王桂珍,魏 红,黄雪桐,等.生物质对赤泥碱性的调控及其催化过一硫酸盐降解碘帕醇的性能及机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4434-4447.
Wang G Z, Wei H, Huang X T, et al. Regulation of red mud alkalinity by biomass and its catalytic performance and mechanism in activating peroxymonosulfate for iopamidol degradation [J]. China Envinonmental Science, 2025,45(8):4434-4447.

生物质对赤泥碱性的调控及其催化过一硫酸盐降解碘帕醇的性能及机理

王桂珍[1],魏 红[1*],黄雪桐[1],高美娟[1,2],张泽慧[1],滕锐杰[1],宋俊其[1],潘 峰[1] (1.西安理工大学,西北旱区生态水利国家重点实验室,陕西 西安 710048；2.榆林职业技术学院,化学工程系,陕西 榆林 719000)

摘要：选择赤泥(RM)作为 Fe 源,橙皮(OP,pH:3.0~4.9)作为 RM 脱碱的碳源,经浸渍、共热解制备 RM@OPB 催化材料,考察橙皮对赤泥碱性调节及影响因素.并探讨其催化过一硫酸盐(PMS)降解碘帕醇(IPM)的性能.通过活性物种淬灭实验和 RM@OPB 反应前后的 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征,探究其降解 IPM 的中间产物、降解途径及降解机理,并预测其生态毒性变化.结果表明,浸渍过程中,浸渍时间及橙皮/赤泥的质量比对赤泥碱性的降低均有影响,浸渍时间 24h,m_{RM}:m_{OP}=1:2.5 时,原始赤泥 pH 值由 11.0 降至 7.27.热解过程中,生物质产生的还原性气体促进赤泥中 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 和 Fe^0 的转化.其中,RM@OPB-800 因 Fe^0 的存在而表现出优异的催化性能. RM@OPB-800 投加量 0.5g/L, PMS 浓度 1.0mmol/L,初始 pH=6.7,8mg/L 的 IPM 在 60min 降解 96.5%(k_{obs}=0.065min^{-1}).活性物种淬灭实验结果表明 RM@OPB-800/PMS 体系降解 IPM 的主要活性物种是 $^1O_2$.IPM 的降解主要包括侧链酰胺水解及氧化、脱氢、脱碘和羟基加成,共生成 12 种中间产物.研究结果表明橙皮改性 RM 可有效提高 RM 的资源化利用.

关键词：赤泥；橙皮；过一硫酸盐；高级氧化技术；碘帕醇
中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4434-14

Regulation of red mud alkalinity by biomass and its catalytic performance and mechanism in activating peroxymonosulfate for iopamidol degradation.

WANG Gui-zhen[1], WEI Hong[1*], HUANG Xue-tong[1], GAO mei-juan[1,2], ZHANG Ze-hui[1], TENG Rui-jie[1], SONG jun-qi[1], PAN Feng[1] (1.State Key Laboratory of Water Engineering Ecology and Environment in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China；2.Chemical Engineering Department, Yulin Vocational and Technical College, Yulin 719000, China). *China Envinonmental Science*, 2025,45(8)：4434~4447

Abstract：Red mud (RM) was selected as the Fe source and orange peel (OP, pH=3.0~4.9) as the carbon source, RM@OPB composite was prepared through impregnation-pyrolysis method. The regulation of red mud alkalinity by orange peel and the influencing factors were analyzed. The catalytic performance of RM@OPB in activating PMS for IPM degradation was investigated as well. The mechanism of IPM degradation in the RM@OPB/PMS system was further explored through the combination of HPLC/MS analysis, active species quenching experiments, fluorescence spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the pre-post-reaction of RM@OPB.Finally, the ecological toxicity of IPM and its intermediates was predicted using the Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) software. The results demonstrated that orange peel co-impregnation effectively regulated the alkalinity of red mud, with the leachate pH decreasing from 11.0 to 7.27, at impregnation time and m_{RM}: m_{OP} of 24h and 1:2.5, respectively. During the pyrolysis, reductive gases generated from orange peel facilitated the transformation of Fe_2O_3 in RM into Fe_3O_4 and Fe^0, magnetic RM@OPB materials was manufactured. Notably, RM@OPB-800exhibited effective catalytic performance for IPM degradation, with the degradation of 8mg/L IPM achieving 96.5% in 60min (k=0.065min^{-1}), under the experimental conditions of 0.5g/L RM@OPB-800, 1.0mmol/L PMS, and initial pH=6.7, respectively. Singlet oxygen ($^1O_2$) was identified as the dominant reactive species in the RM@OPB-800/PMS system. IPM degraded mainly through side-chain amide hydrolysis and oxidation, dehydrogenation, deiodination, and hydroxyl addition, with 12intermediates generated. ECOSAR analysis confirmed no highly toxic intermediates were formed. The findings can provide some critical insights into the resource utilization of red mud.

Key words：red mud；orange peels；peroxymonosulfate；advanced oxidation technology；iopamidol

赤泥(RM)是氧化铝工业生产中排出的废渣,由 Fe_2O_3(5.0%~60.0wt%) 、 Al_2O_3(5.0%~30.0wt%) 、 SiO_2(3.0%~50.0wt%)、CaO(2.0%~14.0wt%)和 TiO_2 等微量氧化物组成.因其高碱性(pH 10.5~12.5)、成分

收稿日期：2025-01-07
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51979223);榆林市科技局项目(CXY-2022-142)
* 责任作者, 教授, weihong0921@163.com

复杂且产量大,对环境造成严重污染[1].目前,露天堆置是处理赤泥的最常见方法,但对土壤和地下水环境会带来极高的风险[2].因此,迫切需要开发经济且环保的赤泥资源化方法.RM 的比表面积较小(一般在 11~30m^2/g),表面活性官能团有限,粒度较小(平均直径<10.0μm),限制了其对污染物的吸附或催化性能[3].近年通过热处理、酸改性、碳材料复合等开发低成本的 RM 吸附/催化剂材料成为研究热点[3,4].其中,生物炭成本低、官能团丰富,具有多孔结构[5].且 RM 和生物炭共热解时,Fe_2O_3 还原为 Fe^0[1,6],显著提升其吸附/催化性能.研究表明,赤泥生物炭(RM−BC)因其氧化铁成分对砷具有高吸附能力(5923μg/g)[7],同时可通过活化过硫酸盐体系降解磺胺甲恶唑[8].因此,利用生物炭改性赤泥材料的制备是可行的.

RM 具有强碱性,赤泥生物炭材料制备前处理多采用酸中和 RM 碱性,如用 HCl、HNO_3 和 H_2SO_4 来中和赤泥,通过 XRD 和 FTIR 等证实 RM 中的方钠石与白钙石分解[9].采用柠檬酸对 RM 进行预处理,使 RM 团聚体、方解石等溶解,形成草酸钙和氢氧化镁铝等新相,有效降低 RM 中的钠含量,其浸出残渣呈中性[10],同时通过选择生物质调控 RM 碱性,制备高活性吸附/催化材料的研究还鲜见报道.橙子作为全球大量消费的水果之一,产生大量橙皮(OP)废弃物.OP 含有丰富的柠檬酸,不适合用作堆肥材料[11].因此,利用其酸性调节 RM 碱性,研究其对 RM 结构和催化性能的调节具有重要意义.

近年来,新冠病毒(COVID−19)爆发导致碘代 X−射线造影剂(ICM)的使用增加,从而增加了污废水中的 ICM 浓度[12].由于 ICM 为含碘有机物,对生态环境和人体健康造成了潜在威胁[13].因此研究水环境中 ICM 的去除势在必行.目前,国内外对 ICM 去除方法主要有生物降解法、化学法、高级氧化法等.其中高级氧化工艺(AOPs)通过生成强氧化能力自由基达到去除污染物的目的,因具有较好的处理效果而受到广泛关注.其中过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术稳定、性价比较高,PMS 在紫外、热、碳质材料活化后生成·OH、SO_4^{-}·、O_2^{-}·等活性物种[14],能有效降解污染物.

本文以 OP 和 RM 为原料,通过浸渍共热解工艺,考察不同因素对 RM 碱性和结构的影响,制备高效、稳定的 RM@OPB 催化剂,选择非离子型碘代 X 射线造影剂−碘帕醇(IPM)为目标污染物,考察 RM@OPB 催化 PMS 降解 IPM 的效果、生成产物及其生态毒性,分析其降解路径,并通过 XRD、XPS 等解析 RM@OPB 催化 PMS 降解 IPM 的机理.研究结果为赤泥的资源化利用以及在新污染物治理修复应用提供一定理论依据.

1　材料与方法

1.1　实验试剂与仪器

实验试剂:NaOH,HCl,邻菲罗啉(分析纯,福晨化学试剂有限公司);无水乙醇、叔丁醇(TBA)、$Na_2S_2O_3·5H_2O$、对苯醌(p−BQ)(分析纯,福晨化学试剂有限公司),糠醇(FFA)(阿拉丁工业有限公司);甲醇(CH_3OH,色谱纯,广东化学试剂工程技术研究中心);碘帕醇($C_{17}H_{22}I_3N_3O_8$,纯度>99%,江苏爱康生物医药研发有限公司);香豆素($C_9H_6O_2$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);苯甲酸($C_7H_6O_2$,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂).

