

李明, 朱凯, 刘磊, 等. 工业酸洗铁泥衍生 CoFe_2O_4 复合催化剂活化过硫酸盐降解盐酸四环素试验[J]. 净水技术, 2025, 44(7): 123-129.
LI M, ZHU K, LIU L, et al. Experiment of industrial steel pickling sludge with derived CoFe_2O_4 composite catalyst for degradation of tetracycline hydrochloride by activated persulfate[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(7): 123-129.

工业酸洗铁泥衍生 CoFe_2O_4 复合催化剂活化过硫酸盐降解盐酸四环素试验

李明^{1,*}, 朱凯², 刘磊², 刘玉灿³

(1. 山东省临沂生态环境监测中心, 山东临沂 276000; 2. 山东省水土保持与环境保育重点实验室, 临沂大学资源环境学院, 山东临沂 276000; 3. 烟台大学土木工程学院, 山东烟台 264005)

摘要 【目的】 该文章旨在探索工业废弃物再利用的环境与经济价值, 特别是利用钢铁工业的酸洗铁泥作为原料, 通过水热法制备高效催化剂, 用于水处理领域, 去除水中的抗生素类污染物盐酸四环素 (TCH), 以促进资源的循环利用和减少环境污染。【方法】 文章采用水热法将酸洗铁泥转化为 CoFe_2O_4 复合催化剂, 并构建了复合催化剂/过硫酸盐 (PMS) 高级氧化体系, 通过研究 pH、催化剂和 PMS 的投加量等条件, 优化反应体系, 并利用自由基捕捉试验分析降解机理。【结果】 在 pH 值为 3.5~10.0、复合催化剂投加量为 0.3 g/L、PMS 投加量为 0.6 g/L 的最佳条件下, 反应 30 min 后 TCH 的去除率可达 80%。 CoFe_2O_4 复合催化剂在多次使用后仍保持较高的催化活性和稳定性。自由基捕捉试验证实, $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是 TCH 降解过程中的主要活性物种, 表明该体系通过自由基氧化机制高效降解污染物。文章成功实现了工业废弃物酸洗铁泥的高值化利用, 制备的 CoFe_2O_4 复合催化剂在高级氧化体系中表现出优异的催化性能和稳定性。【结论】 该技术不仅降低了催化剂制备成本, 还为水污染控制提供了一种绿色可持续的解决方案, 对推动资源循环利用和环境保护具有重要意义。

关键词 酸洗铁泥 水热反应 CoFe_2O_4 复合催化剂 高级氧化 自由基

中图分类号: X703 **文献标志码**: A **文章编号**: 1009-0177(2025)07-0123-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.07.015

Experiment of Industrial Steel Pickling Sludge with Derived CoFe_2O_4 Composite Catalyst for Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Activated Persulfate

LI Ming^{1,*}, ZHU Kai², LIU Lei², LIU Yucan³

(1. Shandong Linyi Ecological Environment Monitoring Center, Linyi 276000, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Water and Soil Conservation and Environmental Protection, College of Resources and Environment, Linyi University, Linyi 276000, China;

3. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract [Objective] This paper aims to explore the environmental and economic value of reusing industrial waste, particularly using steel industry pickling iron mud as a raw material to prepare efficient catalysts through hydrothermal method for water treatment, especially for removing organic pollutants such as tetracycline hydrochloride (TCH) from water. The goal is to promote resource recycling and reduce environmental pollution. [Methods] Hydrothermal method was employed to convert pickling iron mud into CoFe_2O_4 composite catalyst, and a composite catalyst/peroxymonosulfate (PMS) advanced oxidation system was constructed. The reaction system was optimized by adjusting pH, catalyst dosages, and PMS dosages. The degradation mechanism was analyzed using free radical trapping experiments. [Results] Under optimal conditions (pH value was from 3.5 to 10.0, composite catalyst dosage of 0.3 g/L, PMS dosage of 0.6 g/L), the removal rate of TCH reached 80% after 30 minutes of reaction. The CoFe_2O_4 composite catalyst maintained high catalytic activity and stability after multiple uses. Free radical trapping experiments confirmed that $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ were the main active species responsible for TCH degradation, indicating that the system efficiently degraded pollutants through a

