

废糖蜜改性赤泥零价铁强化电芬顿 降解环丙沙星机制

刘春祥¹, 李晨光², 杨文静³, 李佳潞³, 李 轶³

(1. 中国资源循环集团塑料再生有限公司, 天津 300450;

2. 中石化(天津)石油化工有限公司, 天津 300000;

3. 天津大学理学院, 天津 300072)

摘要 抗生素的广泛使用导致其在水环境中持续累积, 引发抗性基因传播等生态风险. 非均相电芬顿(HEF)技术因可规避铁泥生成且操作简单而成为用于处理水污染极具发展潜力的高级氧化技术, 但其实际应用仍受限于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环动力学迟缓及高成本等问题. 本文以工业废料赤泥(RM)为原料, 通过与另一工业废料废糖蜜共热解制备了零价铁(Fe^0)基催化剂(RMM-1:1). 表征结果证实, 废糖蜜热解产生的还原性气体将RM中的铁氧化物高效还原为 Fe^0 , 赋予RMM-1:1高比表面积与快速电子转移能力, 通过强化 Fe^{2+} 再生与多路径活性氧($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $^{\cdot}\text{O}_2$)协同作用实现抗生素高效降解: RMM-1:1在优化条件下对30 mg/L环丙沙星60 min的去除率达93.6%(表观速率常数 $0.1081 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), 其 Fe^0 介导的电子转移与非自由基路径($^1\text{O}_2$ 主导)协同驱动污染物的去除. 机理研究结果表明, Fe^0 的持续电子供给是突破 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环瓶颈的核心机制, 而多活性氧的时空协同效应则保障了污染物的降解效能.

关键词 赤泥; 非均相电芬顿技术; 零价铁; 资源利用; 废水净化

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250178

Mechanism of Enhancing Ciprofloxacin Degradation via Waste Molasses-modified Red Mud Zero-valent Iron Catalysts in Heterogeneous Electro-Fenton Systems

LIU Chunxiang¹, LI Chenguang², YANG Wenjing³, LI Jialu^{3*}, LI Yi^{3*}

(1. China Resource Recycling Group Plastic Regeneration Co., Ltd., Tianjin 300450, China;

2. China Petro-chemical Corporation Sinopec(Tianjin) Petrochemical Corporation, Tianjin 300000, China;

3. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The extensive use of antibiotics has led to their persistent accumulation in aquatic environments, triggering ecological risks such as antibiotic resistance gene dissemination. Heterogeneous electro-Fenton(HEF) technology shows great potential for water pollution treatment as it circumvents iron sludge generation and features simple operation. However, its practical application remains limited by sluggish $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cycling kinetics and high costs. This study developed a zero-valent iron-based catalyst(RMM-1:1) through co-pyrolysis of red mud(RM, an industrial waste) with waste molasses(another industrial byproduct). Characterization revealed that reductive gases from molasses pyrolysis effectively converted iron oxides in RM to Fe^0 , endowing RMM-1:1 with high specific

收稿日期: 2025-06-27. 网络首发日期: 2025-09-22.

联系人简介: 李佳潞, 女, 硕士, 工程师, 主要从事环境控制与资源化利用方面的研究. E-mail: 531906773@qq.com

李 轶, 女, 博士, 教授, 主要从事环境控制与资源化利用方面的研究. E-mail: liyi@tju.edu.cn

基金项目: 天津市重点研发计划科技支撑重点项目(批准号: 23YFZCSN00130)资助.

Supported by the Tianjin Key Research and Development Plan Science and Technology Support Program, China(No.23YFZCSN00130).

surface area and rapid electron transfer capability. The optimized system achieved 93.6% removal of 30 mg/L ciprofloxacin within 60 min (apparent rate constant: $0.1081 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) through enhanced Fe^{2+} regeneration and multi-path reactive oxygen species ($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{O}_2^-$) synergy. Mechanistic studies demonstrated that Fe^0 -mediated electron transfer coupled with non-radical pathways ($^1\text{O}_2$ -dominated) synergistically drives pollutant removal. The sustained electron supply from Fe^0 was identified as the core mechanism overcoming $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cycling bottlenecks, while spatiotemporal reactive oxygen species (ROS) synergy ensured degradation efficiency. This work establishes a cost-effective HEF catalytic system that integrates pollutant degradation with solid waste valorization, providing an innovative solution for practical antibiotic pollution control.

Keywords Red mud; Heterogeneous electro-Fenton technology; Zero-valent iron; Resource utilization; Wastewater purification

水是生物生存的基本单位,在自然环境和人类社会中至关重要.在过去的几年里,随着城市化和工业化的快速发展,石油烃、重金属等传统污染物与药品、微塑料等大量新兴化学污染物通过工业废水、农业径流及生活污水等途径的排放对生态环境造成了巨大压力^[1]. 抗生素作为一类全球最广泛使用的处方药,被广泛用于治疗人类和动物的细菌感染^[2]. 然而,这些化合物在人体内代谢不完全,大约30%~85%以未代谢的形式通过粪便或尿液排出^[3]. 由于抗生素具有很强的化学稳定性和很高的生态毒性,因此,不容易被完全消除^[4]. 环丙沙星(CIP)可以显著改变微生物群落结构和分解代谢多样性,在食物链和蔬菜中表现出很强的生物积累能力,并且对水中微生物降解具有抵抗力^[5],这对生态环境、人类健康和畜牧业发展构成重大风险^[6]. 因此,世界卫生组织已将抗生素污染确定为人类健康的主要威胁之一^[7],开发新型深度净化技术成为保障水生态安全的核心命题.

高级氧化工艺(AOPs)因其高氧化效率和高矿化能力而被广泛用于降解有机污染物^[8]. 其中,基于铁的非均相芬顿(HEF)技术作为一种重要的电化学AOPs,因能原位还原氧气(O_2)产生自由基活性物质,具备普适性强、灵活性高、自动化程度高、成本效益显著及环境友好等优势^[9],已成为破解有机污染难题的关键技术. 在过氧化氢(H_2O_2)原位电化学生成充足的前提下,实现高性能HEF降解有机污染物的核心在于开发具有高效 H_2O_2 活化能力的催化剂,以产生活性氧物种(ROS). 通常, Fe^{3+} 是大多数铁基材料中铁的主要形式. 与 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的反应相比, H_2O_2 还原 Fe^{3+} 的反应速率常数相对较慢,从而限制了 Fe^{2+} 的再生. 事实上, $\text{M}^{(m+n)+}$ 还原成 M^{n+} 是大多数芬顿和类芬顿系统的限速步骤,这限制了通过产生ROS降解污染物的能力. 因此,如何加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原循环成为核心的科学问题,促使研究者致力于设计高效的HEF体系及优化策略.

赤泥(RM)是氧化铝生产过程中产生的高碱性副产品. 研究表明,每生产1.0 t氧化铝,大约会产生1.0~1.8 t RM^[10]. 因此,铝合金市场的大幅增长导致了全球RM的大量积累,目前估计为40亿吨^[11]. 作为一种不受欢迎的副产品,每年只有3%的RM被回收,大部分通常被处理在大型废物池或垃圾填埋场中^[12]. 由于其复杂的矿物成分、高碱性和强腐蚀性,迫切需要一种经济上和环境中可持续的处理策略来减轻其环境污染的风险^[13]. 虽然RM通常被视为固体废物,但将其作为一种资源加以利用的研究从未停止过. 由于其富含碱金属、过渡金属的成分及其疏松多孔的结构,RM具有作为催化剂或催化剂前驱体的巨大潜力.

