

MnFe₂O₄-CR 的制备及其活化过一硫酸盐 降解盐酸四环素性能

陈丛瑾, 黄丽斌, 范辉, 张强煦, 廖金戈, 陈紫霞

(广西大学 化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 利用水热法将 MnFe₂O₄ 负载在生物质汽化炭渣 (CR) 上, 得到了负载型复合催化剂 MnFe₂O₄-CR, 通过 SEM、XRD、XPS、BET 和 VSM 对 MnFe₂O₄-CR 进行了表征, 将其用于活化过一硫酸盐 (PMS) 降解盐酸四环素 (TC)。考察了不同反应体系、MnFe₂O₄ 与 CR 质量比、PMS 用量、催化剂用量、温度、pH、阴离子 (HCO₃⁻、H₂PO₄⁻、Cl⁻、NO₃⁻) 和腐植酸 (HA) 对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 的影响, 探究了 MnFe₂O₄-CR 的稳定性和循环使用性, 并探讨了 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中 TC 可能的降解机理。结果表明, MnFe₂O₄ 与 CR 质量比为 1 : 2 时制备的 MnFe₂O₄-CR 催化效果良好, 在 30 °C、30 mg MnFe₂O₄-CR、40 mg PMS、90 min 的条件下, 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 自然 pH 的 TC 溶液中 TC 的降解率达到 91.32%。MnFe₂O₄-CR 可利用其磁性回收, 经过 5 次循环利用, 催化 PMS 降解 TC 的降解率仍能达到 82.90%, 表明 MnFe₂O₄-CR 具有良好的稳定性和重复使用性。MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中, 硫酸根自由基 (SO₄^{-•})、•OH、单线态氧 (¹O₂) 和过氧自由基 (O₂^{-•}) 是降解 TC 的主要活性氧物种, 并提出了相应的催化降解机理。

关键词: MnFe₂O₄-CR; 盐酸四环素; 高级氧化技术; 复合催化剂; 过一硫酸盐; 降解; 催化技术

中图分类号: X703; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1570-11

Preparation of MnFe₂O₄-CR and its activation performance on peroxydisulfate for tetracycline hydrochloride degradation

CHEN Congjin, HUANG Libin, FAN Hui, ZHANG Qiangxu, LIAO Jingge, CHEN Zixia

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Strengthening Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Supported composite catalyst MnFe₂O₄-CR was prepared from loading MnFe₂O₄ onto biomass gasification carbon residue (CR) by hydrothermal method, characterized by SEM, XRD, XPS, BET and VSM, and then utilized to activate peroxydisulfate (PMS) for tetracycline hydrochloride (TC) degradation. The effects of different reaction systems, mass ratio of MnFe₂O₄ to CR, PMS dosage, catalyst dosage, temperature, pH, anions (HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, Cl⁻, NO₃⁻) and humic acid (HA) on degradation of TC in MnFe₂O₄-CR/PMS system were investigated. The stability and recyclability of MnFe₂O₄-CR as well as the TC degradation mechanism were further analyzed. The MnFe₂O₄-CR prepared with a mass ratio of MnFe₂O₄ to CR of 1 : 2 exhibited good catalysis performance, with a degradation rate of TC in 100 mL TC solution with natural pH and with a mass concentration of 50 mg/L reaching 91.32% under the conditions of temperature 30 °C, 30 mg MnFe₂O₄-CR, 40 mg PMS and 90 min. The MnFe₂O₄-CR could be recovered by its magnetic properties. After 5 cycles, the TC degradation rate in MnFe₂O₄-CR/PMS system could still reach 82.90%, demonstrating the good stability and reusability of MnFe₂O₄-CR. It was also found that SO₄^{-•}, •OH, singlet oxygen (¹O₂) and O₂^{-•} were the main reactive oxygen species for TC degradation in MnFe₂O₄-CR/PMS system, and the corresponding catalytic degradation mechanism was discussed.

收稿日期: 2023-07-17; 定用日期: 2023-09-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230588

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31660183); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金项目 (2022Z007); 广西大学 2022 “大学生创新创业训练计划”自治区级创新训练一般项目 (S202210593278)

作者简介: 陈丛瑾 (1970—), 女, 教授, E-mail: gxdccj@163.com。

Key words: MnFe_2O_4 -CR; tetracycline hydrochloride; advanced oxidation technology; composite catalysts; peroxymonosulfate; degradation; catalysis technology

随着畜牧业和工业污染的不断增长, 尤其各种化学品污染已对环境造成巨大的威胁。广谱抗生素已广泛应用于治疗人类和动物感染。其中, 盐酸四环素 (TC) 是四环素类抗生素之一, 具有低成本和广谱抗菌活性等优势^[1]。然而, TC 是一种难以生物降解的抗生素, 可在水体环境中长时间存在^[2]。传统的污水处理方法难以解决抗生素类污染问题。近年来, 高级氧化工艺 (AOPs) 等新技术获得了广泛关注。

硫酸根自由基 ($\text{SO}_4\cdot^-$) AOPs (SR-AOPs) 降解有机污染物比传统 AOPs 存在优势。SR-AOPs 对于降解环境的依赖性更小, 相较于 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot^-$ 具有更好的稳定性、更长的半衰期和更高的氧化还原电位, 能更彻底地降解有机污染物^[3]。 $\text{SO}_4\cdot^-$ 可由过二硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS) 或过氧一硫酸盐 (HSO_5^- , PMS) 活化产生^[4]。尽管 PS 和 PMS 能直接生成活性氧物种 (ROS) 以降解污染物, 但降解反应较慢。因此, 需要采取一定的方法对过硫酸盐进行活化。在活化过硫酸盐的各种方法中, 非均相过渡金属 (Cu、Co、Fe 和 Mn) 催化剂已被广泛应用^[5]。单一过渡金属氧化物存在催化活性不高和金属离子浸出的问题, 为此相继研究了制备纳米氧化物负载在载体上、异金属掺杂制备双金属氧化物、复合过渡金属氧化物尖晶石如 XFe_2O_4 (X 为过渡金属) 等催化剂。王欣悦^[6]采用水热原位掺入法合成了负载于介孔二氧化硅中的超精细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒 (<8 nm) 催化剂, 并将该催化剂用于激活 PMS 降解 TC, 降解率达到 90%; 通过一步热处理, 将 Fe 掺杂在 Mn_3O_4 中, 制备了含有表面氧空位的 Fe 基双金属复合材料, 用于降解罗丹明 B 与橙黄 II, 效果良好。李英豪等^[7]制备了 CoFe_2O_4 用于 PMS 降解磺胺甲唑, 降解率达到 95%。与金属氧化物催化剂相比, 尖晶石型催化剂 XFe_2O_4 具有多活性中心、高催化性能以及低浸出等优点。其中, 尖晶石型铁氧体 MnFe_2O_4 具有优异的电子转移率、良好的生物相容性和优异的磁性能, 可用于活化 PMS 处理难降解有机污染物^[8]。然而, MnFe_2O_4 纳米颗粒由于较强的磁性易于团聚, 导致催化剂活性位点暴露程度降低。为了克服这一缺点, 需要寻找合适的载体材料。陈锦富等^[9]将 CuFe_2O_4 负载在硅藻土上活化 PMS 降解酸性橙 7, 降解率达到 97%。碳材料具有高比表面积和良好的导电性等优点, 已成功地用作多种尖晶石型磁性材料的载体^[4]。此外, 碳材料自身对 PMS 活化

也表现出一定的催化活性。

在生物质转化过程中, 汽化将生物质废弃物经热转化生成生物燃气和含有 CO 和 H_2 的合成气外^[10], 还产生约占原料质量 10%~30% 的固体炭渣 (CR)^[11]。CR 表现出与商业活性炭类似的物理和化学特性, 如高含碳量、多孔结构和相似的表面官能团^[12]。近年来, 由 CR 制备的功能材料已经在废水净化^[13]、二氧化碳吸附^[14]和催化制生物柴油^[15]等领域得到了应用。据此推测, CR 可以作为负载 MnFe_2O_4 的载体。

