

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.09.004

冶金渣活化过硫酸盐降解有机废水的研究进展

李星阳^{1,2}, 张秀秀^{1,2}, 刘宏文^{1,2}, 王重庆^{1,2}

(1. 郑州大学 化工学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学, 中原关键金属实验室, 郑州 450001)

摘要:冶金渣作为冶金行业产生的固体废弃物,成分复杂、处理难度大,资源化利用面临挑战。将冶金渣用作催化剂,通过过硫酸盐高级氧化工艺处理有机废水是实现冶金渣资源化利用的有效方式。综述了国内外关于冶金渣作为催化剂活化过硫酸盐的最新研究进展,包括钢渣、铜渣、电解锰渣和赤泥。此外,阐述了冶金渣活化过硫酸盐工艺的强化策略。最后分析了冶金渣作为过硫酸盐催化剂在目前应用中存在的问题及未来的研究方向,以促进相关工作的发展。

关键词:冶金渣;过硫酸盐;废水处理;高级氧化技术

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)09-0037-09

Research Progress on Degradation of Organic Wastewater with Persulfate Activated by Metallurgical Slag

LI Xingyang^{1,2}, ZHANG Xiuxiu^{1,2}, LIU Hongwen^{1,2}, WANG Chongqing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. The Central Key Metal Lab, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Metallurgical slag, as a solid waste generated by the metallurgical industry, has the characteristics of complex composition and difficult treatment, which brings difficulties for its resource utilization. The application of metallurgical slag as a catalyst to treat organic wastewater through the advanced oxidation process of persulfate is an effective way to realize the resource utilization of metallurgical slag. The latest research progress on the activation of persulfate at home and abroad by metallurgical slag, including steel slag, copper slag, electrolytic manganese residue and red mud, was reviewed. In addition, the strengthening strategy of persulfate process activated by metallurgical slag was described. Finally, the existing problems in current application and future research directions of metallurgical slag as persulfate catalyst were analyzed, so as to promote the development of related work.

Key words: metallurgical slag; persulfate; wastewater treatment; advanced oxidation technology

金属制品在现代社会中发挥着至关重要的作用,被广泛应用于机械建筑、航空航天、国防科技等重要领域。金属材料的巨大需求促使冶金工业不断发展,这也导致了大量冶金渣的产生,包括钢渣、铜渣和电解锰渣等。根据美国地质调查局的数据显

示,2021年全球铁渣的产量为3.4亿t~4.1亿t,钢渣的产量为1.9亿t~2.8亿t^[1]。此外,2020年全球铜渣的产量超过了0.2亿t,赤泥的产量超过了1.7亿t^[2-3]。冶金渣的大量堆存不仅占据土地资源,而且会造成严重的环境危害。因此,冶金渣的安

收稿日期:2024-03-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1908802)

作者简介:李星阳(2000-),男,硕士研究生;通信作者:王重庆(1990-),男,博士,教授,博士生导师

全处置和资源化利用迫在眉睫。

冶金渣的回收利用主要包括:1)回收有价金属^[4];2)用作建筑材料和路基材料^[5];3)制作微晶玻璃^[6]。这些利用方式附加值较低,有必要寻找冶金渣的高附加值利用方式。由于冶金渣含有丰富的金属组分,具有作为非均相高级氧化催化剂的潜力。研究者对冶金渣活化过氧化氢或过硫酸盐降解废水中有机污染物开展了研究,利用冶金渣进行废水处理不仅能够高效去除污染物,还有利于实现冶金渣的资源化利用。本文对冶金渣活化过硫酸盐降解有机废水的研究进展进行了总结,并阐明了过硫酸盐高级氧化工艺的强化策略。

1 过硫酸盐高级氧化工艺

近年来,随着人类活动和工业过程的发展,大量有机污染物被排放到水体中。常见的有机污染物包括染料废水、抗生素、药品和个人护理品等。由于这些有机污染物具有化学性质稳定、毒性大和不易生物降解等特性,对人类健康和生态环境存在较大危害。高级氧化工艺是去除水体中有机污染物的高效方法。过硫酸盐高级氧化工艺以过一硫酸盐(Peroxomonosulfate, PMS)或过二硫酸盐(Peroxodisulfate, PDS)作为氧化剂,经过活化后产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性氧物种来实现有机污染物的降解。过硫酸盐氧化法具有突出优势:1)PMS/PDS为固体氧化剂,化学性质稳定、易于运输和储存;2)具有更宽的pH适用范围;3) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更高的氧化还原电位($E^0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$)和更长的半衰期(30~40 ns)。