实验仪器:Aglient1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);酸碱 pH 值测试笔(上海虹益仪器仪表有限公司);CJJ78−1 磁力加热搅拌器(金坛市大地自动化仪器厂);Hach DR 紫外可见分光光度计(美国哈希公司);Oasis HLB 固相萃取柱(美国 Waters);KSL−1200X−J 马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司).

1.2　催化剂的制备

本文选用的拜耳法 RM 来自中铝山东有限公司,根据其提供的检测报告,RM 主要成分见表 1.

表 1　RM 的基本组成

Table 1　Basic components of RM

化学成分	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	TiO_2	其他
含量(%)	20.62	35.64	19.80	3.00	5.10	15.84

对 OP 和 RM 进行预处理.首先将新鲜的橙子皮用超纯水清洗,接着用无水乙醇浸泡 10min,继续用超纯水清洗,105℃干燥 10h,粉碎过 50 目筛.赤泥 105℃下干燥 24h 后粉碎过 100 目筛.

将一定质量预处理后的 RM 和 OP 加入 200mL 超纯水中,磁力搅拌器上连续浸渍搅拌 24h,过滤,80℃干燥 8h.然后置于马弗炉中分别在 600、700 和 800℃下热解 2h.得到的材料命名为 RM@OPB−*x*(其中 *x* 代表热解温度).

1.3 实验方法

1.3.1 IPM 降解试验 移取一定体积 IPM 储备液于 200mL 容量瓶,定容摇匀后转移到 250mL 烧杯中.依次添加 0.1g 的催化剂和 1.0mmol/L PMS 在磁力搅拌器上进行反应.一定时间取样 1mL,过 0.22μm 水系滤膜,放入装有 0.2mL、10mmol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液进样瓶中,进行 HPLC 分析.同一组实验重复三次,取平均值.IPM 降解率按式(1)计算.

$$降解率\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:C_0 和 C_t 分别代表 IPM 在 0 和 t 时刻的浓度, mg/L.

1.3.2 动力学计算 IPM 降解速率由一级动力学模型拟合,反应速率常数(k_{obs})根据方程式(2)计算.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{obs}t \quad (2)$$

式中:t 为反应时间,min,C_0 和 C_t 分别为 IPM 在 0 和 t 时刻的浓度, mg/L.

1.3.3 总铁和 Fe^{2+} 的测定 总铁和 Fe^{2+} 浓度采用邻菲啰啉比色法测定.IPM 降解实验过程中,一定时间取 1mL 反应液,过 0.22μm 水系滤膜后移至比色管中,稀释 50 倍,加入 10%盐酸羟胺溶液 1mL,5mL 缓冲溶液,摇匀后加入 2mL 0.5%邻菲啰啉,放置 15min,在 510nm 处测定吸光度,分析总铁浓度.Fe^{2+} 浓度测定除不加盐酸羟胺外同总铁测定.总铁和 Fe^{2+} 浓度计算按照式(3)计算.

$$Fe(mg/L) = \frac{C_{标,Fe\times 50}}{V} \quad (3)$$

式中:$C_{标,Fe}$ 为标线上查出总铁或 Fe^{2+} 的浓度,mg/L;V 为水样的体积,mL;50 为水样稀释最终体积,mL.

1.3.4 pH 值测定 取一定量 OP 和 RM,加入 200mL 超纯水混合均匀转移至转速为 500r/min 的磁力搅拌器上搅拌,一定时间测定溶液 pH 值.测量 m_{RM}:m_{OP}(1:1、1:2、1:2.5、1:3、1:4),搅拌时间(0、6、12、24 和 36h)对 RM 碱性调控的影响.pH 计测得搅拌结束时溶液的 pH 值即为最终 pH 值.

1.4 分析方法

1.4.1 IPM 浓度分析 采用 Agilent 1200 高效液相色谱仪进行分析.色谱柱:C18(Eclipse Plus, 4.6mm×150mm,5μm),流动相:10%甲醇和 90%磷酸盐缓冲液(pH=3.21),流速 0.6ml/min,柱温 30℃,波长 254nm,此条件下 IPM 的保留时间 t_R=5.8min.

1.4.2 IPM 的降解产物分析 采用 Oasis HLB 固相萃取柱对 30min 反应液进行萃取:加入 5mL 甲醇、0.5mol HCl 和超纯水活化萃取柱;200mL 水样以 3.0mL/min 流速通过萃取柱,并依次用 5mL 5%甲醇水溶液和超纯水以相同流速冲洗萃取柱,真空干燥后,用 10mL 甲醇淋洗;收集淋洗液,并溶解在 400μL 甲醇和 600μL 超纯水混合溶液中,离心(转速 10000r/min)6min,取上清液过 0.22μm 滤膜后进行检测.IPM 的降解产物使用 Ultimate 3000UPLC-Q Extractive Orbitrap 质谱系统(Thermo Scientific,US)进行分析.色谱分离使用 Eclipse Plus C18 色谱柱(100mm×4.6mm,3.5μm);柱温 30℃;流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈水溶液;采用正离子模式进行全扫描(100~1000,m/z),电喷雾 HESI 源,喷雾电压正离子 3.8kV,辅助气体温度 300℃,辅助流速 10mL/min.

1.4.3 RM@OPB 的表征 扫描电子显微镜(SEM,捷克 TESCAN MIRA LMS)研究 RM@OPB-x 的表面形貌;全自动比表面积及孔隙分析仪(BET,金埃谱 VSorb2800TP)测定比表面积与孔体积;X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku SmartLab SE)分析晶相;催化剂表面元素组成及相应的价态用 X 射线光电子能谱(XPS,美国 Thermo scientific K-Alpha)表征;傅里叶红外光谱仪(FTIR,美国 Thermo scientific Nicolet iS20)测定官能团种类;振动样品磁强计(VSM,美国 Lake Shore 8604)测定磁性;等离子体质谱仪(ICP-MS,安捷伦 7800ICP-MS)测定金属 Al 和 Ti 的含量.

1.4.4 生态毒性预测 通过生态结构与活性关系模型(ECOSAR)评估 IPM 及其降解产物对鱼类、水蚤和绿藻的急性和慢性毒性[15-16].急性毒性用半数致死浓度(LC50)和中位有效浓度(EC50)表示,慢性毒性用慢性值(ChV)表示.该软件预测主要基于对物质功能基团的评价,当一种物质同时含有多个有毒官能团时,选择毒性最大的数据.

2 结果与讨论

2.1 改性赤泥条件优化

初始 pH=6.7,PMS=1.0mmol/L,IPM=8mg/L,RM@OPB 投加量 0.5g/L 条件下进行了改性优化实验,结果如图 1(a-c)所示.热解温度 800℃,m_{RM}:

m_{OP}=1:2.5 时,橙皮对赤泥不同浸渍时长对 IPM 的降解效果如图 1(a)所示.浸渍时间分别为 6、12、24 和 36h,IPM 的降解率分别为 63.8%(k_{obs}=0.017min^{-1})、75.2%(k_{obs}=0.024min^{-1}) 、 96.5%(k_{obs}=0.065min^{-1}) 和 99.3%(k_{obs}=0.076min^{-1}).浸渍时间 24h 时,调整 m_{RM}:m_{OP} 分别为 1: 1、1:2、1:2.5、1:3 和 1:4,结果如图 1(b).m_{RM}:m_{OP}=1:2.5 时, IPM 的降解效果最佳(96.5%).过多的 RM 负载量导致降解率降低,表明需要足够的 OP 作为载体.RM 负载量过少降解率也明显降低,这是因为需要足够的 RM 作为 Fe 源活化 PMS.m_{RM}:m_{OPB}=1:2.5,浸渍时间 24h,不同热解温度(600~800℃)下 IPM 的降解结果如图 1(c)所示.随着热解温度的升高,IPM 的降解效果越好,在 800℃热解条件下 IPM 的降解率达到了 96.3%,而在 600 和 700℃时,IPM 的降解率分别为 57.8%和 79.2%.这是因为 RM 中 Fe 相的变化发生在特定的温度范围内,当温度升高到 600℃以上时,Fe_2O_3 开始转变为 Fe_3O_4,温度达到 800℃时进一步转变为 Fe^0[1].

图 1(d−e)为 OP 与 RM 共浸渍后 RM 的碱性调节.图 1(d)表明,浸渍时间从 0h 增加至 24h,溶液 pH 值从 11.0 降至 7.27.继续延长至 36h,pH 值几乎不变.RM 与 OP 不同质量比的结果如图 1(e),当 m_{RM}:m_{OP}=1:0 时,初始 pH=11.0,24h 后为 9.98,表明赤泥碱性较强且 pH 值降低缓慢.m_{RM}:m_{OP}=1:4 时,溶液 pH 值由 11.0 下降至 7.04,OP 能够有效降低 RM 碱性,这应该与 OP 的小分子有机酸有关[17].浸渍过程中,随着 OP 用量的增加,产生更多的小分子有机酸,有助于赤泥碱性的降低.