本研究通过方便快捷的水热沉淀法将 MnFe_2O_4 颗粒负载在 CR 上, 制备了一种磁性复合催化剂, 并通过 SEM、XRD、XPS、振动样品磁强计 (VSM) 和 N_2 吸附-脱附对其进行了表征。以 TC 为降解目标污染物, 以降解率为指标, 评价了 MnFe_2O_4 -CR 在不同反应体系中的催化活性; 分析了不同的反应条件, 如催化剂用量、PMS 浓度、初始 pH 和无机阴离子等对 TC 降解的影响; 测定催化剂的重复使用性和稳定性; 根据自由基捕获实验提出了 TC 的降解机理。研究结果为生物质转化利用产业链的延长、生物质高值化利用以及水体净化提供了依据和方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 , AR, 天津市大茂化学试剂厂; $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、 NH_4HCO_3 、 NaNO_3 , AR, 成都金山化学试剂有限公司; TC, AR, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; PMS、腐植酸 ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$, HA), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; KH_2PO_4 、对苯醌 (BQ)、无水乙醇 (EtOH)、叔丁醇 (TBA)、NaCl、 NaHCO_3 、L-组氨酸 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, L-His), AR, 国药集团化学试剂有限公司; CR, 来源于生物质汽化多联产综合利用技术示范项目; 实验用水为去离子水, 自制。

DHG-9070 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; UV-2802 型紫外-可见分光光度计, 上海尤尼科仪器仪表有限公司; TLE204E 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; KW-1000DC 型水浴恒温振荡器, 江苏金坛亿通电子有限公司; PPLKH 型水热反应釜, 西安常仪仪器设备有限公司; MIRA LMS 型扫描电子显微镜, 捷克 TESCAN 公司; Ultima IV 型粉末 X 射线衍射仪, 日本理学公司; Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪, 美国

Cari Zeiss 公司; ASAP 2460 型全自动比表面积及孔隙分析仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; 7410 型振动样品磁强计 (VSM), 美国 Lake Shore 公司。

1.2 MnFe₂O₄-CR 的制备

1.2.1 CR 的前处理

首先, 将 CR 研磨并通过 100 目筛子进行筛分。取 10 g CR 在 200 mL NaOH (1 mol/L) 水溶液中浸泡洗涤 6 h, 以去除硅酸盐, 然后用 200 mL HNO₃ (1 mol/L) 在相同条件下浸泡洗涤以去除无机杂质。随后, 将 CR 用去离子水充分清洗至中性, 并在 105 °C 下干燥 24 h, 备用。

1.2.2 MnFe₂O₄-CR 催化剂的制备

通过水热法^[16]制备 MnFe₂O₄-CR。具体步骤为: 将 10 mL 无水乙醇和 10 mL 去离子水倒入 100 mL 烧杯中, 再加入 1.08 g (4 mmol) FeCl₃·6H₂O 和 0.338 g (2 mmol) MnSO₄·H₂O, 搅拌至完全溶解, 再加入 0.5 g CR 搅拌形成悬浮液, 然后在持续的搅拌下向悬浮液中逐滴加入 1 mol/L NaOH, 调节溶液的 pH 为 12, 将混合物转移到水热反应釜中, 置于干燥箱中升温至 180 °C 并保持 12 h。待反应釜冷却至室温后, 用去离子水洗涤、过滤得到催化剂, 然后于 70 °C 干燥 12 h, 密封后备用。用同样方法和步骤, 但不加 CR 制备得到 MnFe₂O₄。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 采用粉末 X 射线衍射仪测定样品晶型, 室温, Cu 靶, 加速电压 40 kV, 扫描范围和扫描速率分别为 10°~80°和 5 (°)/min。XPS 测试: 采用 X 射线光电子能谱仪测定样品元素组成和价态, 仪器采用激发源为 Al K_α 射线, 以 C 1s (284.80 eV) 作为能量标准进行荷电校正。SEM 测试: 采用扫描电子显微镜测试样品表面形貌, 样品用无水乙醇分散在导电胶上, 并进行喷金处理, 测试电压为 20 kV。孔结构分析: 采用全自动比表面积及孔隙分析仪测定不同材料的 N₂ 吸附-脱附等温线, 确定催化剂的比表面积和孔径分布, 脱气温度和脱气时间分别为 200 °C 和 8 h; 催化剂的比表面积通过 BET 方程计算得出; 样品的孔容、孔径大小通过 BJH 脱附等温线方程计算得出。用 VSM 分析样品的磁性。

1.4 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 实验

将 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 TC 标准溶液倒入 250 mL 锥形瓶中, 迅速加入一定量的 MnFe₂O₄-CR 和 PMS, 在一定温度下, 置于 170 r/min 的恒温振荡箱中。开始计时, 每隔一段时间取出 2~4 mL 溶液, 并用 0.22 μm 滤膜过滤, 滤液用紫外-可见分光光度计在 TC 最大吸收波长 (357 nm) 处测定其吸光度^[17]。TC 的降解率按式 (1) 计算。

$$\eta/\% = (1 - \rho_t/\rho_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为 TC 的降解率, %; ρ_t 为 TC 在降解时间 t 的质量浓度, mg/L; ρ_0 为 TC 的初始质量浓度, mg/L。

分别考察不同的反应体系、催化剂的不同复合比例、PMS 用量、催化剂的投加量、温度、pH、阴离子 (NaHCO₃、KH₂PO₄、NaCl、NaNO₃) 和腐植酸 (HA) 对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 的影响。

催化剂的稳定性和可重复利用性实验: 在 MnFe₂O₄-CR 用量为 30 mg、PMS 用量为 40 mg、100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 TC 溶液、温度为 30 °C 条件下降解 TC, 时间梯度设置为 5、10、20、40、60、90 min, 每个时间梯度结束后取样并过滤, 用紫外-可见分光光度计测定滤液的吸光度, 并根据式 (1) 计算降解率。降解实验结束后, 利用磁铁收集经过催化反应的 MnFe₂O₄-CR, 用去离子水和无水乙醇-水反复清洗后置于干燥箱中, 在 70 °C 下干燥 12 h 后重复使用。催化剂重复利用 5 次。

1.5 MnFe₂O₄-CR 催化 PMS 氧化降解 TC 的可能机制实验

选择 MnFe₂O₄-CR 用量为 30 mg、PMS 为 40 mg、100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 TC 溶液、温度为 30 °C, 降解时间梯度设置为 5、10、20、40、60、90 min。设置 2 组实验进行参照, 分别设置 1、5 mmol/L L-His; 1、5 mmol/L BQ; 100、500 mmol/L EtOH; 100、500 mmol/L TBA, 共 8 个实验。在实验开始前, 先测出加入 L-His、BQ、EtOH 和 TBA 溶液后各体系在 357 nm 处的初始吸光度, 再在每个反应时间梯度结束后取样并过滤, 用紫外-可见分光光度计测定滤液在 357 nm 处的吸光度并根据式 (1) 计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

MnFe₂O₄ 与 CR 的质量比为 1:2 时制备的 MnFe₂O₄-CR 表征结果如下。

2.1.1 SEM 分析

采用 SEM 观察 CR、MnFe₂O₄ 纳米颗粒和 MnFe₂O₄-CR 复合催化剂的形貌 (图 1)。由图 1a、b 可知, CR 具有片状的不规则结构和孔径较大的孔, 能够为 MnFe₂O₄ 的负载提供位点。由图 1c、d 可知, MnFe₂O₄ 为球形的纳米颗粒, 平均粒径 < 500 nm, 表现出严重的聚集。由图 1e、f 可见, MnFe₂O₄ 纳米颗粒锚定在 CR 表面, 且 MnFe₂O₄ 的聚集程度有所降低。

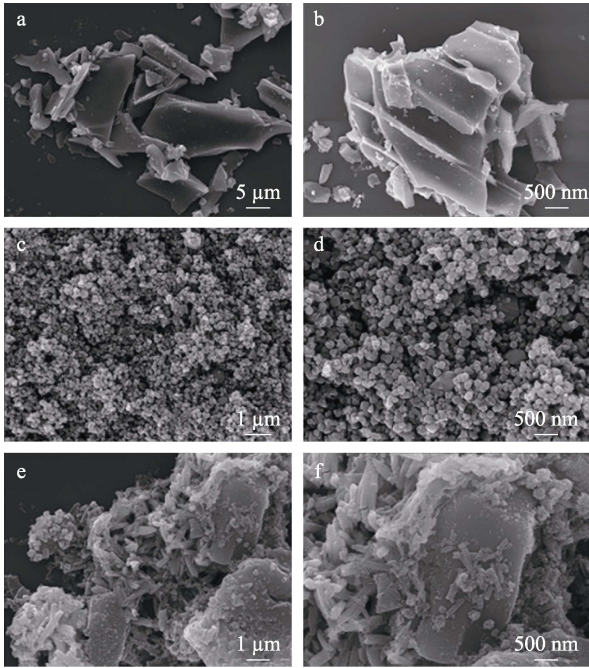


图 1 CR (a、b)、 MnFe_2O_4 (c、d) 和 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ (e、f) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of CR (a, b), MnFe_2O_4 (c, d) and $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ (e, f)