多年来,研究者使用碳热还原和溶剂热等方法,以RM为铁源合成了新型催化剂^[14]. 然而,复杂的制备过程和高昂的成本限制了它们在实际废水处理中的大规模应用. 从组成和物理化学结构特性的角度来看,有针对性地开发RM的安全和资源高效利用方案不仅符合重要的国家战略决策,而且代表了环境科学领域的重要科学前沿.

本文通过两种工业废料RM与废糖蜜共热解,在不添加其它化学试剂或还原性气体的条件下制备了零价铁(Fe^0)基复合催化剂材料(RMM-1:1),并表征了材料的微观形貌、比表面积、表面官能团、磁学特性以及其中铁物种赋存形态等关键特性,将该材料作为HEF系统中可持续的催化剂用于抗生素降解研究,结合电子顺磁共振波谱(EPR)分析与猝灭实验,阐明了RMM-1:1催化HEF体系中ROS对CIP降解的贡献机制,揭示了自由基与非自由基的协同效应.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

赤泥(RM), 广西平果氧化铝精炼厂; 废糖蜜, 广西金光糖厂; 硫酸钠(Na_2SO_4)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)和硫酸(H_2SO_4), 分析纯, 天津市江天化工技术股份有限公司; 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, DMPO)和四甲基哌啶醇($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$, TEMP), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司; *L*-组氨酸($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$)、1, 3-二苯基异苯并咪唑($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$)和氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 天津希恩思生化科技有限公司; 环丙沙星($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$), 化学纯, 北京百灵威科技有限公司; 三氯甲烷(CHCl_3), 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 过氧化氢酶, 分析纯, 南京杜莱生物技术有限公司; 异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), 分析纯, 天津市元立化工有限公司; 硫酸铈水合物($\text{CeH}_2\text{O}_9\text{S}_2$), 分析纯, 上海毕得医药科技股份有限公司; 铂片(Pt), 北京精科科仪科学仪器有限公司; 碳毡, 内蒙古万兴碳素有限公司。

DG1022U 信号发生器, 普源精电科技股份有限公司; EMX Plus 6/1 电子顺磁共振波谱仪(EPR), 美国布鲁克公司; Smartlab9 X 射线衍射仪(XRD), 日本理学集团; 配备能量色散光谱仪(EDS)的 Talos F200X G2 透射电子显微镜(TEM)、Nicolet in10 傅里叶变换显微红外(FTIR)光谱仪、GENESYS 180 紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)和 K-Alpha X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; SQUID VSM 磁性测量系统, 美国量子有限公司; ASAP 2460 自动表面积和孔隙度分析仪, 麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司; CHI760E 电化学工作站, 上海辰华科技有限公司; FA2104N 电子分析天平, 上海菁海仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 利用一步热解法合成了由 RM 和废糖蜜制成的零价铁基复合催化剂。首先, 将 200 mg 干燥的 RM 和相应质量的干燥废糖蜜装入瓷舟中, 混合物在 N_2 气环境下煅烧, 炉内的温度以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至目标温度下(700, 800, 900 $^\circ\text{C}$)保温 2 h, 然后自然冷却, 得到催化剂 RMM。根据废糖蜜和 RM 的添加质量比(0~2), 该催化剂被分别命名为 RMM-2:1, RMM-1:1, RMM-2:3 和 RMM-1:2。在 800 $^\circ\text{C}$ 下单独煅烧的废糖蜜和 RM 分别被命名为 Molasses 和 RM。

1.2.2 降解实验 污染物降解实验在室温条件下进行: 将相应剂量的污染物(CIP)加入 0.05 mol/L Na_2SO_4 溶液中持续搅拌, 作为模拟废水(CIP 浓度分别为 10, 20, 30, 40 mg/L)。采用尺寸为 1 cm \times 2 cm 的铂片作为阳极, 3 cm \times 3 cm 碳毡作为阴极, 电极间距保持 1.0 cm。向称量瓶中加入 60 mL 模拟废水及相应量催化剂(9, 12, 15, 18 mg)后, 持续通入 O_2 气并搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡, 随后通过直流电源施加恒定电压启动降解反应。反应过程中使用注射器按设定时间间隔采集 1.5 mL 样品, 经 0.22 μm 滤膜快速过滤后, 采用 UV-Vis 测定污染物的吸光度以计算降解效率。污染物溶液的初始 pH 值通过添加 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液调节至 3。所有实验数据以多次实验后的均值形式呈现。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌结构表征

为了探究材料的形态特征和表面构型, 对催化剂进行了 TEM 分析。由图 1(A)可见, RM 主要呈团状堆积的纳米颗粒, 直径几百纳米不等。从高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片中可清楚地观测到间距为 0.265 nm 的晶格条纹[插图快速傅里叶变换(FFT)图像][图 1(B)和(C)], 对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(121)晶面, 表明煅烧过程中 RM 中的无定形铁氧化物转变为晶态赤铁矿的形式大量存在。值得注意的是, HRTEM 分析表明, RMM-1:1 表面存在晶格条纹间距为 0.203 nm 的晶面, 对应于 Fe^0 的(110)晶面^[15], 傅里叶变换及位错分析显示材料中以高度晶化形式存在, 初步证实了在 RM 与废糖蜜共热解过程中 Fe^0 的生成。EDS 结果显示, RMM-1:1 主要由 Fe, C, O, Al 和 Si 组成(图 2), O 元素与 Si 和 Al 元素的高度重合表明催化剂中的 O 主要集中在 Al 和 Si 的氧化物中, 而与 O 元素交集相对较少的 Fe 元素再次证明了催化剂中 Fe^0 的存在。

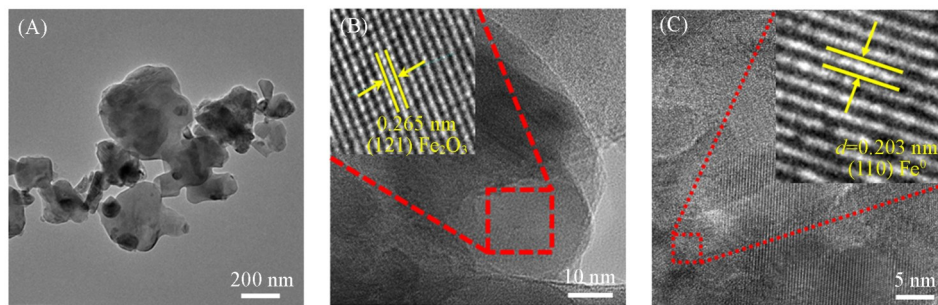


Fig. 1 TEM image of RM(A), HRTEM images of RM(B) and RMM-1:1(C)