过硫酸盐自身性质非常稳定,氧化还原电位较弱,因此需要采用活化的方式使过氧键断裂产生活性氧物种,从而实现有机污染物的降解。过硫酸盐活化方法包括热活化、光活化、电活化、超声活化、微波活化、碱活化、过渡金属活化等。均相过渡金属离子活化反应速率快,但存在回收困难,易于造成二次污染等问题。因此,开发出易回收、成本低、效率高的非均相催化剂至关重要。铁基、钴基、锰基催化剂是金属基催化剂的研究热点。铁基催化剂具有廉价易得、成本低廉等优点被广泛应用于过硫酸盐高级氧化工艺,常见的铁基催化剂包括零价铁、铁氧化物和铁复合物等。近年来,天然矿物作为催化剂受到研究者的关注^[7]。锰基催化剂包括零价锰、锰氧化物、锰化合物等,锰基催化剂中三价锰是影响其催化性能的关键因素^[8-9]。钴基催化剂对过硫酸盐具

有较强的活化能力,这是因为 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ($E^0 = 1.92 \text{ V}$)具有最高的氧化还原电位^[10-11],并且钴基催化剂有着更宽的pH适用范围^[12]。作为冶金工业产生的固体废弃物,不同冶金渣含有铁、锰、钴、铜等金属,具有金属含量高、产量大、来源广等优点,作为高级氧化催化剂受到研究者的关注。

2 冶金渣催化降解有机污染物

2.1 钢渣

郭婧怡等^[13]以钢渣作为催化剂,研究了钢渣/PDS体系对偶氮染料酸性红73的去除效果,反应20 min有99.9%的酸性红73被去除。黄艳等^[14]制备了钢渣/活性炭复合催化剂用于活化PMS降解盐酸四环素,去除率超过90.0%。此外,钢渣/氮掺杂改性活性炭催化剂用于降解罗丹明B,结果显示,氮的引入加强了催化剂中活性金属与活性炭之间的相互作用,从而提高了改性催化剂的催化性能^[15]。YU等^[16]将钢渣与污泥复合制备了催化剂SCS@SC,实现了对苯酚的有效去除。WANG等^[17]利用可见光辅助钢渣活化PDS,在5 min内可实现79.2%活性红X-3B染料的去。张诗苗等^[18]研究了钢渣/PMS体系对焦化废水的处理能力,反应3 h废水的化学需氧量和色度有了明显下降,钢渣活化PMS产生的活性氧物种可以有效破坏废水中的芳香蛋白类物质、腐殖酸类物质和溶解性微生物代谢产物。钢渣作为一种具有高铁含量的碱性渣,一方面可以通过碱活化过硫酸盐产生活性氧物种促进污染物的降解,另一方面钢渣中的铁化合物可以作为活性位点直接活化过硫酸盐。因此,钢渣是一种有潜力的过硫酸盐非均相催化剂。

2.2 铜渣

TANG等^[19]利用铜渣制备Fe-Cu双金属催化剂,通过活化PDS降解双酚A,在最佳反应条件下,双酚A和总有机碳的去除率分别为99.0%和72.3%。GAO等^[20]利用铜渣和无烟煤作为原料炭化制备了零价铁催化剂Psi@ZVI用于活化PDS降解有机染料废水,在炭化过程中硅酸铁被还原为 Fe^0 ,从而提高了催化剂的催化活性;在3.0~10.0的pH范围内,Psi@ZVI/PDS体系对橙黄G的去除率均在96.7%以上;并且该体系对曙红Y、甲基橙、酸性品红和亚甲基蓝也有较好的去除效果。朱桂娴^[21]研究了铜渣/PDS体系对炼化废水的处理能力,在10 g/L的铜渣和1.0 g/L的PDS条件下,反应140 min后炼化废水中化学需氧量和总氮的去除率分别为75.0%和19.1%,在5次循环过程中铜渣