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 CR、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 和 MnFe_2O_4 的 XRD 谱图。

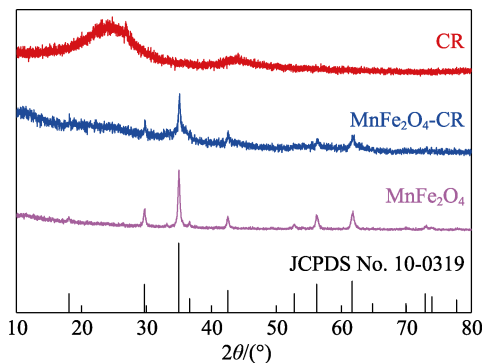


图 2 CR、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 和 MnFe_2O_4 的 XRD 谱图

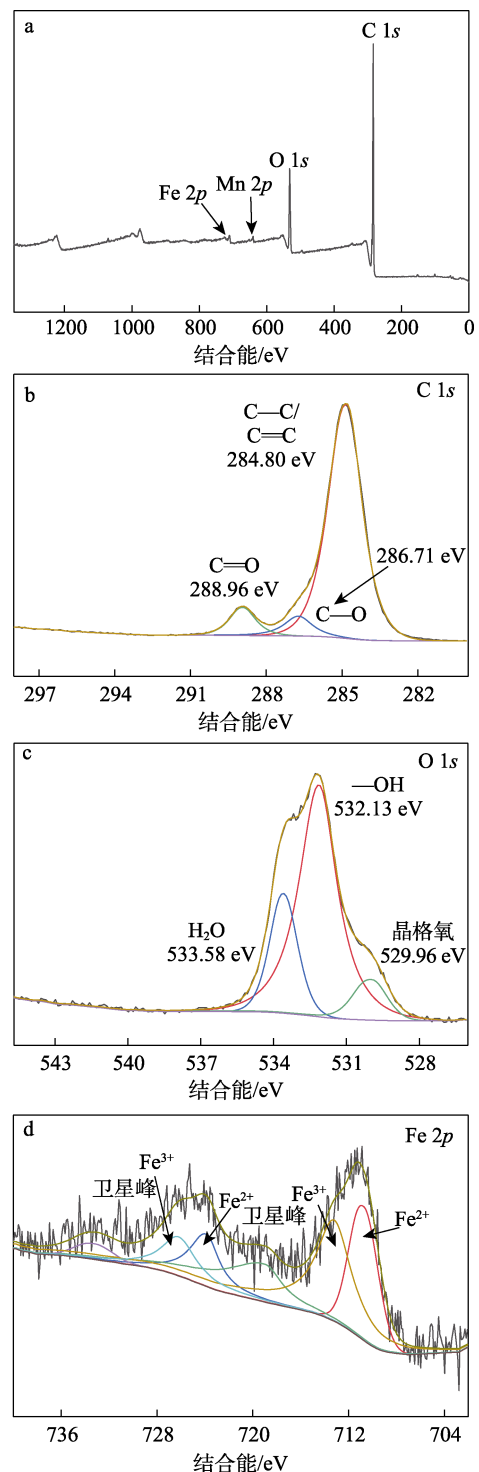
Fig. 2 XRD patterns of CR, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ and MnFe_2O_4

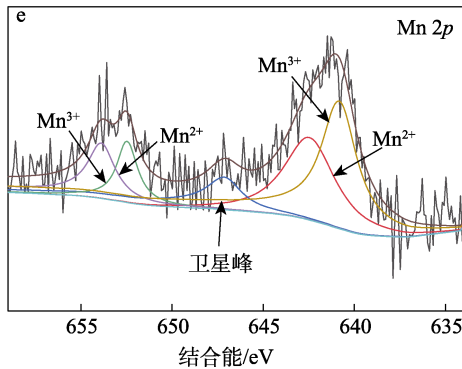
由图 2 可知, CR 在 $2\theta = 24.60^\circ$ 和 43.70° 处显示出宽峰, 表明形成了无定形碳^[18]; MnFe_2O_4 在 $2\theta = 18.02^\circ$ 、 30.14° 、 35.10° 、 43.18° 、 53.56° 、 57.26° 和 62.64° 出现了较明显的衍射峰, 分别属于 MnFe_2O_4 (JCPDS No. 10-0319) 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面, 没有观察到其他的峰, 表明获得了结晶度高的 MnFe_2O_4 ^[19]; $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 的衍射峰与 MnFe_2O_4 的标准衍射图 (JCPDS No. 10-0319) 相匹配。 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 具有立方尖晶石结构, 在 $2\theta = 18.02^\circ$ 、 29.83° 、 35.06° 、 42.70° 、 52.80° 、 56.28° 和 61.78° 观察到的衍射峰, 分

别对应于尖晶石型 MnFe_2O_4 的晶面。此外, 在 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 的衍射图中无法观察到 CR 的峰值, 这可能是由于 CR 的峰强度较低。

2.1.3 XPS 分析

采用 XPS 表征催化剂表面元素的化学组成和价态, 结果见图 3。由图 3a 可知, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 复合催化剂的主要成分有 C 1s、O 1s、Mn 2p 和 Fe 2p^[20]。在结合能 285.10、531.10、711.10 和 642.20 eV 的峰值分别对应于 C 1s、O 1s、Fe 2p 和 Mn 2p。





a—全谱; b—C 1s 分谱; c—O 1s 分谱; d—Fe 2p 分谱; e—Mn 2p 分谱

图 3 MnFe₂O₄-CR 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of MnFe₂O₄-CR

图 3b 中 C 1s 的 XPS 光谱共有 3 个峰, 分别对应 C=C/C—C (284.80 eV)、C—O (286.71 eV) 和 C=O (288.96 eV) [21]。C=C 键的峰证明 CR 具有高度芳香化结构。图 3c 中 O 1s 的 XPS 光谱在 529.96 eV 处的峰对应尖晶石 MnFe₂O₄ 中的晶格氧, 在 532.13 和 533.58 eV 处的峰可能是源于复合催化剂表面的含氧官能团和吸附水中的氧 [22]。图 3d 为 Fe 2p 的 XPS 光谱, 其中, Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 分别位于 710.09 和 720.48 eV。对于 Fe 2p_{3/2}, 位于 710.73 eV 的峰归属于 Fe²⁺, 而位于 713.22 eV 的峰与 Fe³⁺ 有关 [5]; 对于 Fe 2p_{1/2}, 位于 723.87 eV 的峰归属于 Fe²⁺, 而位于 726.20 eV 的峰与 Fe³⁺ 有关 [23]; 此外, 在 718.99 和 733.23 eV 为卫星峰。综上, MnFe₂O₄-CR 中 Fe 的主要价态为 +3 价。图 3e 中 Mn 2p 的 XPS 光谱在 640.35 和 653.91 eV 处的峰是 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2}; Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 峰可分别拟合成 2 个峰; Mn 2p_{1/2} 峰可分为 Mn²⁺ (655.46 eV) 和 Mn³⁺ (653.88 eV) [24]; 对于 Mn 2p_{3/2} 在 640.82 和 642.46 eV 的峰分别归属于 Mn³⁺ 和 Mn²⁺; 此外, Mn 2p 在 647.13 eV 处的峰为 Mn²⁺ 的卫星峰。上述结果表明, MnFe₂O₄-CR 催化剂中 Mn 的主要价态为 +2 价。