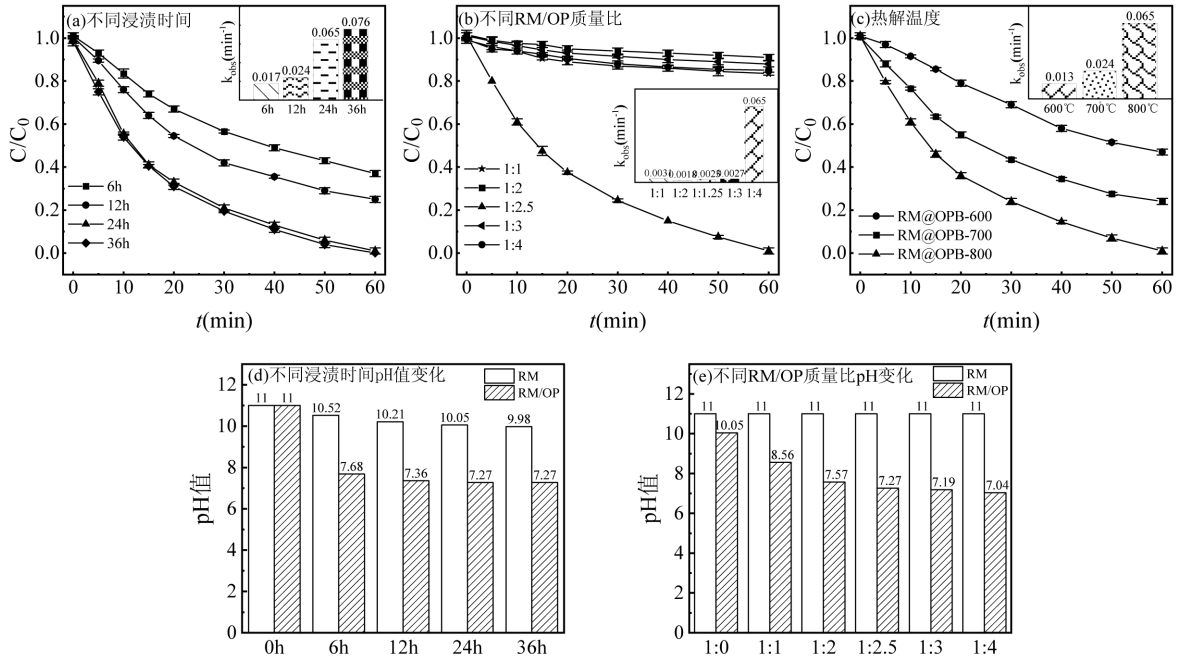


图 1　浸渍时间、RM/OP 质量比、热解温度对 IPM 去除效果的影响以及浸渍时间、RM/OP 质量比对 RM 碱性的影响

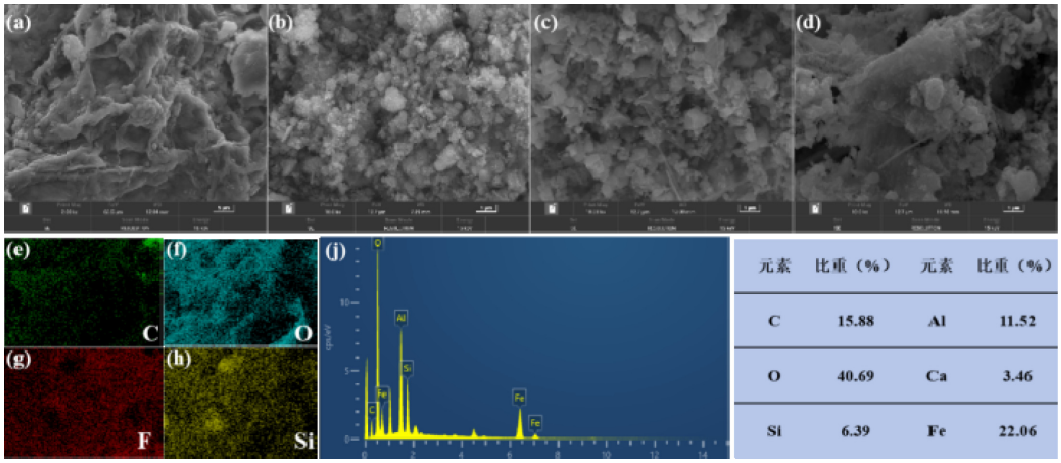
Fig.1　The effects of impregnation time, RM/OP mass ratio, and pyrolysis temperature on IPM removal efficiency, as well as the impacts of impregnation time and RM/OP mass ratio on the alkalinity of RM

2.2　RM@OPB 表征

2.2.1　SEM 分析　SEM 结果如图 2 所示. OPB−800 呈疏松而不均匀的表面结构且存在孔径(图 2(a)),这是由于 OPB 中的有机物在热解过程中蒸发而产生的.RM−800 的粒径较小呈致密不均匀的立方体或球形颗粒(图 2(b)).在 RM@OPB−800 中观察到均匀分布的片状结晶和球形颗粒,这些球形颗粒为 Fe^0 颗粒(图 2(c−d)).对比其他生物炭改性赤泥的结果[18],本研究赤泥分散在 OPB 的外表面和孔内(图 2(d)).EDS 扫描图像显示,RM@BC−800 表面元素为 C、O、Ca、Fe、Al 和 Si.其中 C 主要来源于 OP 热解形成的生物炭,而 Fe、Al 和 Si 归因于 RM.

2.2.2　BET 分析　表 2 为不同材料 BET 分析结果. RM 和 OPB−800 比表面积为 12.71 和 362.24m^2/g,

RM@OPB-600、RM@OPB-700 和 RM@OPB-800 分别为 130.63、116.38 和 43.13m^2/g.热解温度升高,RM@OPB 比表面积有所减小,这是由于更多的 RM 颗粒分布在生物炭表面沟壑以及孔道内.图 3(a)的 N_2 吸附-脱附曲线表明 RM 为Ⅲ型吸附等温线,为无孔结构.OPB 及 RM@OPB-x 为"IV"型,伴随着滞后回环,说明存在大量介孔[19],孔径主要集中在 1~10nm.



元素	比重（%）	元素	比重（%）
C	15.88	Al	11.52
O	40.69	Ca	3.46
Si	6.39	Fe	22.06

图 2 OPB-800、RM-800 的 SEM 图谱和 RM@OPB-800 的 SEM、EDS 图谱

Fig.2 The SEM images of OPB-800 and RM-800, along with the SEM-EDS mappings of RM@OPB-800

表 2 不同材料的比表面积和孔径

Table 2 Specific surface area and pore size of different materials

样品	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
OPB-800	362.24	0.012	0.113	2.64
RM-800	12.71	0.385	0.0003	120.22
RM@OPB-600	130.63	0.186	0.024	11.48
RM@OPB-700	116.38	0.165	0.017	11.95
RM@OPB-800	43.13	0.138	0.005	12.88
RM@OPB-800-反应后	59.25	0.158	0.005	7.72

2.2.3 FTIR 分析 FTIR 结果如图 4(a)所示,3445cm^{-1} 归因于-OH 基团的伸缩和形变振动[20].1640cm^{-1} 属于 C=O 伸缩振动[21],1010cm^{-1} 则归因于 C-O 和 Si-O 伸缩振动[22].此外,2960cm^{-1} 对应于碳环上的 C-H[23],575cm^{-1} 的吸收峰来自 Fe-O,这表明在催化剂中存在 Fe 化合物[24].RM 和 RM@OPB-800 中观察到显著的 Si-O 和 C-O 峰,而在 RM@OPB-600 和 RM@OPB-700 中峰的强度较弱.C=O 和-OH 峰强度随热解温度升高而降低,这主要是由于碳化过程中的脱氧和脱水反应[25],导致催化材料的芳构化程度更高.此外,Fe-O 峰随热解温度升高而降低,进一步证明在热解过程中 Fe 组分从铁氧化物向 Fe^0 的转变.

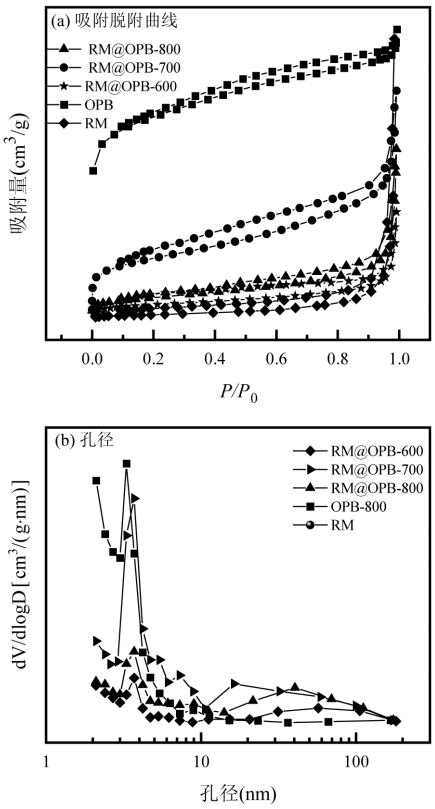


图 3 不同材料的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig.3 The N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution profiles of different materials

2.2.4 XRD 分析 不同材料的 XRD 光谱如图 4(b)

所示,原始 RM 主要由方解石($CaCO_3$)、赤铁矿(Fe_2O_3)、锐钛矿(TiO_2)、石英(SiO_2)和氧化铝(Al_2O_3)等组成.橙皮改性后 RM 含有的 Ca 大部分被去除,因此可以看到 RM@OPB−*x* 方解石、石英等的衍射峰强度相比于 RM 大幅削弱.RM@OPB−*x* 图谱中,Fe_3O_4 衍射峰的强度更强,这可能因为 RM@OPB−*x* 比 RM 的结晶度更高[26].热解温度达到 800℃时, 45.2°处出现清晰的 Fe^0 衍射峰.橙皮在高温条件生成 CO 和 H_2,促进 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 和 Fe^0 的转化.