的催化性能没有出现明显的下降。由于铜渣中含铁物相为铁橄榄石,对过硫酸盐的活化能力较差,因此直接将铜渣作为过硫酸盐催化剂的研究较少。在低成本下提高铜渣的催化活性是未来的研究方向。

2.3 电解锰渣

LI等^[22]以碳纳米管和电解锰渣为原料经过球磨制备了一种新型催化剂,在60 min内对洛克沙砷去除率达90.9%,碳纳米管的加入增强了催化剂的吸附能力,促进了电解锰渣中金属的转化,尽管碳纳米管改性电解锰渣具有较好的催化能力,但其高成本仍需考虑。利用电解锰渣和污泥作为原料经过 Na_2CO_3 和 HNO_3 处理,在处理过程中 Na_2CO_3 使电解锰渣表面的 $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 转变为 CaCO_3 从而被 HNO_3 去除,在氩气气氛下焙烧得到 $\text{Fe}/\text{C}-\text{Mn}$ 催化剂,洛克沙砷最大去除效率达95.6%^[23]。此外该课题组设计了 $\text{MS}-\text{N}_3\text{H}$ 催化剂用于左氧氟沙星和选矿浮选废水的去除,在80 min内可去除82.6%的左氧氟沙星。在30 min内对二乙基二硫代氨基甲酸钠、丁基黄药等四种浮选试剂的去除率大于85.6%^[24-25]。LI等^[26]以电解锰渣为原料开发了一种

用于选择性催化氧化的催化剂 t-EMR800 ,在催化降解过程中,金属—OH基团加速活性物种的产生,在PMS存在下催化剂表面的氧空位促进了晶格氧的迁移促进了 $^1\text{O}_2$ 的生成,催化剂表面存在的 Fe^{3+} 作为Lewis酸位点引发了氧化反应,在 FeOOH 结构中取代Mn形成富氧空位 $(\text{Fe}_{0.67}\text{Mn}_{0.33})\text{OOH}$,增强了界面电子转移,加速了 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,提高了催化效率。ZHOU等^[27]以电解锰渣为原料,采用酸洗和煅烧的方法制备催化剂PEMAS,酸洗工艺有效地去除电解锰渣表面的杂质,改善了催化剂表面的比表面积和Mn分布,在PMS浓度为1.0 mmol/L、四氯苯酚浓度为40.0 mg/L、催化剂为0.3 g/L的条件下,在50 min内对四氯苯酚的去除率约为85.0%。

2.4 赤泥

GUO等^[28]利用赤泥和椰子壳作为原料,经过水热处理和800℃炭化制备RM-BC催化剂,赤泥颗粒负载在多孔生物炭的外表面和孔内,并且炭化过程赤泥中的 Fe_2O_3 被还原为 Fe^0 和 Fe_3O_4 ,在最佳条件下反应30 min,酸性橙7的去除率达到100%(图1)。利用RM-BC处理药物废水也取得了