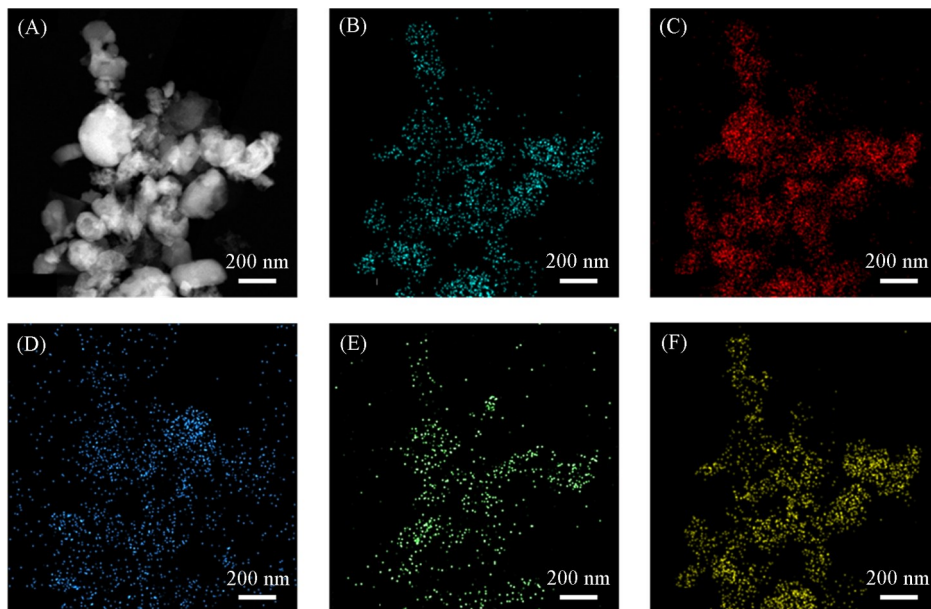


Fig. 2 TEM image(A), EDS mapping images of Si(B), O(C), C(D), Fe(E) and Al(F) of RMM-1:1

鉴于催化剂的比表面积与反应物和催化表面之间的传质密切相关, 通过 N_2 气吸附-脱附等温线解析了材料的孔隙演化规律及其对吸附降解性能的调控机制. 吸附-脱附分析结果如图3和表1所示. Molasses和RM的等温线属于III型, 然而, 添加废糖蜜共热解后, RMM-1:1的等温线转变为IV型, 并伴随H4型滞后环, 表明材料具有介孔结构^[16]. 显然, RM与废糖蜜共热解过程显著提升了比表面积(扩大了约15倍), 这归因于废糖蜜热分解过程中产生的CO和 H_2 等^[17]还原性气体参与的高温还原反应过程, 有效促进了催化剂孔隙结构的形成. 最大的比表面积和孔体积($0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$)显著增强了RMM-1:1对抗生素的吸附能力, 有利于污染物扩散到介孔结构内部, 增大了二者的接触面积, 提供了更多的活性中心^[18], 这对抗生素的降解有积极作用.

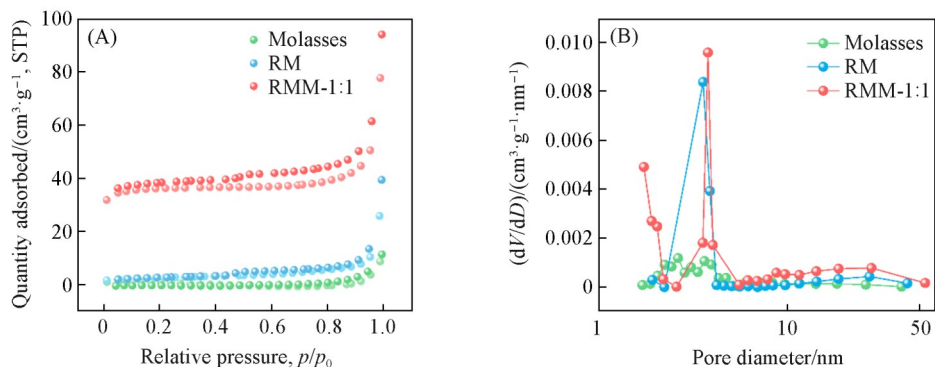


Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution curves(B) of different samples

Table 1 Specific surface areas and pore parameters of materials determined by BET measurements

Catalyst	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
Molasses	4.37	0.01	24.43
RM	9.59	0.06	22.91
RMM-1:1	141.56	0.09	20.35

采用XRD对煅烧样品进行表征,解析了RM基催化剂的物相演变规律.如图4(A)所示,RM的成分相对复杂,热解过程后观察到在 $2\theta=24.26^\circ$, 33.27° , 35.62° 和 62.65° 处的突出衍射峰,分别对应 Fe_2O_3 (PDF#85-0987)的(110), (121), ($\bar{1}$ 10)和(130)晶面,证明RM的单独热解不会对材料中的Fe相产生改变.相反,经过与废糖蜜混合共热解后, Fe_2O_3 的衍射峰几乎消失,明显的 Fe^0 衍射峰($2\theta=44.67^\circ$, 65.02° 和 82.33°)出现在所有RMM材料中,表明RM中的铁组分经共热解后转化为 Fe^0 ,并且在RMM-1:1中观察到最强的 Fe^0 衍射峰强度.此完全还原归因于废糖蜜热解过程中产生的还原性生物质气体(含 H_2 和CO)的协同还原作用^[19],促进了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ 的反应^[20-22].通常, Fe^0 比铁氧化物具有更高的催化活性^[23],这使得RMM-1:1相较于RM具有更好的催化性能.这一发现证实RM可作为商业铁前驱体的替代原料,用于制备零价铁基催化材料,为固废资源化提供了创新路径.

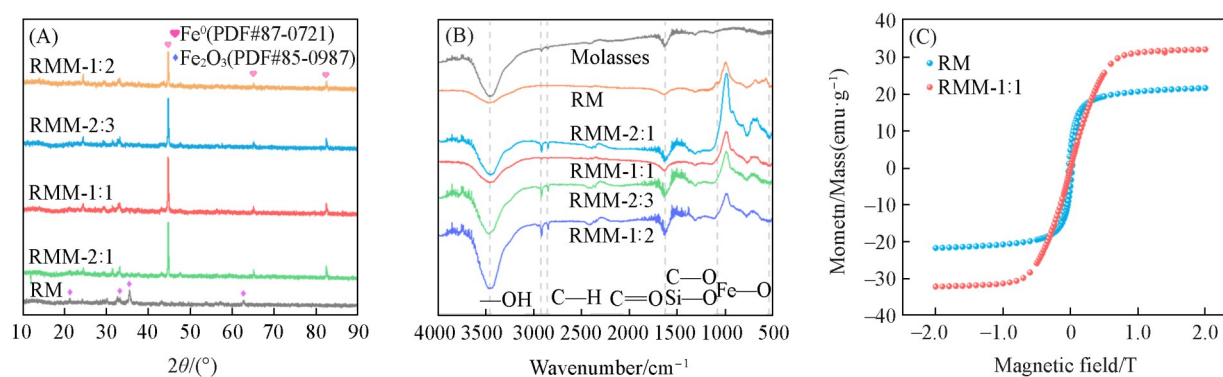


Fig. 4 XRD patterns(A), FTIR spectra(B) and magnetic hysteresis curves(C) of RM and RMM materials

为了阐明废糖蜜改性对RM基催化剂表面官能团组成的影响,采用FTIR光谱对几种催化剂进行表征[图4(B)].在 3458 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羟基的伸缩振动^[24],信号强度的增加表明废糖蜜的引入增强了RM中的O—H官能团.在所有RMM材料中都观察到了 1627 cm^{-1} 处更明显的伸缩振动峰,属于C=O基团,这是共热解过程中的必然产物^[25].此外,位于 522 cm^{-1} 处的Fe—O特征峰强度显著降低,表明热解过程中 Fe^0 的生成^[26],这与XRD分析结果一致.以上表征结果表明,通过RM与废糖蜜的一步共热解法合成了零价铁基催化剂.因此,对RM和RMM-1:1进行磁滞曲线测试,以确定其磁性强度.由图4(C)可见,RMM-1:1的饱和磁性高于RM,表现出超铁磁性行为.此外,RMM-1:1的超顺磁性使其经磁选处理后很容易利用磁铁从水中回收,为其实际循环应用提供了关键保障.