2.1.4 BET 分析

采用 N₂ 吸附-脱附等温线对样品的比表面积和孔结构进行表征, 结果如图 4 所示。由图 4a 可知, 3 个材料的等温线均属于典型的 IV 型, 且存在明显的滞后环, 证明了 3 种材料存在介孔结构 [25]。CR 具有较大的比表面积 (S_{BET}), 为 592.67 m²/g。MnFe₂O₄ 纳米颗粒的 S_{BET} 为 35.96 m²/g。MnFe₂O₄-CR 的 S_{BET} 为 51.93 m²/g, 大于 MnFe₂O₄ 的比表面积, 表明 CR 的加入可以提升 MnFe₂O₄ 的分散性。MnFe₂O₄-CR 的比表面积比 CR 小的原因可能是部分 MnFe₂O₄ 进入了孔隙 [26]。从图 4b 可以看出, CR、MnFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄-CR 的孔隙尺寸主要分布在

2~40 nm, 平均孔径分别为 3.82、9.95 和 16.20 nm, 证实样品介孔结构的存在。另外, CR、MnFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄-CR 的孔体积分别为 0.052、0.085 和 0.227 cm³/g。MnFe₂O₄-CR 的平均孔径和孔体积增大主要是由 MnFe₂O₄ 在 CR 上的生长形成孔隙所造成的。MnFe₂O₄-CR 较大的平均孔径和孔体积表明 CR 对 MnFe₂O₄ 具有分散作用, 在降解反应中能提供更多的活性位点, 且更易于吸附污染物。

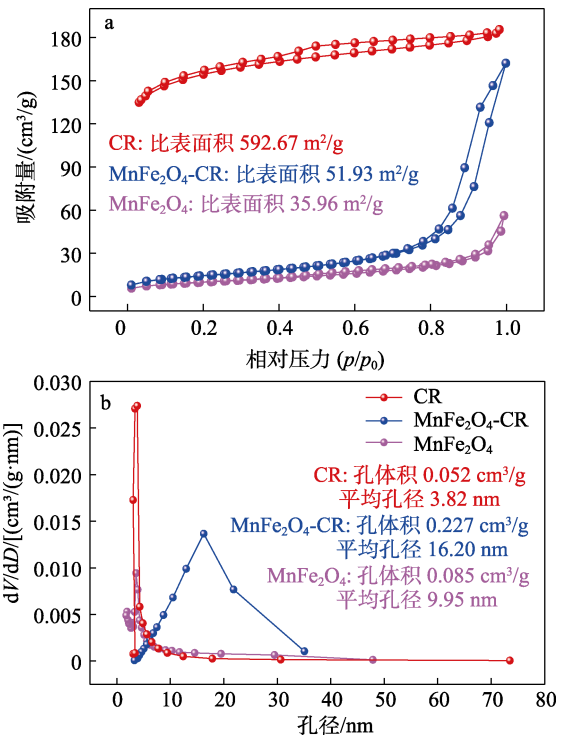


图 4 CR、MnFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄-CR 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of CR, MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-CR

2.1.5 VSM 分析

采用 VSM 分析了室温下 MnFe₂O₄ 纳米颗粒和 MnFe₂O₄-CR 的磁性, 结果如图 5 所示。

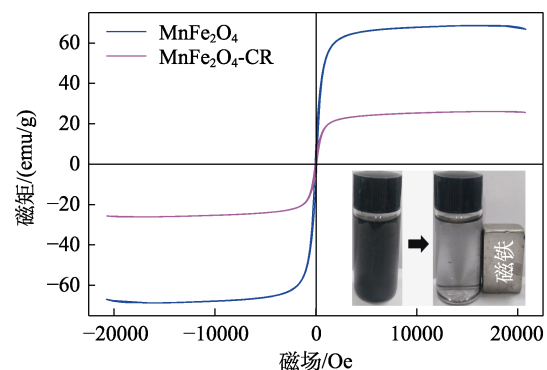


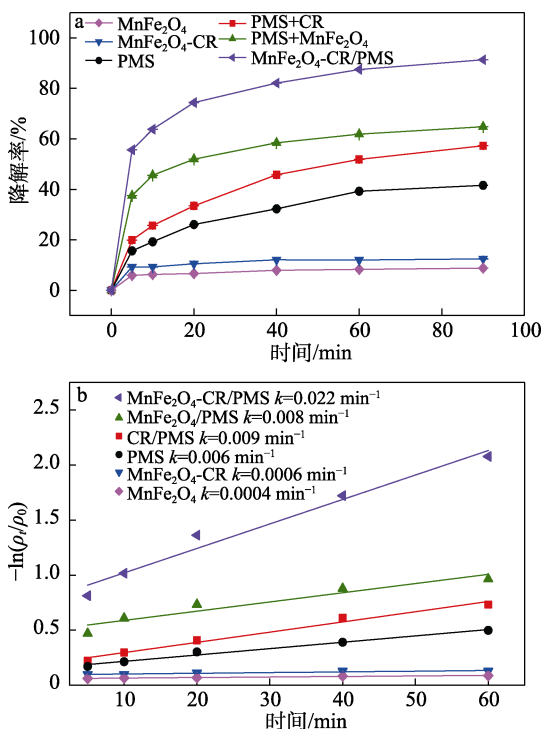
图 5 MnFe₂O₄-CR 和 MnFe₂O₄ 的磁滞曲线
Fig. 5 Magnetization curves of MnFe₂O₄-CR and MnFe₂O₄

由图 5 可知, MnFe₂O₄-CR 和 MnFe₂O₄ 的饱和磁化强度分别为 26.13 和 68.58 emu/g^[24]。MnFe₂O₄-CR 中存在非磁性的 CR, 其饱和磁化强度低于 MnFe₂O₄。图 5 的插图表明, 使用磁铁可以将 MnFe₂O₄-CR 从降解体系中完全分离, 也证明了其优异的磁性。

2.2 MnFe₂O₄-CR 催化 PMS 降解 TC 条件的考察

2.2.1 MnFe₂O₄-CR 在不同反应体系中降解 TC 性能

为了确定 MnFe₂O₄-CR〔制备时, $m(\text{MnFe}_2\text{O}_4) : m(\text{CR})=1 : 2$ 〕活化 PMS 降解 TC 的活性, 在 1.4 节条件下对比不同体系对 TC 的降解作用, 结果如图 6a 所示。由图 6a 可知, 在反应 90 min 时, 仅有 PMS 的反应体系降解率为 41.58%, 表明单独的 PMS 氧化降解 TC 的效果较差。MnFe₂O₄ 对 TC 的吸附效果仅有 9.81%, 而 MnFe₂O₄-CR 对 TC 的吸附效果可以达到 12.46%, 表明 MnFe₂O₄-CR 能够更有效地吸附 TC 在其表面发生反应。TC 在 PMS+CR 和 PMS+MnFe₂O₄ 的降解率分别为 57.29% 和 64.80%, 说明 CR 和 MnFe₂O₄ 都可以对 PMS 进行催化活化, 且 MnFe₂O₄ 的催化效果更好, 但降解效果仍然不够理想。而 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系对 TC 的氧化降解最为显著, 为 91.32%。TC 的降解用准一阶动力学模型来表示, 并拟合得出反应速率常数 (k), 结果如图 6b 所示。



反应条件: 催化剂用量 30 mg, PMS 用量 40 mg, TC 溶液的质量浓度 50 mg/L, 体积 100 mL, 温度 30 °C

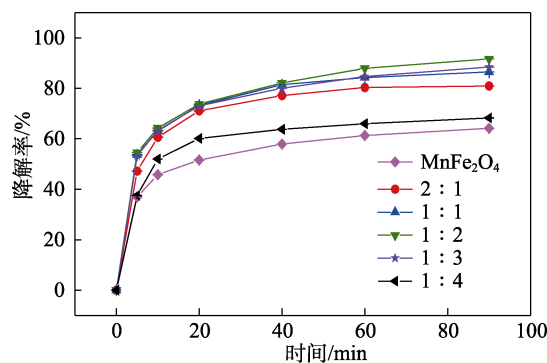
图 6 不同反应体系对降解 TC 的影响

Fig. 6 Effect of different reaction systems on degradation of TC

由图 6b 得出 MnFe₂O₄/PMS 体系的 k 为 0.008 min^{-1} 。相比之下, MnFe₂O₄-CR/PMS 体系的 k 为 0.022 min^{-1} 。因此, MnFe₂O₄-CR 能够有效活化 PMS 降解 TC。