2.2.5　XPS 分析　OPB−800、RM−800 和 RM@OPB−*x* 的 XPS 光谱见图 4(c).OPB 的主要元素是 C、O 和 Ca,RM 的主要元素是 C、O、Al、Si、Fe 和 Ti,而 RM@OPB−*x* 的元素为 C、O、Fe、Ti、Si、Ca、Al.其中 Fe 元素出现在 RM@OPB−*x* 中,表明 RM 成功地负载在 OP 上.图 4(d)中给出了 XPS 光谱拟合的特征峰和相应的结合能.位于 709.6 的峰为 Fe^{2+}的 2p3/2 和 2p1/2 信号,711.4 和 725.0eV 的峰属于 Fe^{3+}的 2p3/2 和 2p1/2 轨道[27].仅在 RM@OPB−800 的 Fe 2P 谱中观察到位于 704.81eV 处的 Fe^0 峰,这与 XRD 图谱的结果一致.

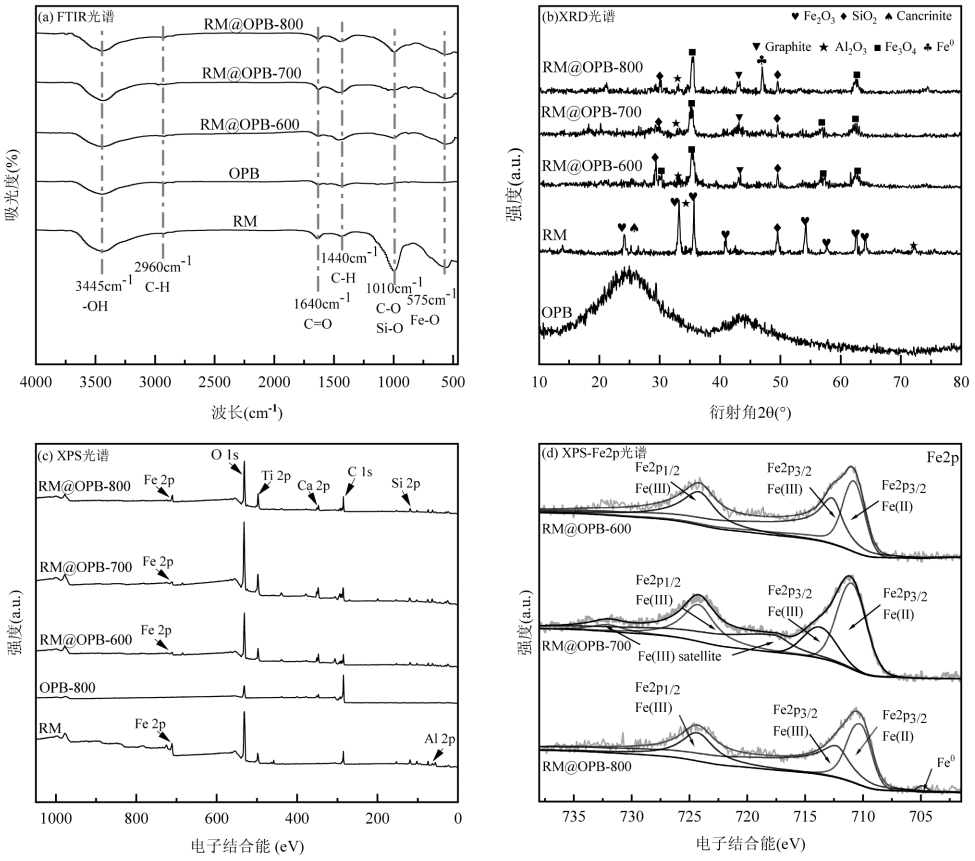


图 4　不同材料的 FTIR、XRD、XPS 光谱以及 RM@OPB−*x* 的 Fe 2p XPS 光谱

Fig.4　The FTIR,XRD, and XPS spectra of different materials, as well as the Fe 2p XPS spectra of RM@OPB−*x*

2.3　RM@OPB−800 的催化性能

IPM 浓度 8mg/L,PMS 浓度 1.0mmol/L,RM−800、OPB−800 和 RM@OPB−800 投加量 0.5g/L, pH=6.7 时,考察不同体系对 IPM 的降解情况,结果如图 5 所示.由图 5(a)可知,单独 PMS 在 60min 内仅降解了 12%的 IPM, PMS 具有较高的氧化还原电位(E_0=1.82V)及自分解产生 $^1O_2$[28],但自分解生成的 $^1O_2$ 是有限的[29].OPB−800 和 OPB−800/PMS 对 IPM 的去除率分别为 30.2%和 38.2%, OPB 对 IPM 具有一定的吸附效果,OPB 的含氧官能团能促进 PMS 的活化.RM 对 IPM 几乎没有吸附效果.RM/PMS 体系 IPM 的降解率提升至 25.8%.RM@OPB−800 对 IPM 的吸附率为 8%,加入 PMS 后提高至 96.5%,OPB 使 RM 颗粒均匀分散,并在热解过程中将 RM 中的 Fe_2O_3 转化为 Fe_3O_4 及 Fe^0(见 XRD 和 XPS 结果),从而提高了对 PMS 的活化[32],表明 OP 改性 RM 显著

增强其催化 PMS 氧化 IPM.

RM@OPB−800/PMS 体系中金属 Fe 采用邻菲啰啉比色法测定,Al 和 Ti 用等离子体质谱仪测定.如图 5(c)所示,随着反应的进行,观察到 Al、Fe 和 Ti 浸出在持续增加.当反应至 30min 时,Al(0.11mg/L)、Fe(0.21mg/L) 和 Ti(0.039mg/L)浸出趋于平衡.反应结束(60min)后,测得 Al、Fe 和 Ti 浸出分别为 0.12、0.23 和 0.04mg/L.进一步将 RM@OPB−800 与其他赤泥材料的催化活性和 Fe^{2+}浸出进行比较(表 3),本研究所采用的体系在较少的投加量以及较低 PMS 浓度下 60min 内可以高效去除 IPM,且金属浸出量也较低, RM@OPB−800 表现出明显的优越性.

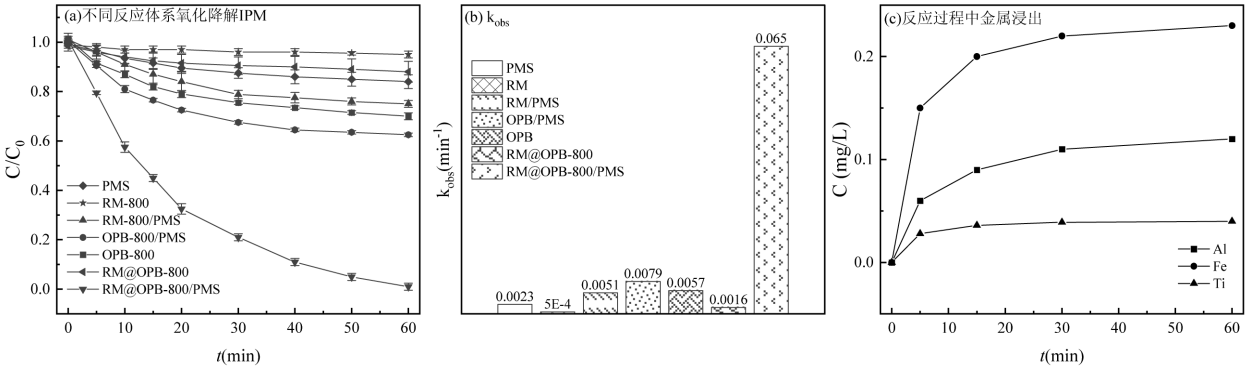


图 5 不同体系中 IPM 的降解率及其相应的 k_{obs} 以及 RM@OPB−800/PMS 体系反应过程中金属浸出

Fig.5 The degradation efficiency of IPM in different systems, their corresponding observed rate constants k_{obs} and the metal leaching during the reaction process in the RM@OPB−800/PMS system

表 3 不同赤泥基材料活化 PMS 降解污染物的效率及 Fe^{2+}浸出

Table 3 The efficiency of different red mud based materials−activated PMS system and Fe^{2+} leaching

催化剂	投加量(g/L)	氧化剂浓度(mmol/L)	时间(min)	降解率(%)	Fe2+浸出浓度(mg/L)	污染物	参考文献
赤泥基 ZnFe2O4	0.5	20.0	300	86.3	0.15	四环素	[31]
RMB−900	1.0	2.86	10	98.0	0.83	酸性红 G	[4]
RMPs	2.0	1.75	180	100	0.06	磺胺嘧啶	[32]
CFSRM	2.0	8.0	60	85.97	1.25	盐酸罗美沙星	[33]
RM@BC−800	0.6	2.0	30	100	2.67	磺胺甲恶唑	[18]
RM@OPB−800	0.5	1.0	60	96.5	0.23	碘帕醇	本文

2.4 RM@OPB−800/PMS 体系的催化机理

2.4.1 活性物种的鉴定 为了确认 RM@OPB−800 氧化 IPM 的主要活性物种,pH=6.7,PMS=1.0mmol/L, IPM=8mg/L,RM@OPB−800 投加量 0.5g·L^{-1} 下进行了淬灭实验,结果如图 6 所示.图 6(a)中,加入 50 和 100mmol/L 甲醇(MeOH)抑制 $SO_4^{\cdot-}$和·OH[34],IPM 的去除率由 96.5%分别降低至 95.1%和 94.5%;加入适量叔丁醇(TBA) (50 和 100mmol/L)抑制·OH[35],IPM 的去除率从 96.5%分别降至 93.6%和 92.3%.说明·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$不是该体系起作用的主要自由基,图 6(e−f)也证明了体系中存在·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$.进一步加入 0.2mmol/L 的对苯醌(p−BQ)选择性淬灭 $O_2^{\cdot-}$[36], IPM 的降解率由 96.5%下降至 87.4%,说明 $O_2^{\cdot-}$参与了 IPM 的降解,但反应过程中大部分作为中间体生成 $^1O_2$.使用 DMPO 作为 $O_2^{\cdot-}$的捕获剂(图 6(b)),检测到 DMPO− $O_2^{\cdot-}$的信号峰,确认了体系中确实存在 $O_2^{\cdot-}$.添加 10mmol/L 糠醇(FFA)作为 $^1O_2$的清除剂后[37], IPM 的降解率仅有 11%,说明 $^1O_2$对 IPM 的降解发挥重要作用.如图 6(d)所示,使用 TEMP 作为 $^1O_2$的捕获剂,检测到 TEMP−$^1O_2$的信号峰,说明体系中确实生成了 $^1O_2$.

