Chemosphere 2019 ,226: 924–933.
- [26] LIU Y ,GUO H G ,ZHANG Y L ,et al. Highly efficient removal of trimethoprim based on peroxymonosulfate activation by carbonized resin with Co doping: performance ,mechanism and degradation pathway [J]. Chemical Engineering Journal 2019 ,356: 717–726.
- [27] LI S ,TANG J C ,LIU Q L ,et al. A novel stabilized carbon–coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4–chlorophenol [J]. Environment International 2020 ,138: 105639.
- [28] AHMADI M ,GHANBARI F. Organic dye degradation through peroxymonosulfate catalyzed by reusable graphite felt/ferriferrous oxide: mechanism and identification of intermediates [J]. Materials Research Bulletin 2019 ,111: 43–52.
- [29] JIANG Q ,ZHANG Y ,JIANG S M ,et al. Graphene–like carbon sheet–supported nZVI for efficient atrazine oxidation degradation by persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal 2021 ,403: 126309.
- [30] YANG B ,TIAN ZH ,WANG B ,et al. Facile synthesis of Fe₃O₄/hierarchical–Mn₃O₄/graphene oxide as a synergistic catalyst for activation of peroxymonosulfate for degradation of organic pollutants [J]. RSC Advances , 2015 ,5(27) : 20674–20683.
- [31] LIN K Y A ,CHEN B J. Prussian blue analogue derived magnetic carbon/cobalt/iron nanocomposite as an efficient and recyclable catalyst for activation of peroxymonosulfate [J]. Chemosphere 2017 ,166: 146–156.

Carbon Materials Activate Persulfates to Degrade Organic Pollutants: A Review

TANG Kuanhou¹ , LI Xin² , LI Li² , ZHU Xiaotong² , YANG Shuangshuang² , ZHANG Shengxiao²

(1. Environmental Monitoring Center of Yantai ,Yantai 264003 ,China;

2. School of Chemistry and Materials Science ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

Abstract: Carbon materials have unique nanostructures ,excellent electrical conductivity ,chemical stability and adsorption properties ,which make it have a wide range of applications in the field of catalysis ,and are expected to become a new generation of green catalysts. In recent years ,Advanced Oxidation Process Based on Persulfate for the removal of organic pollutants from water has attracted widespread attention. Emerging carbon–containing materials ,including original carbon materials and their derivatives ,heteroatom doped carbon materials ,and carbon materials containing metal particles ,have been shown to be effective in activating peroxymonosulfate and peroxydisulfate to generate free radical or non–free radical active species for pollutant degradation. In this paper ,the theory of activation of persulfate by carbonaceous materials and their composites as heterogeneous catalysts is summarized ,and the application of these carbonaceous materials in the remediation of groundwater pollution and wastewater treatment by activation of persulfate is also reviewed ,and the challenges facing the application are proposed.

Keywords: advanced oxidation process, peroxymonosulfate, peroxydisulfate, carbon materials, catalytic activation

(责任编辑 刘军深)