2.2.2 不同 MnFe₂O₄ 和 CR 质量比制备的 MnFe₂O₄-CR 催化 PMS 降解 TC 性能

图 7 为不同的 MnFe₂O₄ 和 CR 的质量比对 TC 降解的影响。由图 7 可知, 随着 CR 用量从 0 提高到 $m(\text{MnFe}_2\text{O}_4) : m(\text{CR})=1 : 4$, MnFe₂O₄ 的催化活性先升高后降低。仅在 MnFe₂O₄ 存在的情况下, 90 min 时的 TC 降解率为 64.16%。当 MnFe₂O₄ 与 CR 的质量比为 2 : 1, 90 min 时 TC 降解率提高到 80.95%, 表明 CR 可提高 MnFe₂O₄ 的催化活性, 可抑制 MnFe₂O₄ 纳米颗粒的团聚。当 MnFe₂O₄ 与 CR 的质量比为 1 : 2, MnFe₂O₄-CR/PM 的催化活性最高, 90 min 时降解率达到 91.32%。然而, 当质量比为 1 : 4 时, 降解率降低。出现这一结果可能的原因是过多催化活性差的 CR 的存在导致 MnFe₂O₄ 活性位点的数量减少, 而这些金属位点在催化 PMS 中起着至关重要的作用。因此, 在制备 MnFe₂O₄-CR 的过程中, 选择 MnFe₂O₄ 与 CR 的质量比为 1 : 2 为最佳比例。



反应条件: MnFe₂O₄-CR 用量 30 mg, PMS 用量 40 mg, TC 溶液的质量浓度 50 mg/L, 体积 100 mL, 温度 30 °C

图 7 不同复合比例催化剂对降解 TC 的影响

Fig. 7 Effect of different compound ratios on degradation of TC in MnFe₂O₄-CR/PMS system

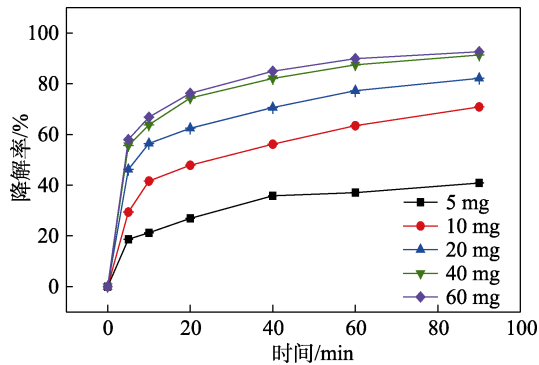
2.3 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中反应条件的影响

在探讨 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中反应条件对 TC 降解的影响时, 所用的 MnFe₂O₄-CR 为 $m(\text{MnFe}_2\text{O}_4) : m(\text{CR})=1 : 2$ 。

2.3.1 PMS 用量

不同 PMS 用量下 MnFe₂O₄-CR 催化剂对降解 TC 的影响如图 8 所示。从图 8 可以看出, 随着 PMS 用量的增加, TC 的降解率逐渐提高。当体系中 PMS 用量分别为 5、10、20 mg, 反应 90 min 时 TC 的降解率分别为 40.85%、70.88% 和 82.15%。当 PMS 用量提高至 40 mg 时, TC 降解率显著提高, 达到 91.32%; 当 PMS 用量为 60 mg, TC 降解率提高幅

度不大, 仅为 92.62%。过多的 PMS 对提高降解率的贡献并不大, 可能是催化剂表面的饱和活性位点只能通过活化 PMS 产生一定数量的 ROS^[27]。为节约成本, 选择 PMS 用量为 40 mg 用于后续实验。

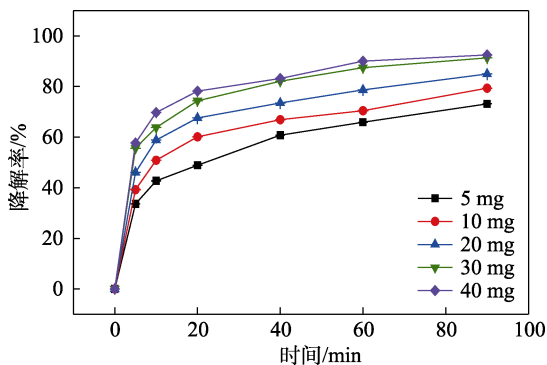


反应条件: MnFe₂O₄-CR 用量 30 mg, TC 质量浓度 50 mg/L, 温度 30 °C

图 8 PMS 用量对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 的影响
Fig. 8 Effect of PMS dosage on degradation of TC by MnFe₂O₄-CR/PMS system

2.3.2 MnFe₂O₄-CR 用量

不同 MnFe₂O₄-CR 催化剂用量对降解 TC 的影响如图 9 所示。



反应条件: PMS 用量 40 mg, TC 溶液的质量浓度 50 mg/L, 体积 100 mL, 温度 30 °C

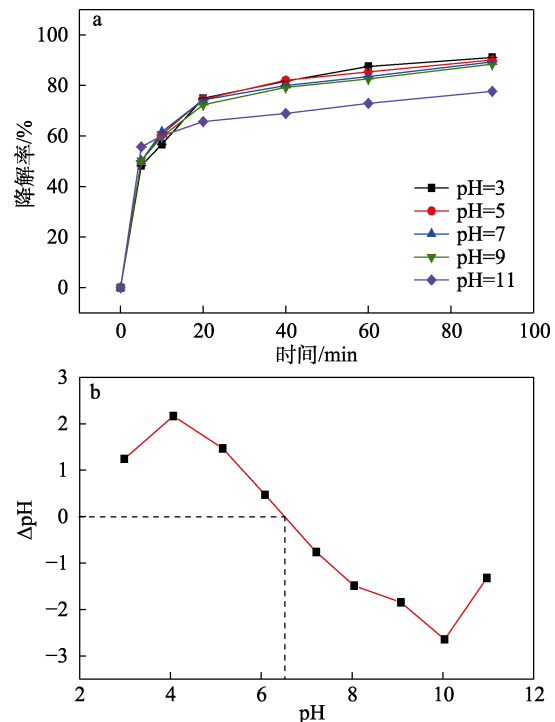
图 9 MnFe₂O₄-CR 用量对催化降解 TC 的影响
Fig. 9 Effect of MnFe₂O₄-CR dosage on degradation of TC by MnFe₂O₄-CR/PMS system

从图 9 可以看出, 当 MnFe₂O₄-CR 用量分别为 5、10 和 20 mg 时, 对应的降解率为 73.15%、79.37%、84.98%。随着 MnFe₂O₄-CR 用量的增加, TC 的降解率逐渐增大, 当其用量为 30 mg 时, 反应 90 min 时 TC 的降解率达到最大, 为 91.32%, 由图 9 可知, 当催化剂用量从 30 mg 增加到 40 mg 时, TC 的降解率没有显著提高, 为 92.52%。主要是较大量的 MnFe₂O₄-CR 活化 PMS 产生了较高浓度的 SO₄^{•-}和 •OH 等, 它们不仅与 TC 发生氧化降解反应, 同时还与自身以及氧化剂发生猝灭反应^[28]; 另外, 磁性 MnFe₂O₄-CR 催化剂在浓度较高时容易聚集, 降低

了催化剂在反应体系内的比表面积, 导致催化剂对降解 TC 的贡献不大^[24]。因此, 选择 30 mg 催化剂用量是合适的。

2.3.3 pH

pH 对降解 TC 的影响以及 MnFe₂O₄-CR 零电荷点时的 pH (pH_{PZC}) 如图 10 所示。



反应条件: MnFe₂O₄-CR 用量 30 mg, PMS 用量 40 mg, TC 质量浓度为 50 mg/L, 体积 100 mL, 温度 30 °C

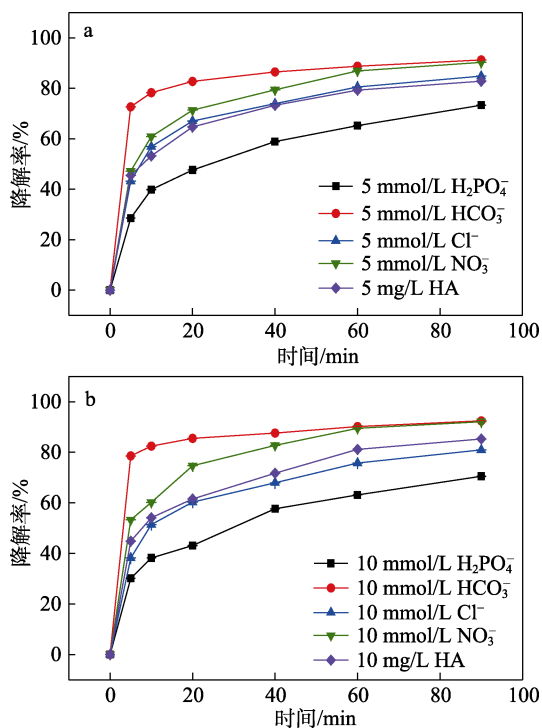
图 10 初始 pH 对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 的影响 (a) 及 MnFe₂O₄-CR 的 pH_{PZC} (b)
Fig. 10 Effect of initial pH on degradation of TC by MnFe₂O₄-CR/PMS system (a) and pH_{PZC} of MnFe₂O₄-CR (b)