[收稿日期] 2024-11-08

[通信作者] 李明(1981—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境保护工程, E-mail: 175205397@qq.com。

free radical oxidation mechanism. This paper successfully achieved the high-value utilization of industrial waste pickling iron mud. The prepared CoFe_2O_4 composite catalyst demonstrated excellent catalytic performance and stability in the advanced oxidation system. [**Conclusion**] This technology not only reduces catalyst preparation costs but also provides a green and sustainable solution for water pollution control, contributing significantly to promoting resource recycling and environmental protection.

Keywords Steel pickling iron sludge hydrothermal reaction CoFe_2O_4 composite catalyst advanced oxidation process (AOP) free radical

过硫酸盐(PMS)高级氧化体系可产生多种具有强氧化性的活性氧物种(ROS),具有适用范围广、氧化能力强、控制容易等优点,被认为是降解持久性有机污染物最具应用前景的技术之一^[1]。热量、紫外光照、超声波、碳素材料和过渡金属元素(如Co、Fe、Mn和Cu)等均可活化PMS产生ROS,其中过渡金属表现出极高的PMS活化性能^[2]。然而,投加的过渡金属离子在反应过程中难以重复使用且可能导致二次污染等问题,限制了过渡金属元素在PMS高级氧化体系中的应用^[3]。制备具有一定比表面积的过渡金属氧化物复合催化材料,可起到提高金属元素重复利用率、增强体系氧化能力的作用。

典型的过渡金属元素Fe、Co均表现出一定的PMS活化能力,但Co和Fe之间的协同催化能力通过 $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ 和 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 氧化还原电对的循环得到了极大的增强^[4]。因此,Co-Fe双金属催化材料,特别是具有尖晶石状结构的 CoFe_2O_4 复合催化剂,引起了研究人员的广泛关注^[5]。在基于 CoFe_2O_4 的PMS高级氧化体系中,硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)是最常见ROS^[6]。值得注意的是, CoFe_2O_4 催化剂的制备通常需要多步骤的合成反应和大量过渡金属原料的消耗,造成催化剂的价格高昂,阻碍了此类催化剂的大规模生产和应用。以废治废和资源再利用成为环境治理的核心理念。工业废弃物的处置和环境修复方法受到广泛关注。金属加工行业产生的富铁泥具有大比表面积、丰富活性位点和可调控的化学官能团,尤其在PMS催化领域潜力巨大。然而,粉末状铁泥虽催化活性高,但难以从水环境中分离,限制了其大规模应用。因此,将其转化为易于分离回收的磁性催化材料是突破瓶颈的有效途径^[7-8]。因此,以富铁工业废弃物为原料制备复合催化剂不仅可实现催化剂的低成本生产,还可实现工业废弃物控制的环境目标,在PMS活化方面具有显著的优势。钢铁加工行业的酸洗工艺会产生大量含有Fe、

Co、Zn等金属元素的酸洗铁泥,2022年我国的钢铁产量达到10.13亿t,加工过程中累计产生的酸洗铁泥约为1000万t^[9]。目前,酸洗铁泥的主要处理方法包括浸出法、高温还原法以及制备铁盐混凝剂等,此类方法成本高昂,且产品附加值较低,造成了金属资源的浪费^[10]。因此,利用酸洗铁泥作为铁源,制备 CoFe_2O_4 复合物催化剂用于PMS高级氧化体系,可实现 CoFe_2O_4 复合催化剂的低成本合成,提高其大规模应用潜力。在一些研究中,投加 CoFe_2O_4 层状催化剂活化PMS降解抗生素类污染物的效率得到显著提高,其主要优势为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对含有不饱和键或芳香环的抗生素具有高选择性,能够高效降解这些难降解的有机污染物^[11]。