为了进一步阐明材料表面化学组成及元素化学态分布规律,采用XPS对RM和RMM-1:1进行了表征.图5(A)为两种材料的XPS全谱,可见,它们中均存在C, O和Fe元素,此外,还含有Na, Ca, Si和Al等元素.图5(B)为 C_{1s} XPS光谱,可见,在RM中, 284.74 和 289.24 eV 处的两个峰分别属于C—C和C=O^[23],值得注意的是,在与废糖蜜共热解后出现了位于 285.31 eV 处的峰,对应催化剂结构中的C—O^[27],这种变化通常被认为是改变催化性能的一个可能因素.图5(C)为 Fe_{2p} 高分辨XPS光谱,可见,RM与RMM-1:1的铁物种化学态存在显著差异.在RM中, 710.15 和 723.6 eV 处的峰对应于 Fe^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,而 712.4 和 725.9 eV 处的峰则对应于 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,材料中 Fe^{2+} 的含量超过 Fe^{3+} 的二倍以上.其中,仅在RMM-1:1的 Fe_{2p} XPS光谱中观察到位于 707.64 eV 处的 Fe^0 峰^[28],与XRD结果一致.由此发现,废糖蜜热解产生的还原气体造成了 Fe^0 的生成,极大地调控了材料中Fe元素的价态分布和表面电子结构.据报道,催化剂中的 Fe^0 可通过吸附和催化氧化作用在去除污染物方面发挥重要作用^[29].

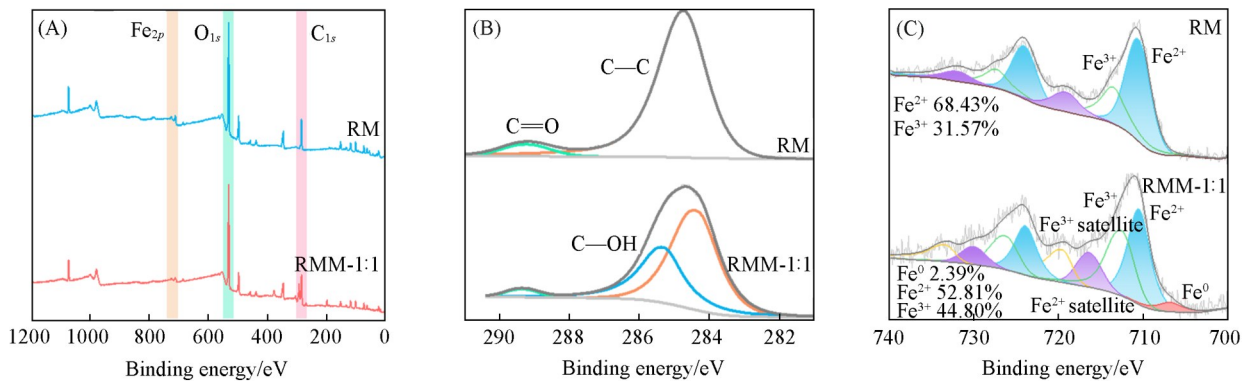


Fig. 5 Survey(A), C_{1s}(B) and Fe_{2p}(C) XPS spectra of RM and RMM-1:1

由于催化剂在溶液中的电荷转移特性对于通过电活化O₂生成ROS非常重要,因此通过电化学阻抗(EIS)研究了催化剂在该反应中的电子传递能力.据报道,半圆弧半径与催化剂界面电荷转移电阻呈正相关^[30].由图6(A)可见,RMM-1:1的半圆弧半径小于RM,表明其阻抗较低,有利于氧化还原过程中的电子转移.工作电极的电流密度与其催化性能密切相关.如图6(B)所示,对两种催化剂在注入O₂气后进行循环伏安曲线(CV)测试,发现均出现了氧还原峰,表明它们具有分子氧活化能力.与RM相比,RMM-1:1的氧化还原峰值电流和峰值面积均有所增加,对应更大的电化学活性面积^[31].上述EIS和CV的结果相互印证,证明Fe⁰优化的电子结构有效提升了电催化活性中心的可及性,有利于体系中H₂O₂的产生^[32].

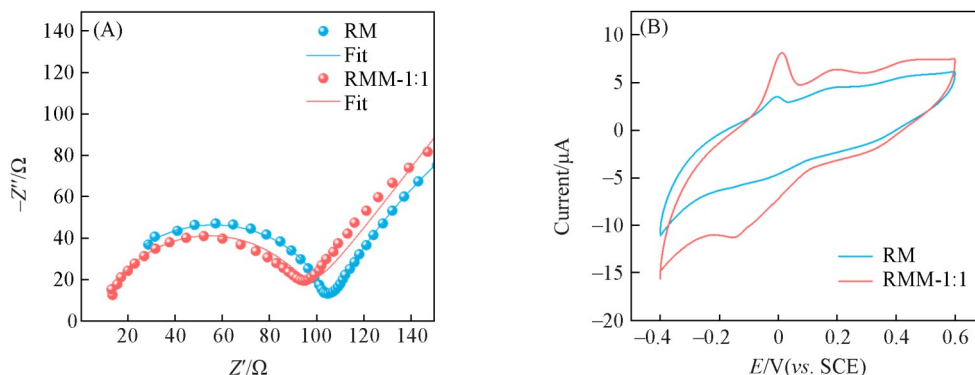


Fig. 6 EIS fitted curves(A) and CV curves(B) of RM and RMM-1:1 catalysts

2.2 CIP降解性能的调控和工艺参数优化

不同催化剂对抗生素的降解效能首先通过对典型污染物CIP的去除率进行评估.如图7(A)所示,几种催化剂通过单纯的吸附作用仅能去除10%左右的CIP,经过60 min的电催化降解后,Molasses和RM对CIP去除率仅分别为58.8%和50.6%,而RMM-2:1,RMM-1:1,RMM-2:3和RMM-1:2在通电后的60 min内,对CIP的去除率分别达到82.1%,91.2%,82.4%和81.1%.显然,RM和废糖蜜在800 °C下的相互作用增强了催化剂的性能,根据 $\ln(c/c_0)$ 和 $1/c - 1/c_0$ 与时间的线性关系分别对不同材料降解CIP的过程进行拟合[图7(C)和(D)],发现催化剂整体降解性能更符合拟二级动力学,效果最好的RMM-1:1的表观反应速率常数(k_{obs} , L·mg⁻¹·min⁻¹)较RM提升了约14倍[图7(B)],这表明Fe⁰为HEF体系带来了更快速高效的抗生素处理效果.鉴于RMM-1:1对CIP的降解效果和 k_{obs} 均为最佳,后续的参数优化实验均采用该材料作为催化剂.