TC 在不同的 pH 下有不同的表现方式: 当 pH<3.3 时, 是以质子化形式 (TCH₃⁺) 存在; 当 pH=3.3~7.7 时, 是以中性形式 (TCH₀⁰) 存在; 当 pH>7.7 时, 是以阴离子形式 (TC⁻) 存在^[29]。因此, 溶液的 pH 对 TC 的氧化降解具有较大的影响。考察 pH 分别为 3、5、7、9 和 11 时对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 效果的影响, 结果见图 10a。图 10b 通过计算得出 MnFe₂O₄-CR 的 pH_{PZC} 为 6.51, 表明催化剂的表面电荷在 pH<6.51 时为正, 在 pH>6.51 时为负。从图 10a 可以看出, 在反应 90 min 时的初始 pH 分别为 3、5、7、9 和 11 时, TC 的降解率分别为 91.04%、90.10%、89.32%、88.44% 和 77.67%。其中, 在 pH=3~9 时, TC 的降解率相差不大。这是由于 TC 在溶液中主要以中性形式存在, 减少了 TC 和 MnFe₂O₄-CR 之间的静电排斥。MnFe₂O₄-CR 带正电, 可以促进 TC 在 MnFe₂O₄-CR 复合催化剂表面的

吸附和降解^[29]。在 pH=11 时, SO₄^{•-} 和 •OH 会与 OH⁻ 反应而被消耗, 抑制了 TC 的降解。另外, 在强碱性环境下, MnFe₂O₄-CR 表现出负电性, 且 TC 的存在形式为 TC⁻^[30], 静电排斥作用也会阻碍 TC 在 MnFe₂O₄-CR 上的吸附, 从而抑制 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中 TC 的降解。以上结果表明, MnFe₂O₄-CR/PMS 催化体系具有较宽的 pH (3~9) 使用范围, 降解 TC 时不需调节 pH。

2.3.4 阴离子和 HA

实际水体中含有许多无机阴离子和 HA, 可能会影响对 TC 的催化氧化降解过程。为了考察无机阴离子和 HA 对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 的影响, 选择几种常见的无机阴离子 (Cl⁻、H₂PO₄⁻、HCO₃⁻ 和 NO₃⁻) 和 HA 进行催化氧化降解, 结果如图 11 所示。



反应条件: MnFe₂O₄-CR 用量 30 mg、PMS 用量 40 mg、TC 质量浓度为 50 mg/L、体积 100 mL, 温度 30 °C

图 11 无机阴离子和 HA 对 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系降解 TC 的影响

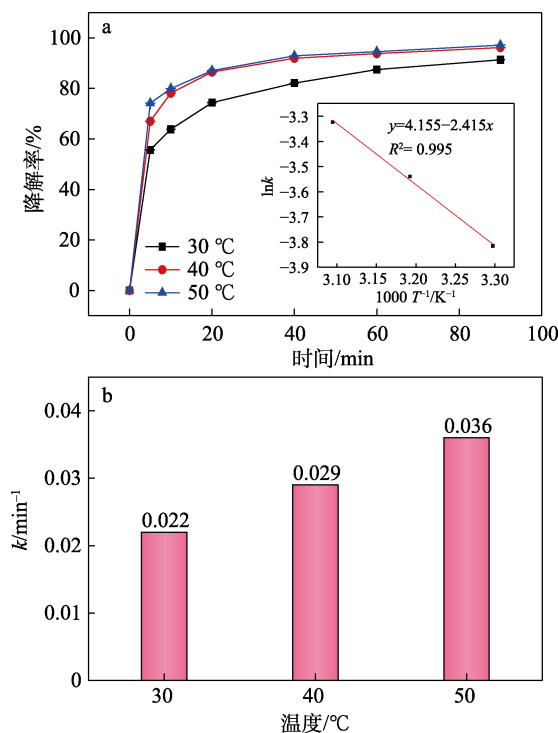
Fig. 11 Effect of inorganic anions and humic acids on degradation of TC by MnFe₂O₄-CR/PMS system

由图 11 可知, 当溶液中分别添加 5 mmol/L H₂PO₄⁻、HCO₃⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 5 mg/L HA, 反应 90 min 时对应的 TC 降解率分别为 73.33%、91.25%、84.84%、90.29%和 82.85%, 表明 H₂PO₄⁻、Cl⁻ 和 HA 会抑制 TC 的降解。随着 H₂PO₄⁻ 和 Cl⁻ 用量的进一步增加, 抑制作用也增强。H₂PO₄⁻ 会抑制 MnFe₂O₄-CR/PMS 催化体系中 TC 的氧化降解, 可能

的原因是 H₂PO₄⁻ 会对 MnFe₂O₄-CR/PMS 催化体系中的 SO₄^{•-} 和 •OH 产生猝灭作用, 导致 TC 降解率的降低^[31]; 另外, H₂PO₄⁻ 可以将催化剂表面的羟基进行替代并吸收表面的金属离子, 形成内部球形络合物。Cl⁻ 对降解效果的阻碍是因为它在 SO₄^{•-} 和 •OH 的氧化作用下生成了氧化还原电位较低的 Cl[•] (E₀=2.41 V) 和 ClOH[•] (E₀=1.48 V)^[32]。

2.3.4 温度

温度对降解 TC 的影响如图 12 所示。由图 12 可知, 在 30、40 和 50 °C 下, TC 的降解率随着反应温度的升高而增加。温度升高, 提供了生成 SO₄^{•-} 和 •OH 的活化能, 并提高了自由基与 TC 的碰撞概率^[26,33]。相应的反应速率常数 (k) 分别为 0.022、0.029 和 0.036 min⁻¹ (图 12 b)。使用 Arrhenius 方程计算 TC 降解反应的活化能 (E_a)。图 12 a 插图对 lnk 和 1/T 进行线性拟合, 计算得出 E_a 为 20.08 kJ/mol。较低的 E_a 表明 MnFe₂O₄-CR 具有优良的催化性能。E_a 大于扩散控制反应的 E_a (10~13 kJ/mol), 表明 TC 在 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中的反应速率取决于化学反应速率^[34]。



反应条件: MnFe₂O₄-CR 用量 30 mg, PMS 用量 40 mg, TC 质量浓度为 50 mg/L, 体积 100 mL

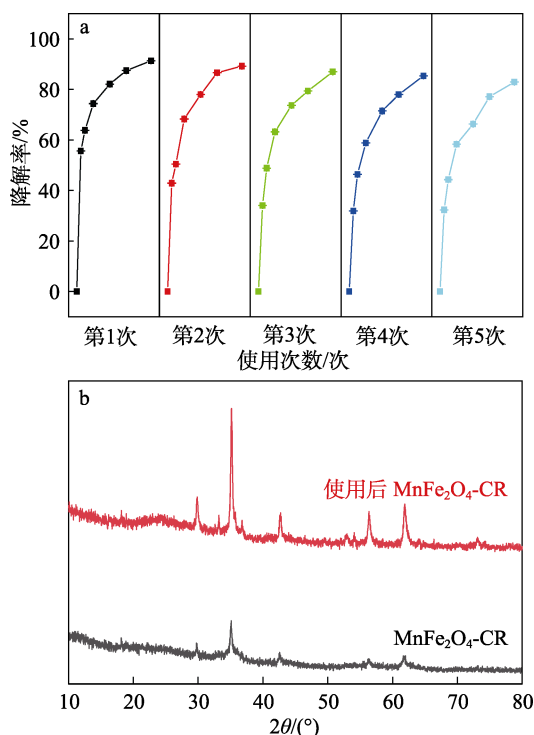
图 12 温度对降解 TC 的影响

Fig. 12 Effect of temperature on degradation of tetracycline hydrochloride

2.4 MnFe₂O₄-CR 的稳定性和可重复利用性

在实际使用中, 催化剂不仅需要高效便捷, 同时还需具备可重复利用能力以及较好的稳定性。催

剂重复利用 5 次过程中对 TC 的降解效果如图 13a 所示。由图 13a 可知, 5 次重复利用 TC 对应的降解率分别为 91.32%、89.24%、86.97%、85.36%、82.90%。降解率轻微下降, 是因为重复利用过程中催化剂存在一定的损失, 并且 TC 和降解后的副产物也会少量占据 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 的表面活性位点。催化剂在重复利用 5 次时, 对 TC 仍具有较好的去除效果。反应前后的 XRD (图 13b) 谱图表明, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 催化剂的晶相结构没有发生变化, 保持着良好的稳定性。