综上所述,本研究采用一步水热法,以酸洗铁泥为铁源,制备 CoFe_2O_4 复合催化剂,以盐酸四环素(TCH)为目标污染物,研究 CoFe_2O_4 复合催化剂对PMS的活化效能;验证了复合催化剂中的在Co和Fe之间的协同作用;测试复合催化剂的可重复使用性和稳定性;鉴定了体系中的自由基和非自由基物种。为实现酸洗铁泥的高附加值资源化利用及抗生素类污染物的高效去除提供了试验数据和理论支撑。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

本研究中所用的乙酸钴、乙二醇、乙酸钠、氯化钠、硝酸钠、硫酸钠、PMS均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,TCH(>98%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。试验过程中用到的其他试剂均为分析纯。本研究采用Milli-Q系统的超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)制备所有溶液。酸洗铁泥取自山东万方金属板材厂。

所用仪器主要包括DR6000紫外-可见分光光度计(美国哈希公司)、PHS-3C型pH计(上海雷磁公司)、置顶搅拌器(上海叶拓公司)。

1.2 酸洗铁泥衍生 CoFe_2O_4 复合催化剂的制备

采用一步溶剂热法制备酸洗铁泥衍生 CoFe_2O_4 复合催化剂。制备步骤:称取 2 g 干化粉碎后的酸洗铁泥,加入 40 mL 乙二醇,剧烈搅拌至铁泥均匀分布于乙二醇溶液中形成混悬液;继续向混悬液中加入 2 g 醋酸钠、1.2 g 乙酸钴,剧烈搅拌 20 min;将混悬液移入 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中,置于不锈钢反应釜内,进行溶剂热反应,反应温度为 200 °C,反应时间为 600 min,加热速率为 5 °C/min;待反应釜冷却过夜后,通过磁力收集合成的催化剂,用乙醇和超纯水超声清洗杂质;最后,将制备的催化剂在真空烘箱中以 80 °C 干燥,获得黑色粉末状固体。

1.3 TCH 降解试验

在 150 mL 自制反应器中进行 TCH 降解试验,首先加入 TCH 溶液(0.2 g/L),用聚四氟乙烯搅拌杆在恒温 25 °C 下对 TCH 溶液搅拌 15 min,待溶液恒温后,加入一定量的铁泥基催化剂,最后加入 PMS 引发降解反应。反应开始后,通过一次性注射器抽取 TCH 溶液,过 0.22 μm 滤膜过滤后使用哈希

DR6000 紫外-分光光度计检测水样吸光度,波长设置为 357 nm,通过设定的 TCH 标准曲线和溶液吸光度计算 TCH 浓度,所有试验均重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 CoFe_2O_4 复合催化剂的表征

由图 1(a)可知,扫描电子显微镜(SEM)表征显示, CoFe_2O_4 复合催化剂呈现球状团聚,球状催化剂排列紧密,球形表面为片状结构,具有较多的孔隙,有助于扩大催化剂的比表面积。由图 1(b)可知,X 射线衍射(XRD)谱图显示复合催化剂的特征峰分别位于 35.0°、41.2°、50.4°、55.3°、67.3°和 74.1°,与 CoFe_2O_4 的(220)、(311)、(400)、(331)、(511)和(440)晶面相匹配(JCPDS 卡号:22-1086)^[12]。SEM 和 XRD 表征证明制备的催化剂为球形团聚的层状 CoFe_2O_4 。孔径及比表面积分析(BET)数据(表 1)表明制备后的催化剂具有较大的比表面积和优良的孔体积,显著提高了催化剂的催化面积和催化活性。