为了探究催化剂制备及降解过程工艺参数的影响,进行了一系列单因素实验.在不同温度下煅烧的催化剂在HEF体系中降解CIP的活性如图8(A)所示,可以发现,当煅烧温度为700 °C时,CIP降解率在60 min内只能达到82.7%, k_{obs} 为0.1046 L·mg⁻¹·min⁻¹[图8(B)].然而,当煅烧温度达到800 °C时,CIP的去除率在60 min时可达93.6%.随着制备温度进一步升至900 °C,催化剂的催化活性反而下降.由此可见,800 °C是最佳热解温度,这些结果可能与催化剂的成分有关.当制备温度低于800 °C时,没

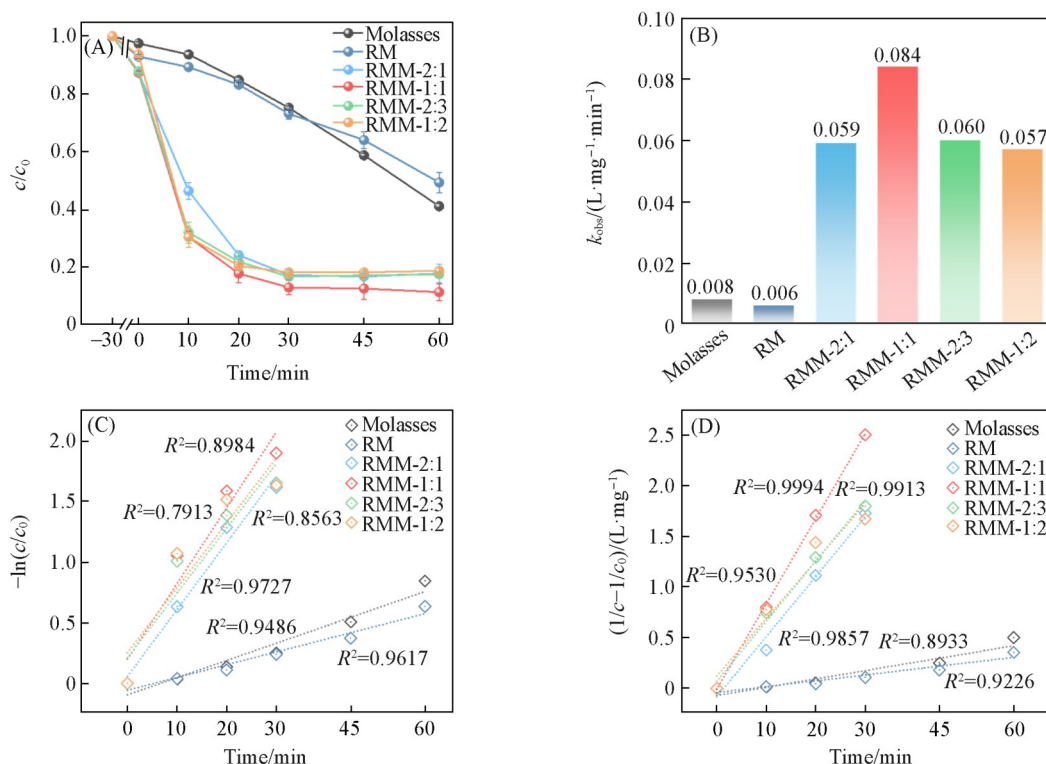


Fig. 7 CIP removal performance(A) and their corresponding values of k_{obs} (B), fitting curves of pseudo-first order(C) and the pseudo-second order(D) model on CIP degradation kinetics by several catalysts

Reaction conditions: $c_0(\text{CIP})=30 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, applied potential=4 V, $c_0(\text{catalyst})=0.20 \text{ g/L}$.

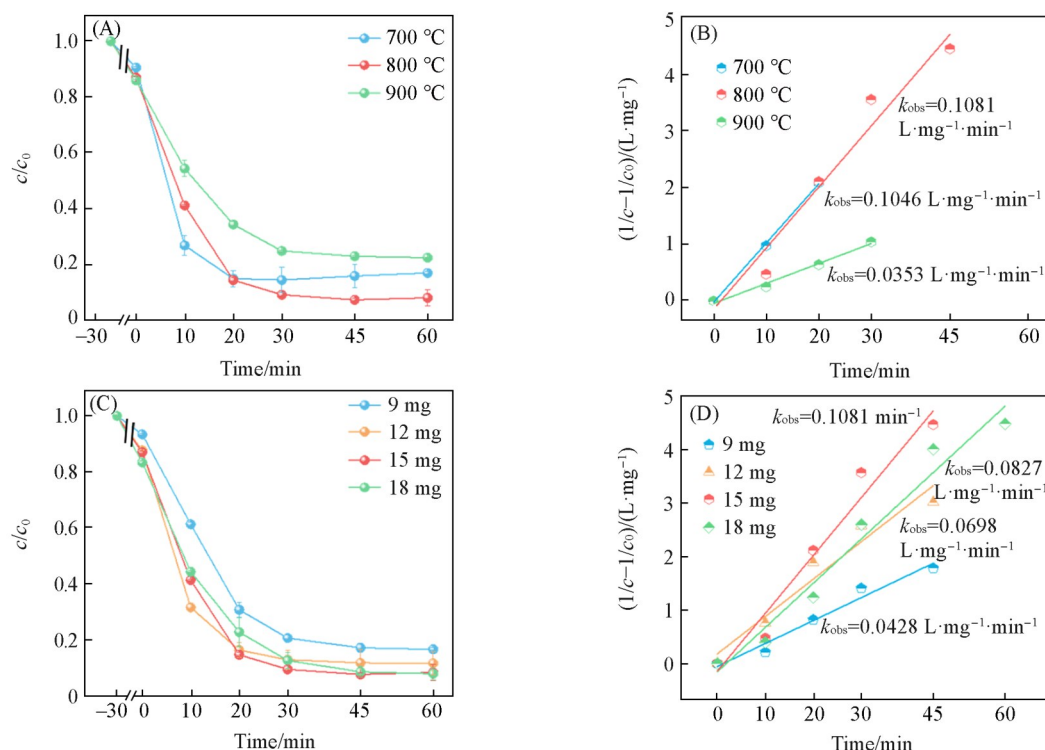


Fig. 8 Effect of calcination temperature(A), catalyst dosage(C) on CIP removal performance and their simulated kinetics(B, D) during catalyst preparation

有或只有较少的 Fe^0 , 随着温度的升高, 会释放出更多的 H_2 和 CO 来还原 Fe_2O_3 ^[33], 当制备温度升至 900 °C 时, 虽然催化剂中含有 Fe^0 , 但晶面会发生变化, 如氧化、烧结、目标活性相和晶面消失, 导致 RMM-1:1 的催化活性降低^[34]. 如图 8(C) 所示, 当 RMM-1:1 的投加量为 9 mg (0.15 g/L) 时, CIP 在

60 min 内仅有 83.4% 被去除. 随着催化剂用量逐渐增加到 12 和 15 mg, CIP 在 60 min 内的降解率逐渐增大. 这一结果可能是由于较高剂量的 RMM-1:1 为 CIP 的吸附和 ROS 的产生提供了足够的活性位点. 在 15 mg (0.25 g/L) RMM-1:1 的投加量时, k_{obs} 达到最大值 $0.1081 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ [图 8(D)]. 然而, 当向 RMM-1:1 HEF 体系中添加过量的催化剂 (0.30 g/L) 时, k_{obs} ($0.0827 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 略有下降, 这可能是由于发生了颗粒团聚, 减少了 Fe^0 的暴露^[35].