反应条件: $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 用量 30 mg, PMS 用量 40 mg, TC 质量浓度为 50 mg/L, 体积 100 mL, 温度 30 °C

图 13 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 的循环使用次数对 TC 降解率的影响 (a) 及重复性循环前后的 XRD 谱图 (b)

Fig. 13 Effect of cycle number on degradation of TC (a) and XRD patterns before and after repetitive cycle of $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ (b)

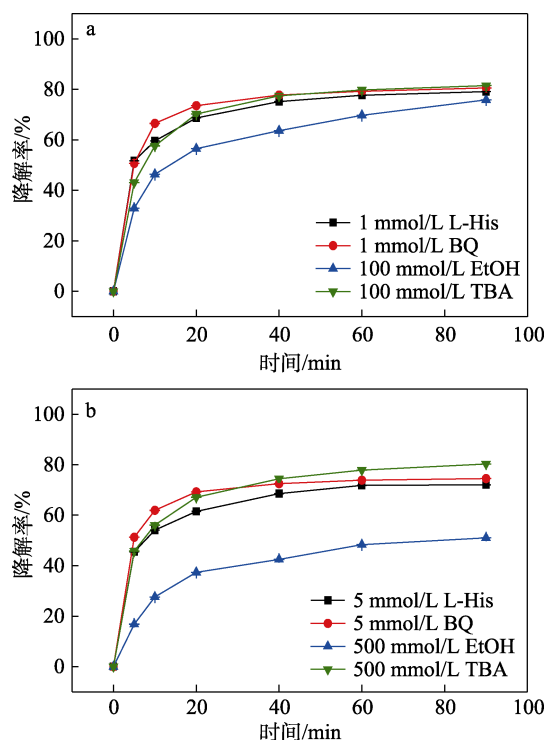
2.5 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}/\text{PMS}$ 催化 PMS 降解 TC 机理

2.5.1 自由基猝灭实验结果

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等活性氧物种可能对 TC 的降解反应有影响。为了确定 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}/\text{PMS}$ 体系中降解 TC 的主要反应物种, 首先使用常见的自由基猝灭剂 EtOH 和 TBA 清除 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。EtOH 与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有高反应速率常数 [$k(\text{EtOH}/\cdot\text{OH}) = (1.2\sim 2.8) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 和 $k(\text{EtOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}) = (1.6\sim 7.7) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$], 而 TBA 仅用于猝灭 $\cdot\text{OH}$, 其反应速率常数为 $k(\text{TBA}/\cdot\text{OH}) = (3.8\sim 7.6) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ [35]。不同猝灭剂对降解 TC 的影响见图 14。由图 14 可知, 体系中 TBA

的浓度为 100 mmol/L, 反应 90 min 时 TC 的降解率降低至 81.51%, 而当 TBA 浓度增至 500 mmol/L 时, TC 降解率进一步下降, 表明 $\cdot\text{OH}$ 对 TC 降解的贡献相对较小。而 EtOH 对 TC 降解的抑制作用十分显著。随着 EtOH 浓度从 100 mmol/L 增至 500 mmol/L, 反应 90 min 时 TC 降解率从 75.86% 降至 51.05%, 说明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是导致 TC 降解的主要自由基。

然而, EtOH 和 TBA 的引入并不能完全抑制 TC 的降解, 这表明存在其他类型的活性氧 (ROS) 可能参与了 TC 的降解反应。因此, BQ 和 L-His 分别被选为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的清除剂 [$k(\text{BQ}/\text{O}_2^{\cdot-}) = 1.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k(\text{L-His}/^1\text{O}_2) = 3.2 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$] [36]。在 TC 溶液中分别添加 BQ 和 L-His 后使其浓度都为 1 mmol/L, 反应 90 min 时 TC 降解率分别为 80.59% 和 79.12%。随着 BQ 和 L-His 浓度的进一步增加, 抑制作用也更加显著。以上结果证实, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}/\text{PMS}$ 体系中也产生了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。猝灭实验表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是使 TC 降解的主要活性氧物种。



反应条件: $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 用量 30 mg, PMS 用量 40 mg, TC 质量浓度为 50 mg/L, 体积 100 mL, 温度 30 °C

图 14 不同猝灭剂对降解 TC 的影响

Fig. 14 Effect of different quenching agents on degradation efficiency

2.5.2 活化机理

根据猝灭实验的结果, 提出了 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-CR}$ 活化 PMS 降解 TC 可能的催化机理, 其示意图如图 15 所示。首先, PMS 和 TC 分子吸附到催化剂表面。

然后, 催化剂上的 Mn(III)/Mn(II) 和 Fe(III)/Fe(II) 2 个氧化还原对作为主要活性位点, 可以活化 HSO₅⁻ 产生 SO₄⁻• 和 SO₅⁻• [式(1)~(2)]。生成的 SO₄⁻• 与吸附在催化剂表面的 H₂O 分子反应生成•OH [式(3)]。由于 SO₅⁻• 自身的不稳定状态, SO₅⁻• 可以自身或与水发生反应生成 ¹O₂ [式(4)~(5)]。另外, PMS 在水溶液中可以发生自分解生成 O₂⁻• 和 ¹O₂ [式(6)~(8)]。并且, Fe(II) 与 Mn(III) 之间的反应促进了催化剂的再生 [式(9)]。在 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系内, CR 表面的含氧官能团也在活化 PMS 降解 TC 分子中发挥了重要作用 [式(10)~(11)]。最后, 产生的这些活性物质将 TC 氧化降解生成副产物, 甚至 CO₂ 和 H₂O。

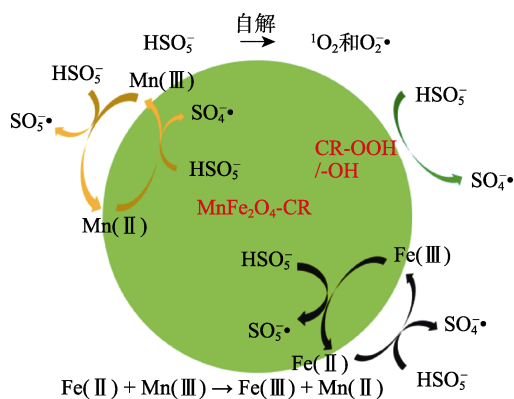
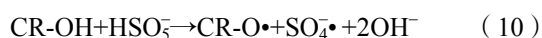
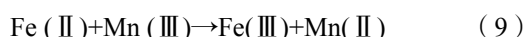
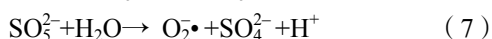
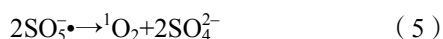
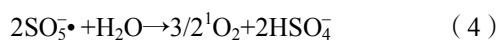
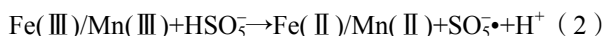
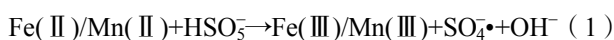


图 15 MnFe₂O₄-CR/PMS 体系中活化机理的示意图

Fig. 15 Schematic diagram of PMS activation mechanism in MnFe₂O₄-CR/PMS system

3 结论

利用水热法制备了 MnFe₂O₄-CR 复合催化剂, 并用于 PMS 的活化及降解 TC, 考察了 CR 与 MnFe₂O₄ 质量比、pH、温度和阴离子等对氧化降解反应的影响, 也对 MnFe₂O₄-CR 复合催化剂的稳定性和重复性以及 TC 降解的可能机理进行了探究。