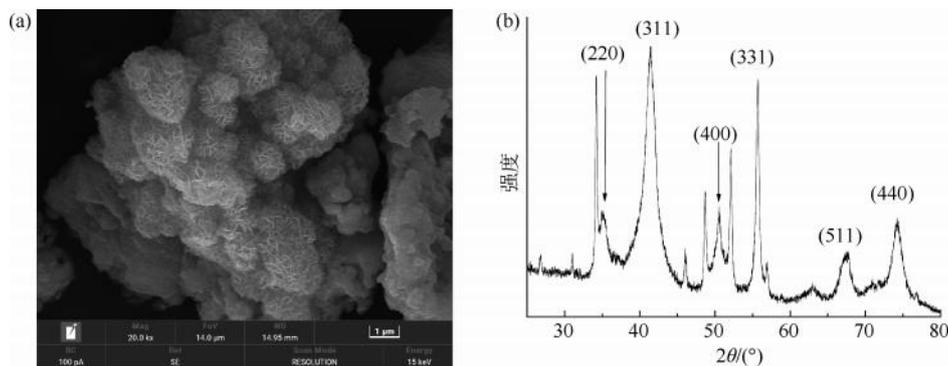


图 1 CoFe_2O_4 复合催化剂的(a)SEM图和(b)XRD谱图

Fig. 1 (a) SEM Image and (b) XRD Pattern of Prepared CoFe_2O_4 Composite Catalyst

表 1 原始铁泥及催化剂孔径及表面积数据

Tab. 1 Data of Original Iron Sludge Catalyst Pore Size and Surface Area

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	体积总孔/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
原始铁泥	26.204 5	0.090 193
CoFe_2O_4 复合催化剂	33.682 7	0.085 647

2.2 CoFe_2O_4 复合催化剂/PMS 降解 TCH 的影响因素

2.2.1 PMS 投加量的影响

PMS 投加量对 TCH 去除效率的影响如图 2 所示,随着 PMS 投加量从 0.2 g/L 增加至 0.6 g/L,

TCH 的去除效率呈现升高趋势。PMS 投加量分别为 0.2、0.4 g/L 和 0.6 g/L 的情况下,控制反应液初始 pH 值为 3.7,催化剂投加量为 0.2 g/L,反应 30 min 后,TCH 的去除效率分别为 51.2%、67.6% 和 79.1%。当 PMS 投加量进一步增加到 0.8 g/L, TCH 的去除效率维持在 80%左右。上述现象表明,在一定范围内,TCH 的去除效率随着 PMS 投加量的增加而升高。随着 PMS 投加量的持续增长,产生的大量活性氧物种等,确实会增强 TCH 的降解能力。然而,当 PMS 的浓度超过一定阈值时,过多的 PMS 分子会与这些 ROS 发生反应,导致活性物种的淬灭现象。此外,过高的 PMS 浓度还可能与母体过硫酸

盐发生反应,进一步限制了去除率的提高。因此,虽然增加 PMS 投加量在初期可以提高 TCH 的去除率,但超过一定浓度后,由于活性物种的淬灭和与 PMS 的反应,TCH 去除率不再随 PMS 投加量的增加而升高,甚至可能出现下降趋势。这一点在实际的水处理过程中需要特别注意,以避免资源浪费和处理效率的降低。由此确定 PMS 的最优投加量为 0.6 g/L 。

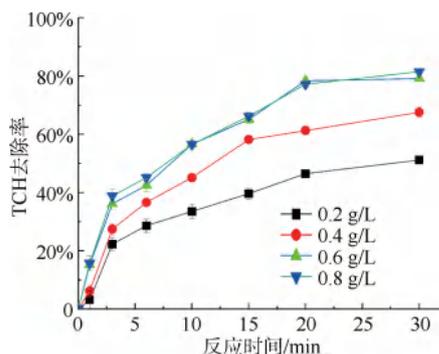


图2 PMS 投加量对 TCH 去除效率的影响

Fig. 2 Effect of PMS Dosages on TCH Removal

2.2.2 复合催化剂投加量的影响

复合催化剂投加量对 TCH 去除效率的影响如图 3 所示,随着复合催化剂投加量从 0.1 g/L 增加至 0.3 g/L ,TCH 的去除效率表现出明显的上升趋势。复合催化剂投加量为分别为 0.1 、 0.2 g/L 和 0.3 g/L 的情况下,控制反应液初始 pH 值为 3.7 ,PMS 投加量为 0.6 g/L ,反应 30 min 后,TCH 的去除效率分别为 67.6% 、 78.5% 和 81.3% 。当复合催化剂投加量进一步增加到 0.4 g/L ,TCH 的去除效率与投量为 0.3 g/L 相比,未发生明显变化。这一现象说明,在 PMS 浓度一定的情况下,过量投加催化剂并不能显著提高体系中 ROS 的产生量,由此确定复合催化剂的最优投加量为 0.3 g/L 。