研究了不同外加电压对 RMM-1:1 HEF 体系降解 CIP 的影响. 由图 9(A) 和 (B) 可见, 在 3 V 的外加电压下, 60 min 时可降解 78.2% 的 CIP. 外加电压提升至 4 和 5 V 时, 在相同的处理时间后, CIP 的降解效果和 k_{obs} 均有明显提升, 4 V 的外加电压可以达到最高的 CIP 降解效果和 k_{obs} . 这可能是由于增加外加电压可以提高电子转移率, 从而有效促进了 O_2 的阴极还原, 进而提高 H_2O_2 的产率^[36]. 然而, 在 5 V 电压下, CIP 的降解率略有下降, 这可能是由于阴极存在 4e^- 氧还原反应 (ORR), 反应直接生成 H_2O , H_2O_2 的 electrochemical 还原以及阳极 H_2O_2 的直接氧化, 从而导致系统中自由基的生成减少^[37,38]. 还研究了初始 CIP 浓度对降解效果的影响 [图 9(C) 和 (D)], 可见, 当初始 CIP 浓度为 10 mg/L 时, 在 60 min 时 RMM-1:1 对 CIP 的降解率为 90.8%, k_{obs} 高达 $0.1386 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. 当初始 CIP 浓度增加到 20 mg/L 时, CIP 的去除率略有下降, 但仍保持在 83.4%. 当 CIP 浓度进一步增加到 30 mg/L 时, RMM-1:1 对 CIP 的降解率可达 93.6%. 而当浓度提升至 40 mg/L 时, 在 60 min 时 CIP 的去除率为 89.1%. 虽然增加 CIP 的初始浓度可以提高传质效率, 但会产生更多的中间产物, 并在与 ROS 的反应中与 CIP 进行竞争^[39]. 与此同时, RMM-1:1 材料表面的活性位点数量有限, 短时间内难以产生足够的 ROS 来处理高浓度 CIP. 尽管如此, 研究结果证实, RMM-1:1 HEF 体系对高浓度 CIP 溶液仍具有优异的降解能力.

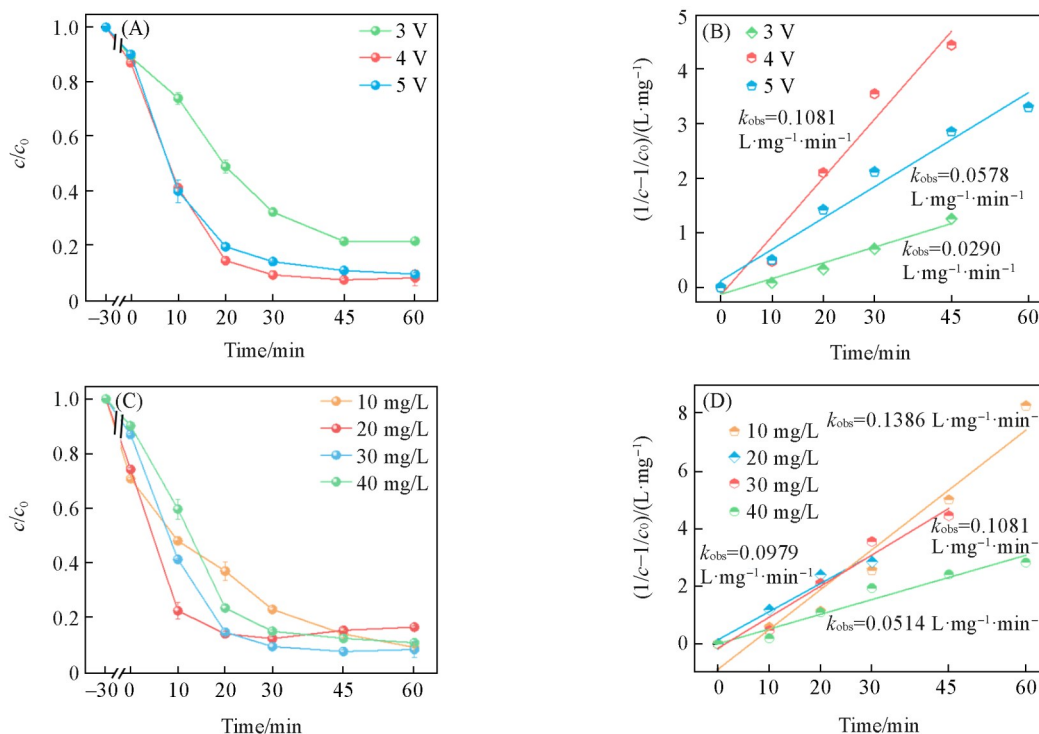


Fig. 9 Applied voltage(A) and initial CIP concentration(C) on CIP removal performance and their simulated kinetics(B, D) during catalyst preparation

2.3 RMM-1:1 HEF 体系降解 CIP 的机理

为了明确反应过程中 ROS 的种类, 采用不同猝灭剂参与反应并观察其对 CIP 去除率的影响^[39]. RMM-1:1 HEF 体系的猝灭实验结果如图 10(A) 所示, 添加 0.3 mol/L 异丙醇 (IPA)、L-组氨酸 (L-His) 及三氯甲烷 (TCH) 作为猝灭剂时, 均抑制了 $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$ 和 O_2 的作用, 表明这 3 种自由基均为 CIP 降解的主要活性物种. 而当体系中加入 0.3 mol/L 过氧化氢酶 (CAT) 猝灭 H_2O_2 时, k_{obs} 骤降至 $0.0119 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

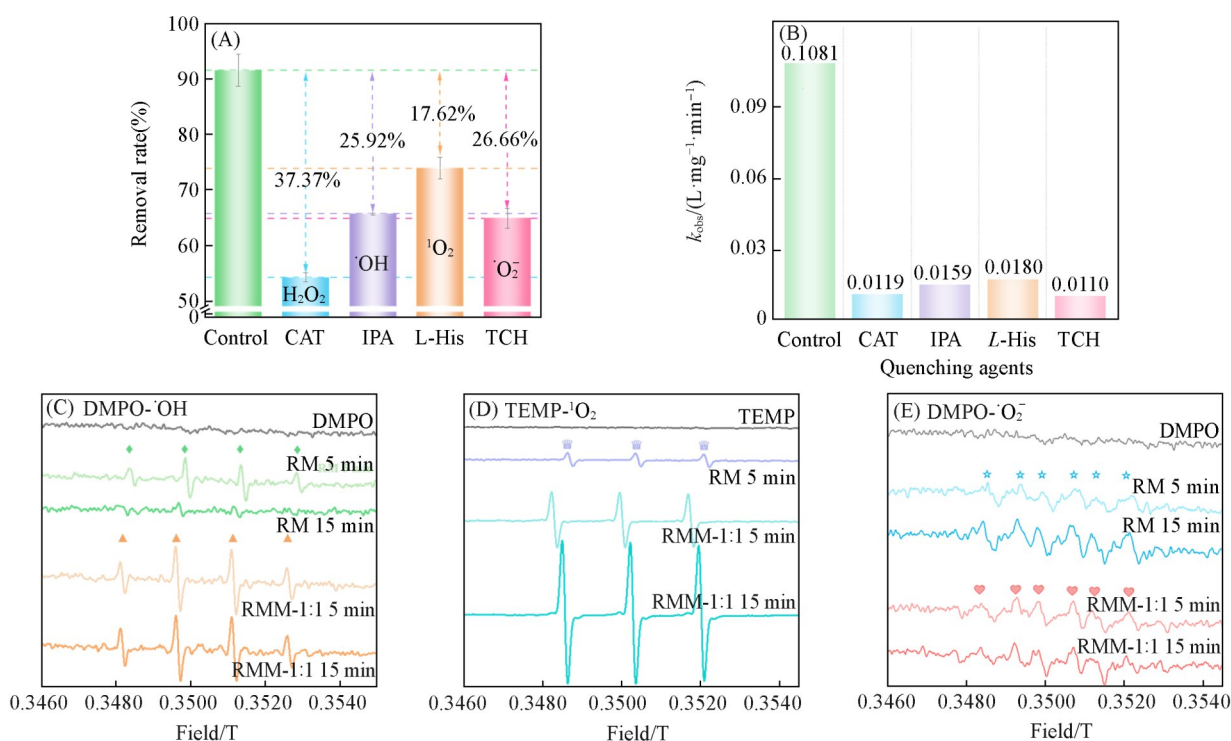


Fig. 10 Effect of different quench agents on CIP degradation in RMM-1:1 HEF system(A) and the corresponding k_{obs} data(B), EPR spectra of DMPO·OH(C), TEMP·¹O₂(D) and DMPO·O₂⁻(E) in RM/RMM-1:1 HEF system