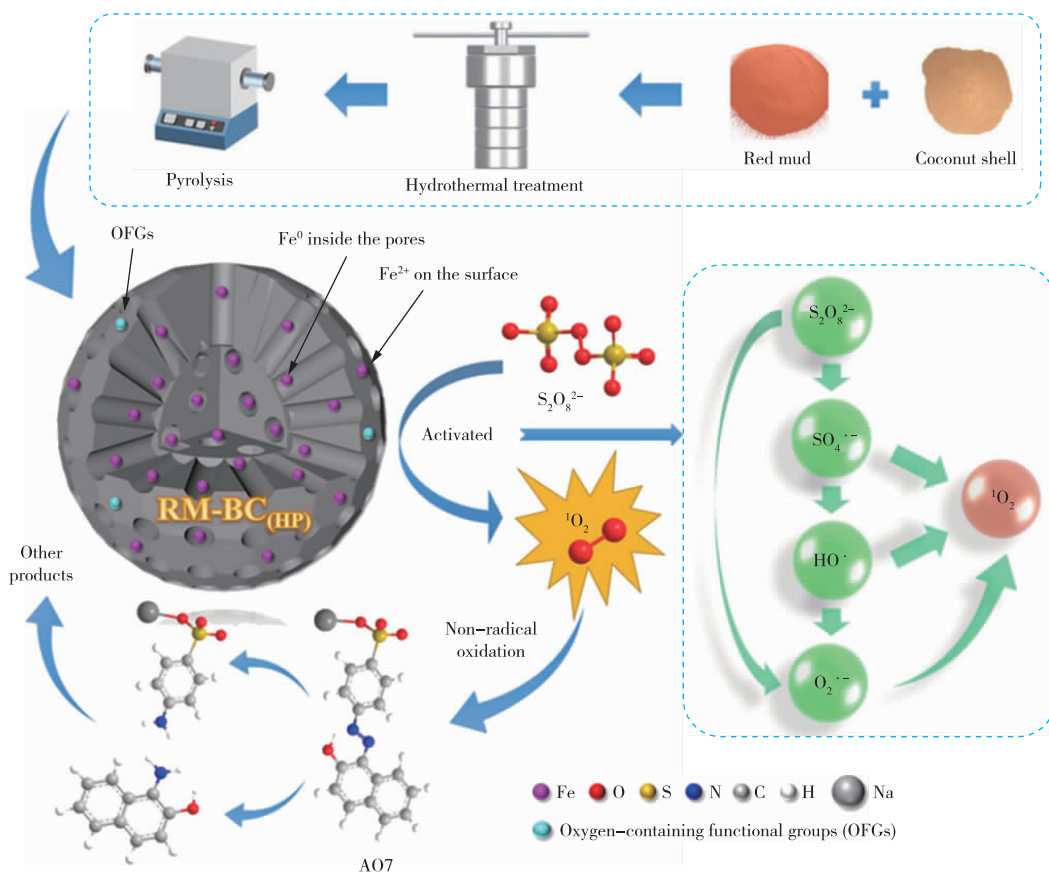


图1 赤泥生物炭基催化剂制备及活化过硫酸盐降解有机污染物示意图^[28]

Fig. 1 Preparation of red mud biochar based catalyst and activation of persulfate for degradation of organic pollutants^[28]

良好的效果^[29]。目前来讲,已有柚子壳、花生壳、咖啡渣、废木屑、废轮胎、动物粪便、电镀污泥等生物质作为与赤泥共热解的原料被报道。工业糖浆是糖生产过程中产生的废弃物,是一种有机碳含量较高的酸性废弃物,MA等^[30]利用赤泥和工业糖浆为原料制备了Fe/C基催化剂,20 min内去除了99.7%的磺胺嘧啶。

LI等^[31]通过机械活化的方式改性赤泥用于活化PMS降解四环素,与未球磨的赤泥相比,球磨赤泥催化剂对四环素的降解率由69.7%提高到92.0%,球磨速度、球磨时间和球料比是影响催化剂性能的重要因素,球磨通过增加赤泥的比表面积、增加氧空位、提高电导率和增加 Fe^{2+} 的暴露来提高赤泥催化性能。LI等^[32]制备了赤泥负载 Co_3O_4 量子

点光催化剂用于降解左氧氟沙星,催化剂具有良好的循环性能和稳定性,经过5次循环反应后左氧氟沙星的去除率仍超过90.0%,且每次循环试验中Fe和Co的浸出量分别小于0.2 mg/L和0.02 mg/L,可能是由于 Co_3O_4 和 Fe_2O_3 之间存在Fe—O—Co键抑制了金属离子的浸出,这为减少赤泥基催化剂铁离子的浸出提供了新的研究思路。

3 冶金渣活化过硫酸盐工艺的强化策略

以上研究证明了冶金渣作为过硫酸盐催化剂是可行的,然而冶金渣成分复杂,催化活性较低。图2展示了冶金渣活化过硫酸盐工艺的强化策略,包括冶金渣改性、添加助剂或助催化剂、外场耦合和工艺优化。