2.2.3 溶液初始 pH 的影响

在溶液初始 pH 值为 $3.5 \sim 10.0$ 时,对复合催化剂/PMS 体系中 TCH 的去除率进行研究,溶液初始 pH 对 TCH 去除率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,溶液初始 pH 对 TCH 去除率的影响较小,这一现象说明制备的复合催化剂在不同 pH 条件下,均表现出较高的催化活性。这表明复合催化剂具有良好的适应性,能够在广泛的 pH 范围内保持高效的催化性能。

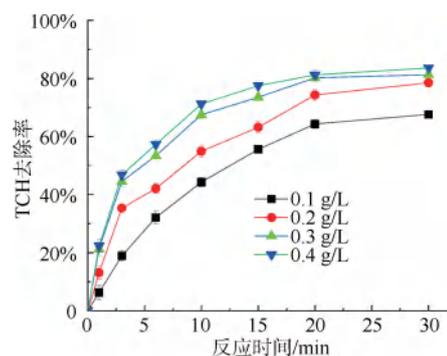


图3 复合催化剂投加量对 TCH 去除效率的影响

Fig. 3 Effect of Composite Catalyst Dosages on TCH Removal

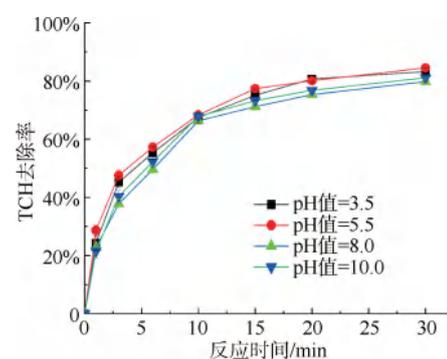


图4 溶液初始 pH 对 TCH 去除效率的影响

Fig. 4 Effect of Solution Initial pH Value on TCH Removal

2.2.4 TCH 浓度的影响

TCH 初始浓度对其在复合催化剂/PMS 体系中的去除率影响如图 5 所示,溶液中 TCH 质量浓度从 0.1 g/L 增加至 0.2 g/L 的过程中,TCH 的去除率随着其浓度的升高而升高。当溶液中 TCH 质量浓度进一步升高至 0.4 g/L 时,TCH 的去除率反而随着其浓度的升高而降低。这主要是因为,在较低的 TCH 浓度条件下,随着其浓度的逐步升高,氧化过程中 ROS 与 TCH 接触的几率升高,降解反应得以加速进行。随着 TCH 浓度的逐步增加,其去除率呈现出下降的趋势。这一现象可能是由于在较高浓度下,TCH 分子之间的相互作用增强,导致它们更难被降解。然而,值得注意的是,尽管去除率有所降低,但在相同的反应时间内,有更多的 TCH 分子实际上被成功降解。这表明复合催化剂/PMS 体系在处理高浓度 TCH 时仍然具有一定的活性和效率。同时,我们注意到在 TCH 浓度较高的情况下,氧化反应产生的副产品数量也随之增加。这些副产品可能与 TCH 的降解产物竞争催化剂的活性位点,从而影响了 TCH 的降解效率。这种竞争作用可能导致