2.4.2 反应前后 RM@OPB−800 的表征 反应前后 RM@OPB−800 的比表面积变化如表 2 所示,反应后比表面积由 43.13m^2/g 提升至 59.25m^2/g,说明降解过程中催化剂表面和孔隙内的铁物种参与反应后进入溶液.反应前后 RM@OPB−800 的红外光谱中(图 7(a))1640cm^{-1} 处的吸收峰偏移至 1633cm^{-1},表明生物炭上的 C=O 参与了 PMS 的催化[38].此外, 575cm^{-1}(Fe−O)处的吸收峰强度增强.反应前后

RM@OPB−800 的 XRD(图 7(b))显示 Fe^0 和 Fe_3O_4 的衍射峰强度降低,表明 Fe 参与了催化 PMS 氧化 IPM 的反应.反应前后 RM@OPB−800 的 XPS 精细谱如图 7(c)~(e)所示,反应后 C=O 的含量下降,C=O 可能是催化 PMS 的活性中心[39].对于 Fe 2p 精细光谱,观察到 Fe^{2+}、Fe^{3+}和 Fe^0 的峰.反应后 Fe^{2+}和 Fe^0 的含量下降, Fe^{3+}含量增加,表明 Fe^0、Fe^{2+}和 Fe^{2+}/ Fe^{3+}氧化还原对参与了反应.

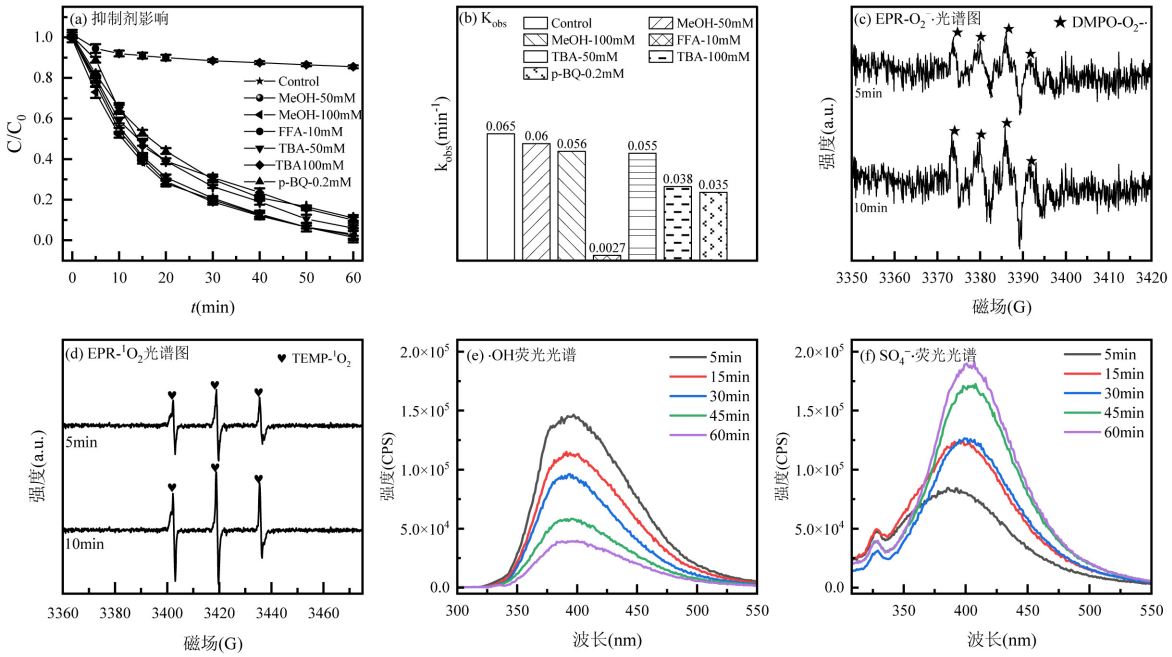


图 6　不同淬灭剂对 IPM 降解率的影响,RM@OPB−800/PMS 体系中 EPR 光谱和三维荧光光谱

Fig.6　The effects of different quenchers on the degradation efficiency of IPM, and the EPR spectra and three−dimensional fluorescence spectra in the RM@OPB−800/PMS system

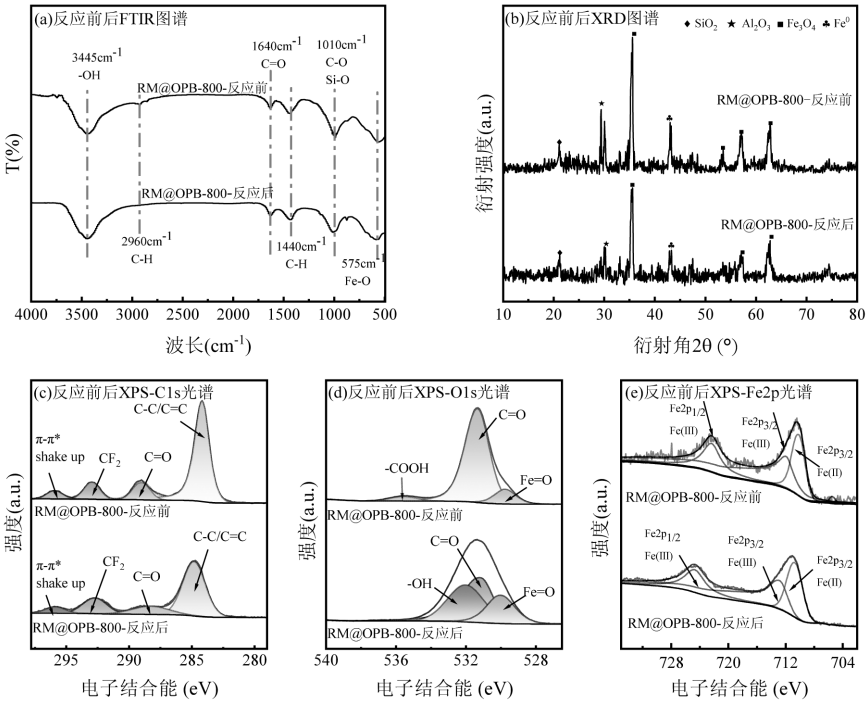


图 7　RM@OPB−800 反应前后的 FTIR、XRD、XPS 图谱

Fig.7　The FTIR, XRD and XPS spectra of RM@OPB−800 before and after the reaction

2.4.3 降解机理 推测 RM@OPB−800/PMS 降解 IPM 的机理如图 8 所示.生物炭的 C=O 可将电子转移到 PMS,促进 PMS 的自分解产生 $^1O_2$[40]. Fe^0 和 Fe^{2+}直接催化 PMS,使 O−O 裂解生成·OH 和 SO_4^{-}·. Fe^{2+}失去电子转化为 Fe^{3+},HSO_5^-可将 Fe^{3+}还原为 Fe^{2+},生物炭上的石墨化结构可促进电子转移,有利于体系中的 Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原循环.电子转移作为一种非自由基途径,也能促进 PMS 分解产生·OH 和 SO_4^{-}·[41].·OH、SO_4^{-}·和 O_2^{-}·在反应过程中可转化为 $^1O_2$,最终 IPM 被 $^1O_2$ 降解.