[图 10(B)], 60 min 内 CIP 去除率仅为 54.2%, 证实 H₂O₂ 的生成和活化在 RMM-1:1 HEF 体系降解 CIP 过程中起决定性作用. 分别对 RM 和 RMM-1:1 作为催化剂的体系进行了 EPR 分析[图 10(C)], 可见, 两种材料的 EPR 光谱均出现了四线(1:2:2:1)信号, 表明存在 ·OH. 随着反应的进行, RM 系统中 DMPO·OH 信号强度显著下降, 但 RMM 体系仍保持不变, 证实了 ·OH 在 CIP 降解中的重要作用. 考虑到 TEMP 对 ¹O₂ 的特殊捕获作用, 观察到了 TEMP·¹O₂ 具有等强度(1:1:1)的典型三线 EPR 谱[图 10(D)], 表明在所研究的体系中生成了 ¹O₂. 其中, RMM-1:1 体系的信号强度显著高于 RM 体系, 并且随反应的进行而增强, 表明其具有更强的 ROS 生成能力. 此外, 在甲醇溶剂中, 检测到 DMPO·OOH 的自旋加合物信号. 两个催化体系的 DMPO·O₂⁻ 特征信号强度随反应的进行均无明显的差异和变化[图 10(E)]. 根据文献报道, ⁻O₂ 作为 2e⁻ ORR 过程的中间产物(O₂→⁻O₂→H₂O₂)^[40], 表明两个体系中在 H₂O₂ 的生成途径和产量上或许不会产生较大差距, 降解效率的差异或许来源于 H₂O₂ 的进一步活化.

因此, 进一步通过 ROS 浓度变化分析了体系降解机理(图 11). 由图 11(A)可见, RM 和 RMM-1:1 催化剂分别实现了 0.44 和 0.12 mmol/L 的 H₂O₂ 峰值产率, RMM-1:1 体系中 H₂O₂ 浓度远低于 RM, 这可

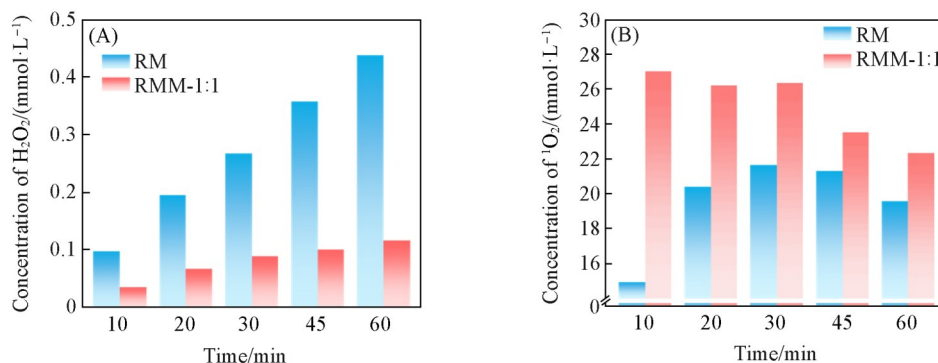
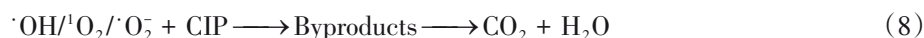
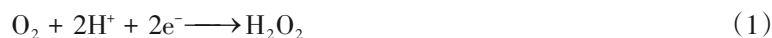


Fig. 11 Quantitative determination of H₂O₂(A) and ¹O₂ production(B) comparing HEF systems with RM and RMM-1:1

能是由于阴极上原位生成的 H_2O_2 被迅速活化成了 $\cdot\text{OH}$ 等ROS^[41],表明CIP的高效降解源于 H_2O_2 的快速活化.图11(B)显示了不同通电时间内两个体系中 $^1\text{O}_2$ 的浓度.显然,在仅10 min内RMM-1:1系统就达到了最高的 $^1\text{O}_2$ 浓度(27.02 mmol/L),远高于RM体系.虽然随着电催化反应时间的延长, $^1\text{O}_2$ 浓度略有下降,但整体来看,RMM-1:1 HEF体系在反应的各个时间段都有较高的 $^1\text{O}_2$ 产率,证明该材料在降解过程中能持续产生大量的 $^1\text{O}_2$. $^1\text{O}_2$ 不仅参与CIP降解为中间产物的过程,还参与中间产物的进一步分解,因此,在整个反应过程中会被大量消耗.RMM-1:1具有极强的 H_2O_2 活化和产生 $^1\text{O}_2$ 的能力,这无疑为加速CIP的降解和去除提供了坚实的保障.ROS在两个体系中的生成趋势与EPR结果吻合,证实RMM-1:1具有最优的ROS生成潜力.

上述结果表明,RMM-1:1作为催化剂时,多种ROS($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$)共同参与了CIP的降解.具体来说, O_2 通过自然扩散至电极表面,经两电子还原反应生成 H_2O_2 [式(1)].随后,CIP与 H_2O_2 均匀混合并流经催化剂表面, H_2O_2 被原位活化为 $\cdot\text{OH}$ [式(2)和式(3)].此外, Fe^{2+} 也可以直接活化 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 用于CIP的降解[式(4)].在 H_2O_2 活化过程中,在催化剂内部也会发生电子转移,可在内电场作用下回传至 Fe^{3+} ,使其重新还原为 Fe^{2+} [式(5)]^[42]. $^1\text{O}_2$ 的出现可能是由于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的转化[式(6)和式(7)]^[43]. Fe^0 在RMM-1:1/HEF体系中作为强大的、可持续的电子供体,通过直接还原、加速铁循环以及可能的微电池效应,显著提高了关键活性氧物种的生成速率和稳态浓度. Fe^{2+} 是核心的活性中心,直接负责活化 O_2 和 H_2O_2 产生活性氧物种. Fe^{3+} 是循环中的必要中间体,其快速还原再生是实现持续高效的关键.三者构成一个以 Fe^0 驱动的快速铁循环[$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^0 \text{ 还原}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}$]为核心的协同体系.总之,在自由基和非自由基的共同作用下,CIP最终被降解并迅速矿化为小分子酸、 CO_2 和 H_2O [式(8)].