催化剂的活性下降,进而降低了 TCH 的整体去除效率。

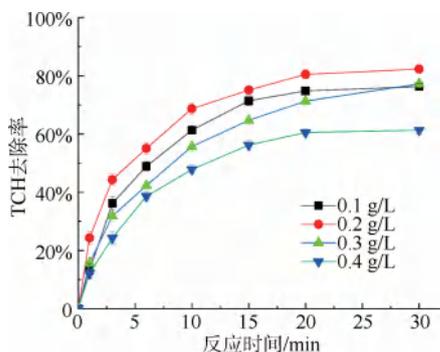


图 5 TCH 浓度对 TCH 去除效率的影响

Fig. 5 Effect of TCH Concentration on TCH Removal

2.3 CoFe₂O₄ 复合催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是其大规模应用的基础。在 PMS 投加量为 0.6 g/L,复合催化剂投加量为 0.3 g/L,TCH 质量浓度为 0.2 g/L 条件下,进行重复试验考察本文制备的酸洗铁泥衍生 CoFe₂O₄ 复合催化剂的稳定性。CoFe₂O₄ 复合催化剂的重复利用性能如图 6 所示,在 5 次重复使用后,CoFe₂O₄ 复合催化剂/PMS 体系中对 TCH 的去除率并未出现明显下降。重复性试验结果表明,利用酸洗铁泥,采用一步溶剂热法制备的 CoFe₂O₄ 复合催化剂具有良好的稳定性和可重复利用性能。电感耦合等离子体发射光谱/质谱被用于在每次循环后检测溶液中浸出的金属离子。如表 2 所示,氧化过程中有微量的 Fe 和 Co 浸出到溶液中,这表明在双金属 CoFe₂O₄ 层状催化剂中对金属离子浸出具有抑制作用。

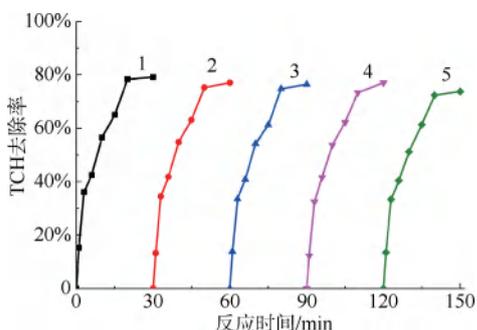


图 6 CoFe₂O₄ 复合催化剂的重复利用性能

Fig. 6 Reusability Performance of Prepared CoFe₂O₄

Composite Catalyst

2.4 反应机理

为鉴别 CoFe₂O₄ 复合催化剂/PMS 体系中所产生的自由基种类,分别采用甲醇(MeOH)与叔丁醇

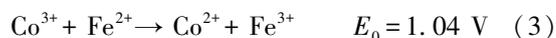
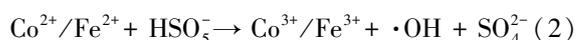
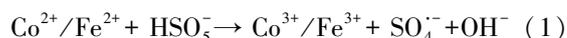
表 2 循环利用过程中 Fe 和 Co 的浸出量

Tab. 2 Leaching Amount of Fe and Co in Recycling Process

循环次数	铁离子/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	钴离子/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	154	231
2	187	284
3	125	176
4	158	248
5	215	129

(TBA)作为自由基捕捉剂进行试验。已有研究^[13]报道 MeOH 对体系中的·OH 与 SO₄⁻具有良好的捕捉效果,而 TBA 则会优先捕捉体系中的·OH。自由基捕捉试验结果如图 7 所示,加入 MeOH 后,体系中的 TCH 的去除率出现明显下降,反应 30 min 后,TCH 的去除率仅为 34%,证明体系中可产生·OH 或 SO₄⁻,且其对 TCH 的去除起主要作用;加入 TBA 反应 30 min 后,TCH 的去除率为 51%,证明体系中可同时产生·OH 和 SO₄⁻。

根据自由基捕捉试验,CoFe₂O₄ 复合催化剂/PMS 体系中自由基的产生机理如式(1)~式(3)。



其中: E_0 ——反应标准电位。

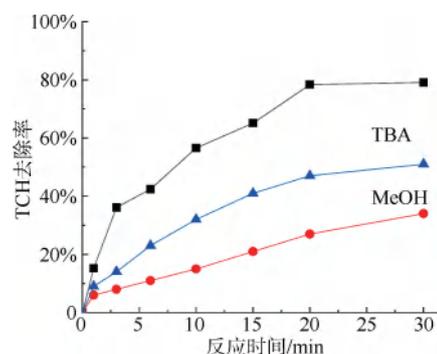
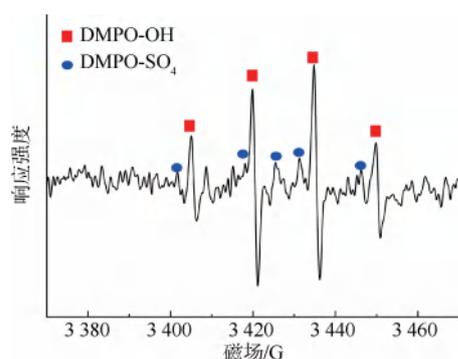