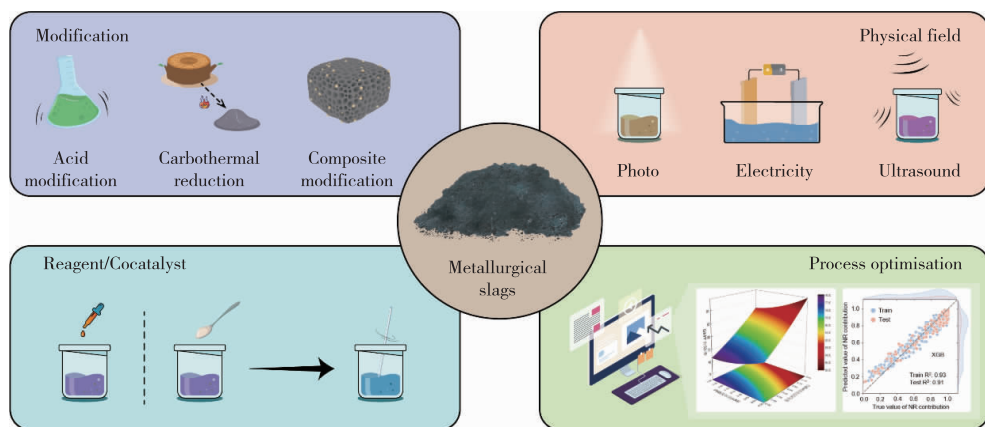


图2 冶金渣活化过硫酸盐工艺的强化策略

Fig. 2 Strengthening strategy of persulfate process activated by metallurgical slag

3.1 冶金渣改性

大多数冶金渣含有丰富的活性金属,具有良好的过硫酸盐活化潜力,然而冶金渣表面存在的钙氧化物和硅氧化物会降低其催化活性,因此通常需要对冶金渣改性以提高其催化性能,主要的冶金渣改性方法包括:酸改性、碳热还原、复合改性等。

1)酸改性:酸改性可以去除冶金渣表面的杂质,增大冶金渣的比表面积和孔隙结构,暴露出更多的催化活性位点,从而提高冶金渣基催化剂的催化能力。常用的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等,酸的种类和液固比是影响催化剂的重要因素。AN等^[33]探究了酸种类对改性赤泥-花生壳催化剂催化活性的影响,发现硝酸是改性赤泥的最佳试剂。冶金渣表面杂质往往具有稳定的尖晶石结构,不易被破坏;另一方面,酸处理过程中催化剂的活性组分可能被破坏。因此,最大限度地去除杂质物质和最大限度

地保留活性成分之间取得平衡,是酸改性提高冶金渣基催化剂的关键。

2)碳热还原:冶金渣中含铁物相大多以 Fe_2O_3 存在,将 Fe^{3+} 还原成 Fe^0 和 Fe^{2+} 有利于提高催化活性。通过将冶金渣与生物质共热解制备的Fe/C复合催化剂具有以下优势:1)热解过程中产生的CO和 H_2 等还原性气体可以有效地将低活性 Fe^{3+} 还原为高活性 Fe^{2+} 和 Fe^0 ;2)生物质炭化形成的生物炭具有大表面积和多孔结构,为金属颗粒提供了较好的载体,同时增强了催化剂的吸附能力。碳热还原的生物质原料可来源于椰子壳、废锯末、咖啡渣、废轮胎、污水污泥等废弃物^[34-37],在热解过程中,不同的生物质材料最佳热解条件不同,热解时间、热解温度是影响催化剂性质的关键因素。

3)复合改性:将其他活性物质负载或复合到冶金渣中也是提高其催化性能的有效方法。YIN

等^[38]以废弃钢渣为原料,将CuO纳米片渗入钢渣表面,制备了一种高效、可磁性回收的催化剂用于去除废水中的磺胺类药物。在孙晓静^[39]的研究中,在赤泥/生物炭催化剂的基础上进一步通过浸渍法负载钴制备的催化剂用于活化PMS降解罗丹明B,催化性能显著提高,这归因于Co、Fe双金属之间的协同作用。江苗苗^[40]以赤泥作为催化剂载体,采用共沉淀法制备了复合催化剂Co-RM和Cu-RM用于活化PDS去除废水中的金霉素。一般来说,以冶金渣为原料制备复合材料能够有效提高其催化能力,但成本问题仍需进一步考虑。