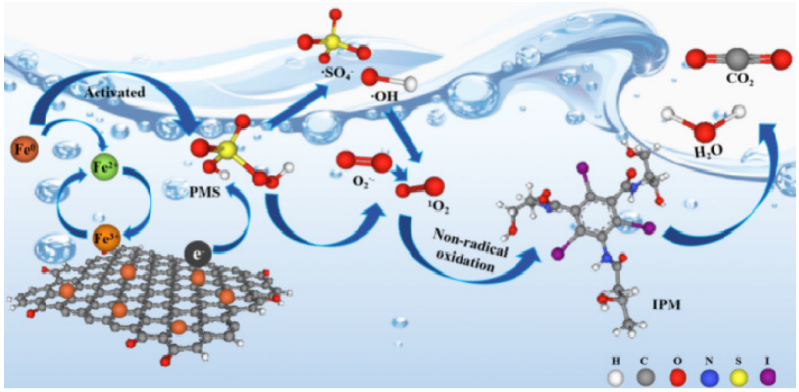


图 8 RM@OPB−800/PMS 氧化 IPM 的可能机理

Fig.8 The possible mechanisms for oxidizing IPM in the RM@OPB−800/PMS system

2.5 IPM 的降解途径及降解产物的生态毒性分析

2.5.1 降解产物及路径 通过 HPLC/MC 分析 RM@OPB−800/PMS 体系降解 IPM 过程中共生成 12 种产物.根据氧化产物(OP)的保留时间和化学结构,推测 IPM 的可能降解途径如图 9 所示.IPM 氧化过程中苯环对称侧链间的碘,易得电子发生脱碘反应[43],如 OP−651 就是主要由脱碘反应形成,同时脱掉的碘会以各种无机碘(I^-、IO_3^-等)形式存在[42]. OP−651 经过羟基加成生成 OP−667,后发生脱氢脱碘反应生成 OP−415.IPM 侧链上的酰胺键(−CO−NH−)易水解发生断裂,进一步通过氨基(−NH_2)氧化为硝基(−NO_2)生成 OP−609[43].

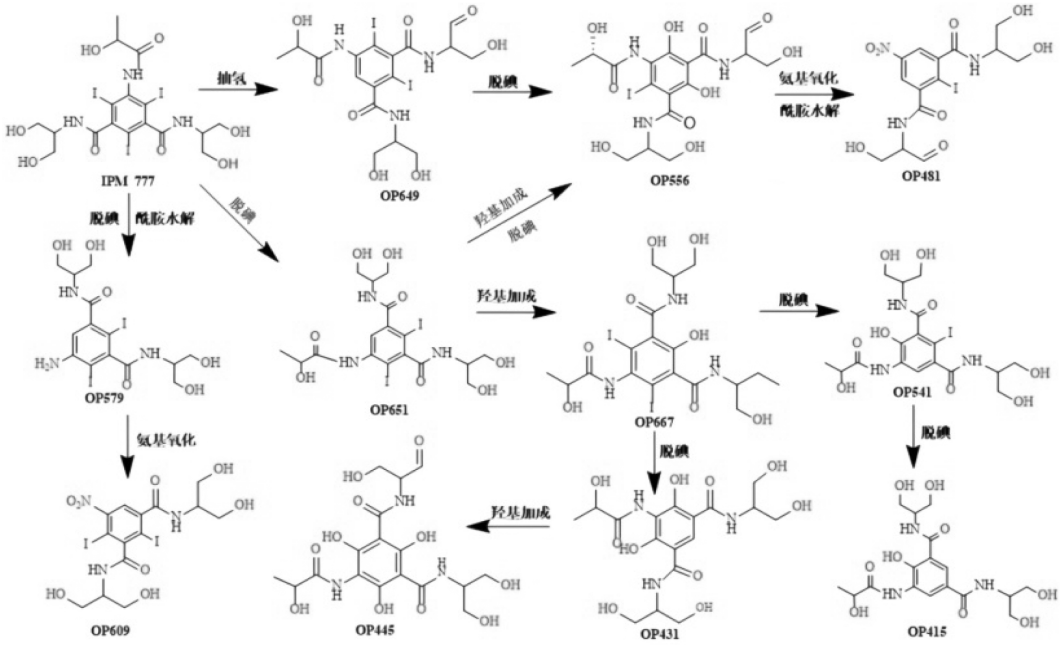


图 9 RM@OPB−800/PMS 氧化 IPM 可能降解路径

Fig.9 The possible degradation path of RM@OPB−800/PMS oxidation IPM

OP−649 可能是 IPM 的酮类衍生物,由 IPM 的对称链上的脱氢反应生成,Jeong 曾提出碘普梅尔中间产物的侧链上会发生脱氢反应产生酮类衍生物,Perez 同样认为碘普罗胺光解过程中产生的酮官能团是由羟基侧链中的亚甲基基团脱氢得到的,而碘普梅尔、碘普罗胺和 IPM 均为 ICM,且结构相似[44-45].OP−649 进一步经过脱碘、氨基氧化和酰胺水解生成 OP−481.最终,这些有机产物在活性成分的作用下进一步被氧化和分解成小分子无机物,从而完成了整个 IPM 的降解过程.图 10 所示,反应至 60min 时,IPM 去除率为 96.5%, TOC 去除率为 26.8% 小于 IPM,表明 IPM 被氧化生成的中间产物没有被完全矿化.继续反应,观察到 TOC 去除率也在持续增加.也说明随着反应的进行,IPM 最终被矿化为 CO_2 和 H_2O.

2.5.2　生态毒性分析　IPM 及其氧化产物的急性毒性和慢性毒性如图 11 所示.急性毒性评估中,IPM、OP−651、OP−649、OP−609、OP−481 和 OP−415 为无害产物.OP−541、OP−579、OP−445 和 OP−556 对水蚤和绿藻有害,OP−431 对水蚤有害.苯酚胺的存在是 OP−667 对水蚤有毒的原因.慢性毒性预测中,IPM、OP−651、OP−667、OP−609、OP−481 和 OP−415 为无害产物.OP−541、OP−579、OP−445 和 OP−556 对 3 种生物都显示出有害,OP−431 对鱼类和水蚤有害,OP−579 对水蚤有毒.综上, RM@OPB−800/PMS 降解 IPM 过程中无剧毒的中间产物产生,但仍有一定的生态风险.ECOSAR 预测结果是基于已知的毒性数据和化合物结构特征进行推断,因此预测结果存在一定的不确定性.

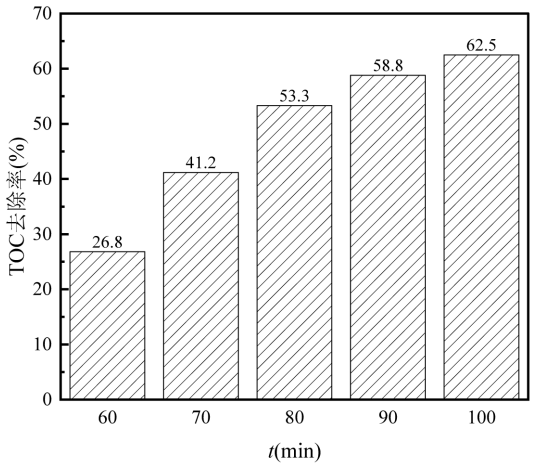


图 10　RM@OPB−800/PMS 体系的 TOC 去除率

Fig.10　TOC removal rate of RM@OPB−800/PMS system

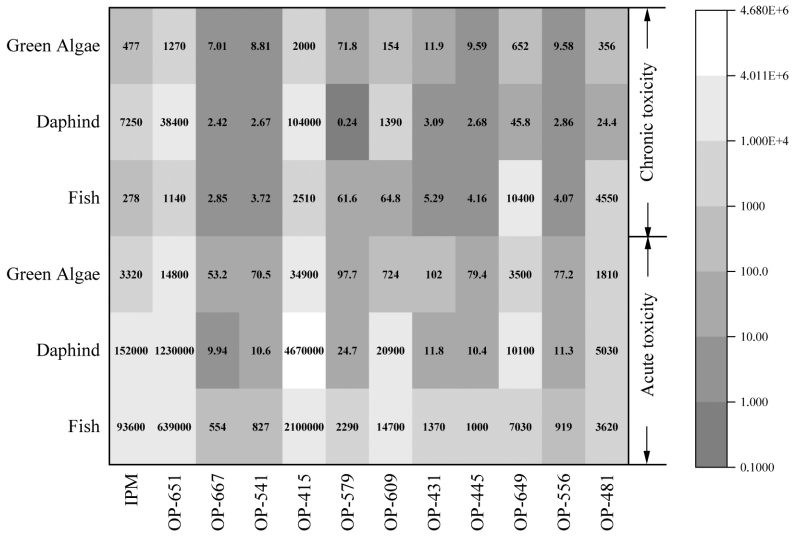


图 11　IPM 及中间产物的急性毒性和慢性毒性预测

Fig.11　Prediction of acute toxicity and chronic toxicity of IPM and intermediates

2.6　影响因素

其他实验条件同 1.3.1,考察 RM@OPB−800 投加量(0.25~0.6g/L)、PMS 浓度(0.5~1.2mmol/L)、反应温度(20℃~40℃)和初始 pH 值(3.0~11.0)对 IPM 降解的影响(图 12).由图 12(a)所示,随着催化剂投加量从 0.25g/L 增加到 0.5g/L,IPM 降解率从 57.5%增加到 96.5%,投加量的增加提高了 ROS 的产生以及提供了足够的活性位点.当投加量增加到 0.6g/L,反应

速率常数 k_{obs} 变化不明显,与其他研究结果类似[46].如图 12(b)所示,当 PMS 从 0.6mmol/L 增加到 1mmol/L 时,60min,IPM 降解率从 65.3%增加到 96.5%,继续增加 PMS 浓度为 1.2mmol/L 时,k_{obs} 由 0.065min^{-1} 升高到 0.068min^{-1}.温度从初始 20℃升至 40℃,IPM 去除速率明显上升.40℃时反应 40min 去除 99.7%的 IPM,反应速率为 0.088min^{-1},约为常温条件下的 1.5 倍.这是因为温度升高,分子间的热运动更剧烈,分子间碰撞的概率更大,促进了催化反应的进行;此外,PMS 可被热活化,因此温度升高也会促进活性自由基的产生,从而提高对 IPM 的去除效果[47].