(1) 采用水热法将 MnFe₂O₄ 负载在 CR 上, 制备了复合材料 MnFe₂O₄-CR。

(2) 在 30 °C、30 mg MnFe₂O₄/CR、40 mg PMS 的条件下, 对 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 自然 pH 的 TC 溶液进行降解实验, 90 min 时 TC 降解率达到 91.32%。

(3) 在 MnFe₂O₄-CR/PMS 催化体系中, H₂PO₄⁻、Cl⁻ 和 HA 会抑制 TC 的降解, HCO₃⁻、NO₃⁻ 对 TC 的降解影响小。体系适用的 pH 较宽 (3~9), 降解 TC 时不需调节 pH。

(4) MnFe₂O₄-CR 降解 TC 重复使用 5 次后其晶相结构没有发生变化, 且 TC 降解率仍达 82.90%, 复合催化剂的可重复使用性和稳定性良好。

(5) MnFe₂O₄-CR/PMS 催化体系中, SO₄⁻•、•OH、¹O₂ 和 O₂⁻• 是降解 TC 的主要活性氧物种。催化剂上的 Mn(III)/Mn(II) 和 Fe(III)/Fe(II) 氧化还原体系活化 PMS 产生活性物种, Fe(II) 与 Mn(III) 之间的反应促进了催化剂的再生。

参考文献:

- [1] SUN Y X, ZHOU J B, LIU D, *et al.* Enhanced catalytic performance of Cu-doped MnFe₂O₄ magnetic ferrites: Tetracycline hydrochloride attacked by superoxide radicals efficiently in a strong alkaline environment[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134154.
- [2] ULUCAN-ALTUNTAS K, YAZICI G S, CAN-GUVEN E, *et al.* Degradation of oxytetracycline in aqueous solution by heat-activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate oxidation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(6): 9110-9123.
- [3] HUANG W Q, XIAO S, ZHONG H, *et al.* Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129297.
- [4] ZHOU C Y, LIANG Y T, XIA W, *et al.* Single atom Mn anchored on N-doped porous carbon derived from spirulina for catalyzed peroxymonosulfate to degradation of emerging organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129871.
- [5] LI Y, YANG Z Q, ZHANG H G, *et al.* Fabrication of sewage sludge-derived magnetic nanocomposites as heterogeneous catalyst for persulfate activation of Orange G degradation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529: 856-863.
- [6] WANG X Y (王欣悦). Study on catalytic degradation of antibiotics and dyes in Fe based oxides/PMS system[D]. Chongqing: Chongqing Three Gorges University (重庆三峡学院), 2022.
- [7] LI Y H (李英豪), ZHENG X Q (郑向前), GAO X Y (高晓亚), *et al.* Preparation of CoFe₂O₄ and its peroxymonosulfate activation for degradation of sulfamethoxazole[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 1020-1027.
- [8] YAO Y J, CAI Y M, LU F, *et al.* Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 270: 61-70.
- [9] CHEN J F (陈锦富), YAN Q (严群), GONG P C (龚鹏程), *et al.* CuFe₂O₄/diatomite composite activated peroxymonosulfate for degradation of acid Orange 7[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 2042-2051.
- [10] BENEDETTI V, SCATTO M, BARATIEMI M, *et al.* Valorization of

- biomass gasification char as filler in polymers and comparison with carbon black[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 12(6): 3485-3496.
- [11] MANEERUNG T, LIEW J, DAI Y J, *et al.* Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 200: 350-359.
- [12] BENEDETTI V, PATUZZI F, BARATIERI M. Gasification char as a potential substitute of activated carbon in adsorption applications[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 712-717.
- [13] MUHAMMAD N, ELSHEIKH Y A, MUTALIB M I A, *et al.* Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 1-10.
- [14] BENEDETTI V, CORDIOLI E, PATUZZI F, *et al.* CO₂ adsorption study on pure and chemically activated chars derived from commercial biomass gasifiers[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 46-54.
- [15] LUQUE R, PINEDA A, COLMENARES J C, *et al.* Carbonaceous residues from biomass gasification as catalysts for biodiesel production[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(3): 246-250.
- [16] WEI Z Q, HUANG S P, ZHANG X D, *et al.* Hydrothermal synthesis and photo-Fenton degradation of magnetic MnFe₂O₄/rGO nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(7): 5176-5186.
- [17] PENG X M, YANG Z H, HU F P, *et al.* Mechanistic investigation of rapid catalytic degradation of tetracycline using CoFe₂O₄@MoS₂ by activation of peroxymonosulfate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120525.
- [18] CHEN X L, LI F, ZHANG M Y, *et al.* Highly dispersed and stabilized Co₃O₄/C anchored on porous biochar for bisphenol A degradation by sulfate radical advanced oxidation process[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 777: 145794.
- [19] WANG Z Y, LI Y, XIE X Y, *et al.* Bifunctional MnFe₂O₄/chitosan modified biochar composite for enhanced Methyl Orange removal based on adsorption and photo-Fenton process[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 613: 126104.
- [20] CHENG Z Y, LI S P, NGUYEN T T, *et al.* Biochar loaded on MnFe₂O₄ as Fenton catalyst for Rhodamine B removal: Characterizations, catalytic performance, process optimization and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127651.
- [21] LUO J Y, YI Y Q, YING G G, *et al.* Activation of persulfate for highly efficient degradation of metronidazole using Fe(II)-rich potassium doped magnetic biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 819: 152089.
- [22] YANG Z Q, LI Y, ZHANG X Y, *et al.* Sludge activated carbon-based CoFe₂O₄-SAC nanocomposites used as heterogeneous catalysts for degrading antibiotic norfloxacin through activating peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123319.
- [23] ZHANG Y Q, SUN Y M, MAN Y, *et al.* Construction of a controllable and dispersed Fe₃O₄-based catalyst using ZIFs as a spatial support for highly catalytic degradation of aflatoxin B1[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121818.
- [24] DENG J, XU M Y, QIU C G, *et al.* Magnetic MnFe₂O₄ activated peroxymonosulfate processes for degradation of bisphenol A: Performance, mechanism and application feasibility[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 138-147.
- [25] LAI C, HUANG F L, ZENG G M, *et al.* Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 910-921.
- [26] XU M J, ZHOU H Y, WU Z L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethoxazole by NiCo₂O₄ modified expanded graphite activated peroxymonosulfate: Characterization, mechanism and degradation intermediates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123103.
- [27] ZHU S J, WANG Z W, YE C, *et al.* Magnetic Co/Fe nanocomposites derived from ferric sludge as an efficient peroxymonosulfate catalyst for ciprofloxacin degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134180.
- [28] ASIF A H, RAFIQUE N, HIRANI R A K, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co-doped Fe₂O₃ nanospheres for degradation of *p*-hydroxybenzoic acid[J]. *Journal Colloid Interface Science*, 2021, 604: 390-401.
- [29] YANG D L. A review in tetracycline removal from water environment by carbon nanotubes adsorption[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021.
- [30] CHENG Z Y, LUO S Y, LI X J, *et al.* Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like process for methylene blue removal using magnetic MnFe₂O₄/biochar nanocomposite[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566: 150654.
- [31] HUANG Q L, CHEN C J, ZHAO X L, *et al.* Malachite green degradation by persulfate activation with CuFe₂O₄@biochar composite: Efficiency, stability and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105800.
- [32] NGUYEN T B, LE V R, HUANG C P, *et al.* Construction of ternary NiCo₂O₄/MnOOH/GO composite for peroxymonosulfate activation with enhanced catalytic activity toward ciprofloxacin degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446(5): 137326.
- [33] GUERRA-RODRÍGUEZ S, RODRÍGUEZ E, SINGH D, *et al.* Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review[J]. *Water*, 2018, 10(12): 1828.
- [34] ANDREW LIN K Y, HSU F K, LEE W D. Magnetic cobalt-graphene nanocomposite derived from self-assembly of MOFs with graphene oxide as an activator for peroxymonosulfate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9480-9490.
- [35] WANG Y B, CAO D, ZHAO X. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoO_x-doped ordered mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1112-1121.
- [36] HE P, GU C Y, TANG B L, *et al.* Expeditious degradation of SMX by high-valent cobalt-oxo species derived from cobalt-doped C₃N₅-activated peroxymonosulfate with the assistance of visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301: 122009.