3 结 论

通过对废糖蜜和RM两种工业常见废料使用共热解法制备了零价铁基催化剂(RMM-1:1),并将其应用于HEF体系中降解水中的CIP.通过TEM、BET、XRD、FTIR、磁滞曲线和XPS等多种测试表征手段对催化剂的表面结构、比表面积和孔隙体积、晶体结构、官能团、磁性和表面化学组成与元素价态等理化性质进行了分析,证实废糖蜜在热解过程中产生的还原性气体还原了RM中的铁氧化物,生成了 Fe^0 .电化学测试结果显示,RMM-1:1具有比RM优异的电化学性能.在初始CIP浓度为30 mg/L,溶液pH值为3,催化剂用量为0.25 g/L,外加电压为4 V时,通电60 min可以达到93.6%的CIP去除率和 $0.1081 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 k_{obs} ,远高于RM HEF体系.通过猝灭实验和EPR测试等手段,定性和定量分析了RMM-1:1催化降解过程中的主要ROS类型及其贡献,即体系中 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 均对CIP的降解都起着重要的作用,但RMM-1:1中存在的 Fe^0 和官能团会加速非自由基途径和电子转移,有利于提高催化效率,催化效率相较于RM高可能得益于 $^1\text{O}_2$ 主导的非自由基途径和 Fe^0 介导的电子传递机制.综上,RM基零价铁基材料在抗生素废水处理中显示出巨大的应用潜力,为开发基于RM的废水修复催化剂和资源回用提供了一种绿色、新颖和有效的策略.

参 考 文 献

- [1] Chen X., Wang L., Sun W., Yang Z., Jin J., Huang Y., Liu G., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*, 15693—15702
- [2] Rodriguez-Mozaz S., Chamorro S., Marti E., Huerta B., Gros M., Sánchez-Melsió A., Borrego C. M., Barceló D., Balcázar J. L., *Water Res.*, **2015**, *69*, 234—242
- [3] Qi L. Y., Xiao C. M., Lu W. Y., Zhang H., Zhou Y. J., Qi J. W., Yang Y., Zhu Z. G., Li J. S., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *354*(2), 128758
- [4] Xu L., Li H., Mitch W. A., Tao S., Zhu D., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *53*, 710—718
- [5] Liu H. C., Zou X., Chen Q. M., Fan W. J., Gong Z. J., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, *297*, 121502
- [6] Li J., Liu Y., Meng S., Zhan S., Sun Y., Hu W., Li Y., *ACS EST Water*, **2024**, *44*(12), 5868—5879
- [7] Savoldi A., Carrara E., Graham D. Y., Conti M., Tacconelli E., *Gastroenterology*, **2018**, *155*, 1372—1382
- [8] Tang Q., Wu B., Huang X., Ren W., Liu L., Tian L., Chen Y., Zhang L. S., Sun Q., Kang Z., Ma T., Zou J. P., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 9549
- [9] Wang A. L., Jiang Y., Yan Y. Q., Bu L. J., Wei Z. S., Spinney R., Dionysiou D. D., Xiao R. Y., *Water Res.*, **2023**, *235*, 119838
- [10] Power G., Gräfe M., Klauber C., *Hydrometallurgy*, **2011**, *108*, 33—45
- [11] Jovicevic-Klug M., Souza Filho I. R., Springer H., Adam C., Raabe D., *Nature*, **2024**, *625*, 703—709
- [12] Service R. F., *Science*, **2020**, *369*, 910—911
- [13] Kim J., Coulibaly G. N., Yoon S., Assadi A. A., Hanna K., Bae S., *Water Res.*, **2020**, *184*, 116171
- [14] Wang Y. S., Fang W., Cheng M. Q., Li W. H., Cen Q. H., Li B., Liu Z. W., *Desalination*, **2025**, *614*, 119202
- [15] Li J., Chen C., Zhu K., Wang X., *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2016**, *59*, 389—394
- [16] Yu J., Huang X., He Y., Tang D., Huang T., Liu L., Wu H., Peng D., Zhao D., Lan K., Wei Q., *SmartMat*, **2023**, *4*, e1192
- [17] Cho D. W., Yoon K., Ahn Y., Sun Y., Tsang D. C. W., Hou D., Ok Y. S., Song H., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *374*, 412—419
- [18] Zhang R., Ma M., Zhang Q., Dong F., Zhou Y., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2018**, *235*, 17—25
- [19] Ma D. M., Yang Y., Liu B. F., Xie G. J., Chen C., Ren N. Q., Xing D. F., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *408*, 127992
- [20] Guo Z., Bai G., Huang B., Cai N., Guo P., Chen L., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *408*, 124802
- [21] Xu K. H., Lin Q. T., Fan X. D., Zheng J. L., Liu Y. X., Ma Y. J., He J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *460*, 141578
- [22] Yoon K., Cho D. W., Tsang Y. F., Tsang D. C. W., Kwon E. E., Song H., *Chem. Eng. J.*, **2019**, *361*, 1597—1604
- [23] Li Y., Wu Z., Zhao C., Zhang Y., Peng D., Gong Z., *Environ. Technol. Innovation*, **2023**, *30*, 103110
- [24] Lv M., Li D. Y., Zhang Z. H., Logan B. E., Liu G. H., Sun M. C., Dai C. C., Feng Y. J., *Sci. Total Environ.*, **2021**, *757*, 143717
- [25] Yu J. F., Feng H. P., Tang L., Pang Y., Zeng G. M., Lu Y., Dong H. R., Wang J. J., Liu Y. N., Feng C. Y., Wang J. J., Peng B., Ye S. J., *Prog. Mater. Sci.*, **2020**, *111*, 100654
- [26] Zhou J. H., Ma F., Guo H. J., Su D. L., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2020**, *269*, 118784
- [27] Lei Y., Yu Y., Lei X., Liang X., Cheng S., Ouyang G., Yang X., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*, 5433—5444
- [28] Ma D. M., Wang J., Feng K., Liu B. F., Xie G. J., Xing D. F., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *446*(1), 136944
- [29] Kazak O., Eker Y. R., Akin I., Bingol H., Tor A., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 2639—2647
- [30] Meng S., Li J., Wang S., Zhan S., Hu W., Li Y., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*, 2420080
- [31] Li X., Li H., Li M., Li C., Sun D., Lei Y., Yang B., *Carbon*, **2018**, *129*, 543—551
- [32] Yang Y., Xu L., Wang J., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *425*, 131497
- [33] Wang S., Zhao M., Zhou M., Li Y. C., Wang J., Gao B., Sato S., Feng K., Yin W., Igalavithana A. D., Oleszczuk P., Wang X., Ok Y. S., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *373*, 820—834
- [34] Li H., Shi B., Fu X., Zhang H., Yang H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, *11*, 109998
- [35] Jiang T., Wang B., Gao B., Cheng N., Feng Q., Chen M., Wang S., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *442*, 130075
- [36] Deng F. X., Li S. X., Cao Y. L., Fang M. A., Qu J. H., Chen Z. L., Qiu S., *J. Power Sources*, **2020**, *466*, 228342
- [37] Deng F., Qiu S., Olvera-vargas H., Zhu Y., Gao W., Yang J., Ma F., *Electrochim. Acta*, **2019**, *297*, 21—30
- [38] Chai Y., Qin P., Zhang J., Li T., Dai Z., Wu Z., *Process Saf. Environ. Prot.*, **2020**, *143*, 76—90
- [39] Jin Y., Huang P., Chen X., Li L. P., Lin C. Y., Chen X., Ding R., Liu J., Chen R., *Environ. Pollut.*, **2023**, *324*, 121425
- [40] Liu Y., Wang P., Xie L., Xia Y., Zhan S., Hu W., Li Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202319470
- [41] Li J., Zheng W., Meng S., Wang S., Zhan S., Sun Y., Hu W., Li Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *35*, 2417538
- [42] Cao C., Guo Y., Chen D., Cui J., Hu X., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *507*, 160710
- [43] Yi Q., Ji J., Shen B., Dong C., Liu J., Zhang J., Xing M., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *53*, 9725—9733

(Ed.: Y, K, S)