图 7 自由基捕捉试验结果

Fig. 7 Results of the Free Radical Trapping Experiment

采用电子顺磁共振(EPR)结合 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)检测法进一步确认了 2 种自由基(·OH 和 SO₄⁻)的生成。如图 8 所示,当加入 CoFe₂O₄ 层状催化剂时,检测到了 DMPO-OH 和 DMPO-SO₄ 加合物的一系列特征峰,表明在 CoFe₂O₄ 层状催化剂激活 PMS 的过程中,·OH 和 SO₄⁻可以同时生成。

图8 DMPO-OH和DMPO-SO₄的EPR谱图Fig. 8 EPR Spectra of DMPO-OH and DMPO-SO₄

在前期研究中,分析了 CoFe_2O_4 层状催化剂的 Fe 2p 光谱,发现其特征峰分别位于 710.8、714.1、724.3 eV 和 727.6 eV,分别对应 Fe(II) 2p 3/2、Fe(III) 2p 3/2、Fe(II) 2p 1/2 和 Fe(III) 2p 1/2 的电子态。与未使用催化剂相比,使用后的催化剂中 Fe(III) 的含量明显上升,这表明在活化过程中发生了 Fe(II) 向 Fe(III) 转化的氧化反应。此外,使用前后催化剂的 Co 2p 光谱并未显示出明显变化,这种现象可能是由于 Fe^{2+} 对 Co^{3+} 的还原作用^[12]。

3 结论

文章以酸洗铁泥为原料,采用一步溶剂热法成功制备了 CoFe_2O_4 复合催化剂,并通过 SEM 和 XRD 对其形貌和结构进行了表征。研究结果表明, CoFe_2O_4 复合催化剂/PMS 体系在 pH 值为 3.5~10.0、催化剂投加量为 0.3 g/L、PMS 投加量为 0.6 g/L 的最佳条件下,反应 30 min 后对 TCH 的去除率可达 80%。重复利用试验证明,该催化剂具有良好的稳定性和可重复使用性。自由基捕捉试验进一步揭示了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是该体系中降解 TCH 的主要 ROS。本研究为酸洗铁泥的资源化利用及水中抗生素的高效去除提供了试验数据和理论支持。尽管 CoFe_2O_4 复合催化剂表现出良好的催化性能,但其在实际水体中的应用效果仍需进一步验证,特别是对复杂水质中其他干扰物质的抗性研究不足。此外,催化剂的制备工艺和成本优化仍有提升空间。未来研究将重点优化催化剂的制备工艺,降低生产成本,并探索其在真实水体中的应用性能。同时,将进一步研究该体系对多种污染物的协同降解效果,以及催化剂的长期稳定性和环境安全性,为工业化应用提供更全面的技术支持。

参考文献

- [1] 刘玉莎,陈剑,曾科,等. 表面改性铁刨花活化过硫酸盐降解水体中的对硝基苯酚[J]. 净水技术, 2023, 42(s1): 178-182.
- [2] 杨慧婷,鲁仙,邢云青,等. 过硫酸盐高级氧化工艺降解水中嗅味物质的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(4): 6-15.
- [3] 唐悦,程洁红. 过渡金属催化剂的制备及在过硫酸盐高级氧化中的应用研究[J]. 江苏理工学院学报, 2023, 29(6): 114-120.
- [4] 张荣,罗新宇,杨琦. Fe/Co 双金属材料活化过一硫酸盐氧化降解水中 2,4-D[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(3): 665-674.
- [5] 曹寒寒,徐鹏,石凤银,等. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 复合材料的构筑及活化过氧单硫酸盐降解阿特拉津[J]. 应用化学, 2024, 41(2): 256-267.
- [6] ZHI Z, WU D, MENG F, et al. Facile synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{BC}$ activated peroxy monosulfate for *p*-nitrochlorobenzene degradation: Matrix effect and toxicity evaluation[J]. Science of the Total Environment, 2022, 828: 154275. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.154275.
- [7] 刘细祥,石欣怡,何超雅,等. 富铁污泥基生物炭/过一硫酸盐体系去除水体中磺胺甲噁唑的性能与机理[J]. 环境科学学报, 2024, 44(2): 104-116.
- [8] 李建雪. 基于铁泥的磁性生物炭制备、表征及其活化过硫酸盐降解四环素的研究[D]. 北京:北京工业大学, 2023.