溶液 pH 值在铁基催化剂/氧化剂体系中起至关重要的作用,会影响铁物种的存在形式[48]、氧化剂的分解[49]以及有机污染物的存在状态[50].图 13(d)显示 pH 值从 3.0 增加到 11 时,60min 时 IPM 的去除率从 10.8%提升到 95.8%.pH=3 条件下会生成 $Fe(OH)^{2+}$ 和$(Fe(H_2O))^{2+}$,减少 Fe^{2+}的量,抑制对氧化剂的催化作用,且该条件下反应过程中溶液 pH<pH_{zpc}(6.2),催化剂表面带正电,IPM(P_{ka}=10.7)以阳离子形式存在,增加了与 IPM 的排斥力.PMS 的 pH_{zpc} 为 9.4,在 0<pH<9.4,以阴离子 HSO_5^-形态存在;当溶液 pH>9.4 时,被转化为 SO_5^{2-}[52].因此当溶液 pH 值大于 9.4 时,会促进 PMS 分解生成 $^1O_2$,从而提高 IPM 的降解效果[52].在高 pH(>11)下会分解为 SO_4^{2-}、O_2 和 H_2O,抑制 SO_4^{-}·的产生,但 SO_4^{-}·在该体系中作用较小,因而影响不大.

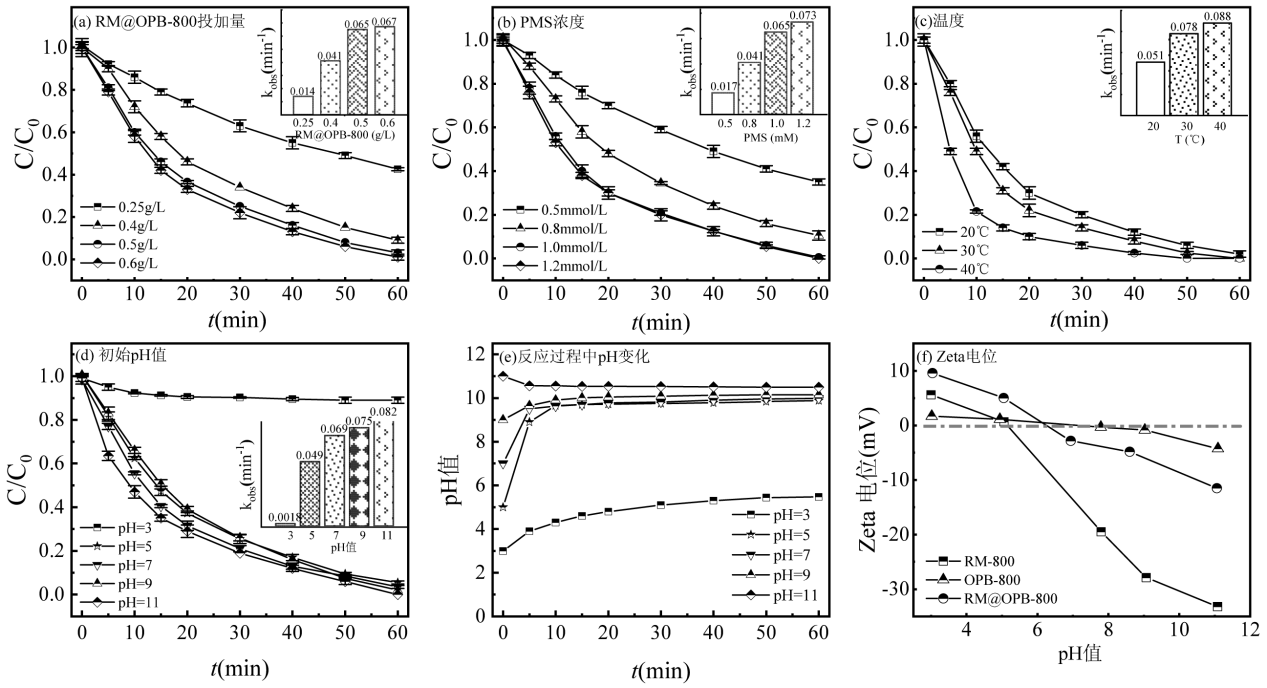


图 12 RM@OPB−800 投加量、PMS 浓度、反应温度、初始 pH 值对 IPM 的降解效果及反应过程中溶液 pH 变化和 RM、OPB、RM@OPB−800 的 Zeta 电位

Fig.12 The effects of RM@OPB−800dosage, PMS concentration, reaction temperature, and initial pH on the degradation efficiency of IPM,and the changes in solution pH during the reaction process and the zeta potentials of RM, OPB, RM@OPB−800

2.7 RM@OPB−800 的重复利用性

在实际水处理过程中,催化剂的可重复使用性尤为重要.IPM 浓度 8mg/L,PMS 浓度 1.0mmol/L,RM@OPB−800 投加量 0.5g/L,pH=6.7 时,考察其重复利用性,如图 13(a)所示,RM@OPB−800 经过 4 次循环使用后对 IPM 的降解效果逐渐下降,IPM 降解率依次为 98.5%、83.2%、69.5%、51.3%.催化剂表面形成的中间产物会导致活性中心减少,导致 IPM 去除率降低.RM@OPB−800 在 4 次循环后仍能去除约 50%的 IPM,证明 RM@OPB−800 性能稳定.RM@OPB−800 在 3 个循环后的失活主要归因于 Fe 的部分损失和活性位的消耗(图 13(b)),使用后的 RM@OPB−800 仍具有磁性,但其饱和磁化率比使用前降低了 3.09emu/g.这是因为其表面部分 Fe 被氧化

释放到溶液中,导致催化剂表面铁含量降低,磁性也随之降低.另一个原因是副产物覆盖了活性位点,阻止了非自由基在表面的产生.由于RM@OPB−800具有良好的磁性,4 次循环的回收率均在 95%以上.

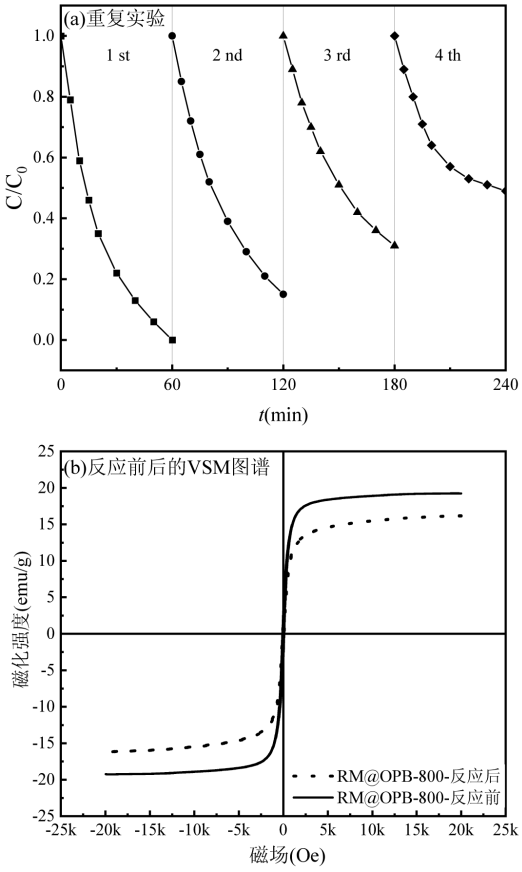


图 13　RM@OPB−800 的重复利用性和使用前后的 VSM 图谱

Fig.13　The reusability of RM@OPB−800 and the VSM spectra before and after use

3　结论

3.1　以固废赤泥为铁源、橙皮为碳源,成功合成了新型催化剂 RM@OPB−800,具有优异的 PMS 活化能力,60min 内去除 96.5%的 IPM,Fe^{2+}的浸出为 0.23mg/L.

3.2　机理研究表明 PMS 主要被 RM@OPB−800 中的 Fe^0 和 Fe^{2+}激活产生不同的自由基,这些自由基反应生成 $^1O_2$,最后 IPM 被 $^1O_2$ 降解.在此过程中,催化剂内部的 Fe^0 在 PMS 活化中起主要作用.

3.3　IPM 在 RM@OPB−800/PMS 降解过程中共有 12 种产物生成,降解路径包括酰胺键水解及氧化、脱氢和苯环上脱碘.

参考文献：

[1] Yoon K, Cho D W, Tsang Y F, et al. Synthesis of functionalised biochar using red mud, lignin, and carbon dioxide as raw materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,361:1597−1604.

[2] Khairul M A, Zanganeh J, Moghtaderi B. The composition, recycling and utilisation of bayer red mud [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019,141:483−498.

[3] Loebsack G, Kang K, Klinghoffer N B, et al. Adsorption mechanisms and optimal production of magnetic biochar composites from red mud and soft wood biomass [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024,177:106340.

[4] Li H, Shi B, Fu X, et al. Preparation and application of red mud−based zero−valent iron heterogeneous fenton catalyst: a new idea for red mud recycling [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3):109998.

[5] Cheng N, Wang B, Wu P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: a review [J]. Environmental Pollution, 2021,273:116448.

[6] Cho D W, Yoon K, Ahn Y, et al. Fabrication and environmental applications of multifunctional mixed metal−biochar composites (MMBC) from red mud and lignin wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,374:412−419.