3.2 添加助剂或助催化剂

除了对冶金渣改性处理外,外加还原剂也是提高冶金渣基催化降解效率的有效方法。一般来说,氧化还原电位低于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0.771 \text{ V}$)的还原剂能够自发地将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,从而提高催化剂的催化活性。羟胺是研究较多的还原剂之一,由于其较好的还原能力而受到研究人员的关注。KIM等^[41]设计了赤泥/羟胺/PMS体系用于医疗废水中氟喹诺酮类的处理,羟胺吸附在赤泥催化剂表面促进了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化,从而提高了PMS的活化效率以及污染物的降解效率。没食子酸是一种植物衍生的多酚,在自然水体中广泛存在,这种环境友好的多酚可用于提高类Fenton反应的效率^[42]。在PANG等^[43]的研究中,利用铅锌渣活化PDS降解浮选试剂苯并三唑和N-羟基邻苯二甲酰亚胺,在铅锌渣/没食子酸/PDS体系中,没食子酸加速了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环,促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{4+} 的产生,从而提高污染物的去除效率。抗坏血酸是一种水溶性的维生素,具有较强的还原能力和螯合能力。在铜渣/紫外光/ H_2O_2 体系中实现了对左氧氟沙星的有效降解。连二亚硫酸盐是一种无机、无毒和低成本的强还原剂,由于其具有一个长而弱的S—S键,可以可逆的解离生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,连二亚硫酸盐还能诱导含铁矿物的溶解,这对催化反应的进行是有利的^[44]。然而,目前还没有将连二亚硫酸盐用于冶金渣/过硫酸盐高级氧化工艺的报道。

MA等^[45]利用 WS_2 作为助催化剂辅助铜渣活化PDS,实现了对 Cr^{6+} 和苯骈三氮唑的同时去除,在该体系中铜渣在催化反应过程中可以不断释放 Fe^{2+} ,而 WS_2 作为助催化剂在加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 转化限速步骤和防止 Fe^{3+} 析出方面起着关键作用,在这一过程中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 转化主要发生在 WS_2 表面,而PDS分解和苯骈三氮唑的降解主要是归因于均相

反应, Fe^{4+} 被确定为该反应中的主要活性物种,由于 Fe^{4+} 具有高选择性,水质对苯骈三氮唑的降解影响较小。

3.3 外场耦合

外加物理场也是提高冶金渣/过硫酸盐高级氧化工艺的有效策略。LI等^[46]利用可见光辅助赤泥基催化剂活化PDS用于环丙沙星的降解,可见光的引入使环丙沙星的降解率由15.6%提升至87.4%。赤泥基 Co_3O_4 量子点光催化剂用于活化PMS降解左氧氟沙星,在可将光的照射下,催化剂表面产生光生电子-空穴对,一方面光生电子直接与PMS反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,另一方面光生电子促进了双金属之间的价态循环^[32]。GU等^[47]采用固相焙烧的方法制备了赤泥 CuFe_2O_4 复合催化剂,在可见光的辅助下活化PDS降解环丙沙星,电场的引入可以促进催化剂粒子中光生电子的分离,从而促进产生 h^+ ,同时 H_2O 在电极表面失去电子形成 $\cdot\text{OH}$,此外光生电子在反应过程中不仅可以与PDS反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,还可以与 O_2 反应生产 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

ZHANG等^[48]利用电场辅助钢渣基地聚物活化PDS降解磺胺甲恶唑,与钢渣基地聚物/PDS相比,引入电场后体系的降解率由62.9%提升至90.8%,这是由于电场的引入促进了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化,并且电场辅助可以通过电子转移途径改善污染物被直接氧化的过程。超声在水中可产生空化气泡,空化气泡破裂在局部产生的高温高压环境使过硫酸盐过氧键断裂产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,实现过硫酸盐的活化。IOANNIDI等^[49]利用超声辅助赤泥基催化剂活化PDS降解实际废水中的磺胺甲二唑,催化剂与超声辅助之间具有协同效应,超声强化使得磺胺甲二唑的降解率由25.0%提升到50.0%。因此,通过外场耦合是提高冶金渣基非均相催化剂催化活性的有效策略。