- LI J X. Preparation and characterization of magnetic biochar based on iron sludge and its application on activation of persulfate for degrade of tetracycline [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2023.
- [9] YANG Y, XU W, WANG Y. Progress of CCUS technology in the iron and steel industry and the suggestion of the integrated application schemes for China [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138438. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138438.
- [10] 张丽清, 刘新锋, 周华锋, 等. 由工业废料铁泥制备 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的研究[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(1): 35-38, 52.
ZHANG L Q, LIU X F, ZHOU H F, et al. Study on preparation of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ from industrial waste iron slime[J]. Chemical Industry & Engineering, 2011, 28(1): 35-38, 52.
- [11] 杨直渝, 朱科, 许镇浩, 等. 基于过硫酸盐高级氧化技术降解抗生物素的研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(5): 1-14.
YANG Z Y, ZHU K, XU Z H, et al. Research progress on antibiotic degradation by advanced oxidation technology based on persulfate [J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2023, 37(5): 1-14.
- [12] HUANG L H, YAO Y F, ZHU K, et al. Activation of peroxymonosulfate by CoFe_2O_4 layered catalyst derived from steel pickling sludge for the decolorization of tartrazine solution[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 56: 104462. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104462.
- [13] HE X, YANG X, ZHANG C Y, et al. Catalytic degradation of bisphenol A by heterogeneous bimetal composite carbon in the PMS and H_2O_2 systems: Performance and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 414: 137571. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137571.

(上接第 55 页)

- [7] 张诗洋, 单历元, 廖松义, 等. 陶瓷膜在废水处理领域中的研究进展 [J]. 工业水处理, 2021, 41(4): 31-36.
ZHANG S Y, SHAN L Y, LIAO S Y, et al. Research progress of ceramic membrane in wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(4): 31-36.
- [8] GUO X, WANG H, WU C, et al. Molecular dynamics study on water desalination performance and related mechanism of hydrophobic $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic membrane [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 202: 123739. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123739.
- [9] 张伟, 樊震坤, 杨东亮, 等. Al_2O_3 平板陶瓷膜的工业化制备与应用展望[J]. 净水技术, 2019, 38(s2): 6-10, 59.
ZHANG W, FAN Z K, YANG D L, et al. Industrial preparation and application prospect of Al_2O_3 flat ceramic membrane [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(s2): 6-10, 59.
- [10] LIANG H, GONG W J, CHEN J, et al. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment [J]. 2008, 220(1/2/3): 267-272. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.033.
- [11] 徐振峰, 陈文松, 黎钱波, 等. 陶瓷膜工艺在浙江省农村饮用水处理中的应用[J]. 净水技术, 2022, 41(3): 39-45.
XU Z F, CHEN W S, LI Q B, et al. Application of ceramic membrane process in rural drinking water treatment in Zhejiang Province [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3): 39-45.
- [12] ARUMUGHAM T, KALEEKKAL N J, GOPAL S, et al. Recent developments in porous ceramic membranes for wastewater treatment and desalination: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 293: 112925. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112925.
- [13] SONG X J, ZHANG Y J, ABDEL-GHAFAR H M, et al. Polyamide membrane with an ultrathin GO interlayer on macroporous substrate for minimizing internal concentration polarization in forward osmosis [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128607. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128607.
- [14] SONG X J, ZHANG Y J, WANG Y C, et al. Nanocomposite membranes embedded with dopamine-melanin nanospheres for enhanced interfacial compatibility and nanofiltration performance [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116816. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116816.