[7] Wu C, Huang L, Xue S G, et al. Arsenic sorption by red mud−modified biochar produced from rice straw [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24(22):18168−18178.

[8] Wang J, Shen M, Wang H, et al. Red mud modified sludge biochar for the activation of peroxymonosulfate: singlet oxygen dominated mechanism and toxicity prediction [J]. Science of the Total Environment, 2020,740:140388.

[9] Liang W, Couperthwaite S J, Kaur G, et al. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014,423:158−165.

[10] Cai T, Yang M, Pan R. Study on the effect of sodium removal from citric acid pretreated red mud on the physical properties of red mud [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024,31(31):44191−44204.

[11] Siles J A, Vargas F, Gutiérrez M C, et al. Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co−composting technologies [J]. Bioresource Technology, 2016,211:173−182.

[12] Wang J, Shen J, Ye D, et al. Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: suggestions for disinfection strategy during coronavirus disease 2019 (COVID−19) pandemic in China [J]. Environmental Pollution, 2020,262:114665.

[13] 魏　红,滕锐杰,郑佳欣,等.Cu(Ⅱ)催化 NaOCl 氧化碘帕醇的效果和过程解析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3167−3178.
Wei H, Teng R J, Zheng J X, et al. The performance and process analysis of copper ion activated chlorine system in the removal of Iopamidol [J]. China Environmental Science, 2024,44(6):3167−3178.

[14] Luo J, Bo S, Qin Y, et al. Transforming goat manure into surface−loaded cobalt/biochar as PMS activator for highly efficient ciprofloxacin degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395:125063.

[15] Wang Y, Yan P, Dou X, et al. Degradation of benzophenone−4by

peroxymonosulfate activated with microwave synthesized well-distributed $CuBi_2O_4$ microspheres: theoretical calculation of degradation mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 290:120048.

[16] Wu L, Guo P, Wang X, et al. The synergy of sulfur vacancies and heterostructure on CoS@FeS nanosheets for boosting the peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,446:136759.

[17] Wang C, Zhang X, Sun R, et al. Neutralization of red mud using bio-acid generated by hydrothermal carbonization of waste biomass for potential soil application [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271:122525.

[18] Xu K, Lin Q, Fan X, et al. Enhanced degradation of sulfamethoxazole by activation of peroxodisulfate with red mud modified biochar: synergistic effect between adsorption and nonradical activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,460:141578.

[19] Fu H, Zhao P, Xu S, et al. Fabrication of $Fe_3O_4$and graphitized porous biochar composites for activating peroxymonosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: insights on the mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,375:121980.

[20] Zou C, Ma C, Zhao J, et al. Characterization and non-isothermal kinetics of shenmu bituminous coal devolatilization by TG-MS [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017,127:309-320.

[21] Ma J, Zhou B, Zhang H, et al. Fe/S modified sludge-based biochar for tetracycline removal from water [J]. Powder Technology, 2020,364: 889-900.

[22] Zhang H, Yue X, Li F, et al. Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups [J]. Science of the Total Environment, 2018,631-632:795-802.

[23] Yu J, Tang L, Pang Y, et al. Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: internal electron transfer mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,364:146-159.

[24] Du L, Xu W, Liu S, et al. Activation of persulfate by graphitized biochar for sulfamethoxazole removal: the roles of graphitic carbon structure and carbonyl group [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020,577:419-430.

[25] Wang S, Zhao M, Zhou M, et al. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,373:820-834.

[26] Xiao P, Jiang D, Ju L, et al. Construction of RGO/$CdIn_2S_4$ /g-C_3N_4ternary hybrid with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Applied Surface Science, 2018,433:388-397.

[27] Hu J, Zhang P, An W, et al. In-situ Fe-doped g-C_3N_4heterogeneous catalyst via photocatalysis-fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,245:130-142.

[28] Zhang Q, He D, Li X, et al. Mechanism and performance of singlet oxygen dominated peroxymonosulfate activation on CoOOH nanoparticles for 2,4-dichlorophenol degradation in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,384:121350.

[29] Sonawane S, Rayaroth M P, Landge V K, et al. Thermally activated persulfate-based advanced oxidation processes — recent progress and challenges in mineralization of persistent organic chemicals: a review [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2022,37:100839.

[30] Qin Y, Li X, Wang L, et al. Valuable cobalt/biochar with enriched surface oxygen-containing groups prepared from bio-waste shrimp shell for efficient peroxymonosulfate activation [J]. Separation and Purification Technology, 2022,281:119901.

[31] 李瑞华,刘 璐.赤泥基 $ZnFe_2O_4$ 光催化降解抗生素四环素的研究 [J]. 化学工程师, 2022,36(11):42-46.
Li Rui hua, Liu Lu.Study on photocatalytic degradation of tetracycline by red mud based $ZnFe_2O_4$ [J]. Chemical Engineer, 2022,36(11):42-46.

[32] Feng Y, Wu D, Liao C, et al. Red mud powders as low-cost and efficient catalysts for persulfate activation: pathways and reusability of mineralizing sulfadiazine [J]. Separation and Purification Technology, 2016,167:136-145.

[33] Xiao J, Zhang L, Gu J, et al. Enhanced degradation of high concentration lomefloxacin hydrochloride by three-dimensional electrocatalytic system with novel red mud-based $CuFeS_2/FeS_2$ particle electrode [J]. Separation and Purification Technology, 2024: 131214.

[34] Dong H, Hou K, Qiao W, et al. Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,359:1046-1055.

[35] Gao P, Tian X, Fu W, et al. Copper in $LaMnO_3$ to promote peroxymonosulfate activation by regulating the reactive oxygen species in sulfamethoxazole degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,411:125163.

[36] Liu F, Cao J, Yang Z, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by cobalt-doped MIL-53(al) for efficient tetracycline degradation in water: coexistence of radical and non-radical reactions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 581:195-204.

[37] Appiani E, Ossola R, Latch D E, et al. Aqueous singlet oxygen reaction kinetics of furfuryl alcohol: effect of temperature, pH, and salt content [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2017, 19(4):507-516.

[38] Ouyang D, Chen Y, Yan J, et al. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: important role of biochar defect structures [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,370:614-624.

[39] 宋俊其,魏 红,潘 峰,等.钴、硫共掺杂荞麦皮生物炭活化 PMS 高效降解碘帕醇 [J]. 环境科学学报, 2024,44(7):69-82.
Song Jun qi, Wei Hong, Pan Feng, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by Co,S co-doped buckwheat husk biochar for Iopamidol degradation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024,44(7): 69-82.

[40] Chen X, Oh W D, Lim T T. Graphene- and CNTs-based carbocatalysts in persulfates activation: material design and catalytic mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,354:941-976.

[41] Lan S, Chen Y, Zeng L, et al. Piezo-activation of peroxymonosulfate for benzothiazole removal in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,393:122448.

[42] Rode U, Müller R. Transformation of the ionic X−ray contrast agent diatrizoate and related triiodinated benzoates by trametes versicolor [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998,64(8):3114−3117.

[43] Hu J, Dong H, Qu J, et al. Enhanced degradation of iopamidol by peroxymonosulfate catalyzed by two pipe corrosion products (CuO and δ−MnO_2) [J]. Water Research, 2017,112:1−8.

[44] Kong X, Jiang J, Ma J, et al. Comparative investigation of X−ray contrast medium degradation by UV/chlorine and UV/H_2O_2 [J]. Chemosphere, 2018,193:655−663.

[45] Jeong J, Jung J, Cooper W J, et al. Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of X−ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes [J]. Water Research, 2010,44(15):4391−4398.

[46] 邱　琪,郑瑞彬,周伟伟,等.磁性生物炭催化高铁酸盐降解新污染物探究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):302−309.
Qiu Q, Zheng R B, Zhou W W, et al. Degradation of emerging pollutants via ferrate catalyzed by magnetic biochar: efficiency and mechanism [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):302−309.

[47] Zhao Y, Zhao Y, Zhou R, et al. Insights into the degradation of 2,4−dichlorophenol in aqueous solution by α−MnO_2 nanowire activated persulfate: catalytic performance and kinetic modeling [J]. RSC Advances, 2016,6(42):35441−35448.

[48] Yang W, Hong P, Yang D, et al. Enhanced fenton−like degradation of sulfadiazine by single atom iron materials fixed on nitrogen−doped porous carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 597:56−65.

[49] Zhao Y S, Sun C, Sun J Q, et al. Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical−based oxidation to remove p−nitroaniline from wastewater by persulfate/Fe_3O_4 nanoparticles process [J]. Separation and Purification Technology, 2015,142:182−188.

[50] Yang T, Yu D, Wang D, et al. Accelerating Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) cycle via Fe(Ⅱ) substitution for enhancing fenton−like performance of fe−MOFs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,286:119859.

[51] Rani S K, Easwaramoorthy D, Bilal I M, et al. Studies on mn(II)−catalyzed oxidation of α−amino acids by peroxomonosulphate in alkaline medium−deamination and decarboxylation: a kinetic approach [J]. Applied Catalysis A: General, 2009,369(1/2):1−7.

[52] Gao M, Wei H, Cai Q, et al. Performance and mechanism of the biochar−supported Ni^0/Co^0/MnO composite catalyst for peroxymonosulfate activation to degrade iopamidol [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(6):114811.

作者简介：王桂珍(1997−),女,内蒙古兴和人,硕士研究生,主要从事固体废物资源化利用方面的研究.发表论文 1 篇.wangguizhen0113@163.com.