3.4 工艺优化

尽管优化反应的工艺参数不能直接提升废水的处理效率,通过工艺优化找到最佳的工艺参数,是间接优化废水处理工艺的一种可行方法。常见的试验设计方法包括单因素、正交试验和响应面试验设计法。江苗苗^[40]采用共沉淀法设计了赤泥基催化剂,并通过正交试验对催化剂的制备条件(溶液浓度、煅烧温度和煅烧时间)进行优化,发现溶液浓度是影响Co-RM催化剂催化性能的主要因素。当硫酸钴浓度由10 mmol/L增加至100 mmol/L,金霉素的降解率由74.5%增加至86.2%,而煅烧温度和煅烧时

间影响较小。Co-RM的最佳制备条件为:硫酸钴浓度 100 mmol/L、煅烧温度 400 °C、煅烧时间 2 h。煅烧温度对 Cu-RM 催化剂的催化性能有较大影响。当煅烧温度分别为 200、300 和 400 °C 时,金霉素的去除率分别为 75.6%、80.9% 和 65.1%。Cu-RM 的最佳制备条件为:硫酸铜溶液浓度 50 mmol/L、煅烧温度 300 °C,煅烧时间 2 h。郭越^[50] 采取 Box-Behnken 响应面试验设计研究了钢渣投加量、PDS 浓度和 pH 三个因素对钢渣/PDS 体系的影响,通过对模型最优化求解得到最佳工艺条件为:钢渣投加量 9.7 g/L、PDS 浓度 4.7 g/L、初始 pH 为 6.57,甲基橙降解的预测值和实际值分别为 98.9% 和 97.1%。通过响应面试验设计可以有效减少试验次数,并获得最佳工艺参数。

近年来,利用人工智能辅助高级氧化工艺进行废水处理开展了一些研究。WANG 等^[51] 采用机器学习辅助设计出两种具有不同活性位点的生物炭用于过硫酸盐的活化,取得了良好的结果。具体来说,首先构建了一个包含结构特性、元素组成和制备参数的生物炭-高级氧化技术的专用数据集(301 篇文献中的 403 个数据点)用于数据挖掘和训练。结果显示结构特性、氧元素百分含量、热解温度和生物质前驱体是影响过硫酸盐体系中非自由基途径贡献的重要参数。随后以森林资源作为生物质前驱体,在不同温度下制备了两种非自由基强化的生物炭催化剂(FBC900 和 SBC500),并用于 PMS 的活化降解磺胺嘧啶,结果显示 FBC900 石墨化程度较高,通过电子转移途径直接降解磺胺嘧啶,SBC500 则通过表面的含氧官能团作为活性位点诱导产生¹O₂,从而促使磺胺嘧啶的降解。两种体系下,非自由基途径均作为磺胺嘧啶降解的主要方式,与预期结果相符合。ZHOU 等^[52] 采用反向传播神经网络对羟胺增强的 Fe²⁺ 活化 PMS 进行建模和优化,敏感性分析表明各个因子的行对重要性为羟胺>Fe²⁺>PMS,通过遗传算法对最佳工艺参数和污染物降解率进行优化与预测,与试验结果吻合较好(差异仅为 0.5%)。利用人工智能辅助冶金渣基非均相催化剂的设计以及对过硫酸盐高级氧化工艺进行优化和预测是未来研究的重要方向。

4 结束语

冶金渣作为冶金工业过程中产生的固体废弃物,由于含有丰富的活性金属及其氧化物,冶金渣作为高级氧化催化剂受到越来越多的关注。钢渣、铜渣、

电解锰渣和赤泥等已被研究用作过硫酸盐高级氧化催化剂,对于废水中有机污染物去除具有良好的效果。酸改性、碳热还原、复合改性等方法可以有效提高冶金渣的催化活性,通过添加助剂、外场耦合、工艺优化可以强化冶金渣活化过硫酸盐降解污染物效率。然而,冶金渣的安全性和稳定性仍需进一步考虑,未来研究应该致力于开发绿色、高效的改性方法,在保持冶金渣稳定性的同时进一步提高其催化能力,实现对实际废水的有效处理。利用冶金渣作为催化剂用于有机废水处理,不仅实现了固体废弃物的资源化利用,同时达到了“以废治废”的目的。

参考文献

- [1] LI X Y, LIU H W, ZHANG Y S, et al. A review of metallurgical slags as catalysts in advanced oxidation processes for removal of refractory organic pollutants in wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 352: 120051. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120051.
- [2] ZHENG W K, HE D Y, WANG Y C, et al. Preparation of cement-based color facing mortar by copper pyrometallurgical slag modification: efficient utilization of high-iron-content slag [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (5): 105888. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105888.
- [3] LIU X, HAN Y X, HE F Y, et al. Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud: a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126542. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126542.
- [4] 高恩霞, 王宁, 蒋曼, 等. 铜渣与高炉灰共还原—磁选回收铁试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(2): 27-33. GAO E X, WANG N, JIANG M, et al. Recovery of iron from copper slag and blast furnace ash by co-reduction and magnetic separation [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(2): 27-33.
- [5] 于洋, 倪文, 牟欣丽, 等. 钢渣尾泥制备超高性能混凝土[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 92-99, 144. YU Y, NI W, MU X L, et al. Preparation of ultra-high performance concrete with steel slag mud [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 92-99, 144.
- [6] 高建勇, 杜根杰, 石晓莉, 等. 我国冶金渣综合利用现状及建议[J]. *现代矿业*, 2022, 38(2): 41-44. GAO J Y, DU G J, SHI X L, et al. Current situation and development suggestions of the comprehensive utilization of metallurgical slag in China [J]. *Modern Mining*, 2022, 38(2): 41-44.
- [7] LIU H W, LI X Y, ZHANG X X, et al. Harnessing

- the power of natural minerals; a comprehensive review of their application as heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes for organic pollutant degradation [J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139404. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.139404.
- [8] HUANG J Z, DAI Y F, SINGEWALD K, et al. Effects of MnO_2 of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation under acidic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 906-915.
- [9] PENG H W, MCKENDRY I G, DING R, et al. Redox properties of birnessite from a defect perspective [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(36): 9523-9528.
- [10] ARNING M D, MINTEER S D. Electrode potentials [M]// *Handbook of electrochemistry*. [S. l.]: Elsevier, 2007: 813-827.
- [11] LI B, WANF Y F, ZHANG L, et al. Enhancement strategies for efficient activation of persulfate by heterogeneous cobalt-containing catalysts; a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132954. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132954.
- [12] SUN H Q, LIU S Z, ZHOU G L, et al. Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10): 5466-5471.
- [13] 郭婧怡, 马扬帆, 杨绍贵, 等. 切割钢渣活化过硫酸盐降解偶氮类染料酸性红 73 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2550-2558.
- GUO J Y, MA Y F, YANG S G, et al. Degradation of acid red 73 by persulfate activated by steel slag [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 39(8): 2550-2558.
- [14] 黄艳, 邢波, 杨郭, 等. 钢渣/活性炭复合材料催化过硫酸盐降解盐酸四环素 [J]. *工业水处理*, 2022, 42(3): 131-138.
- HUANG Y, XING B, YANG G, et al. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride with persulfate catalyzed by composite of carbon and steel slag [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3): 131-138.
- [15] 黄艳, 邢波, 晏伟, 等. 钢渣/氮掺杂改性活性炭催化过硫酸盐降解罗丹明 B [J]. *工业水处理*, 2024, 44(2): 147-156.
- HUANG Y, XING B, YAN W, et al. Catalyst degradation of Rhodamine B by steel slag/nitrogen-doped modified activated carbon [J]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 44(2): 147-156.
- [16] YU J W, LI Y F, LV Y, et al. Recovery of iron from high-iron red mud using suspension magnetization roasting and magnetic separation [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 107394. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107394.
- [17] WANG Z P, GUO Y Z, CHEN Y Q, et al. Simulated sunlight enhanced X3B degradation by persulfate activated with steel slag [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(1): 04015048. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001002.
- [18] 张诗苗, 宋秀兰, 何娜. 钢渣活化过一硫酸盐氧化法深度处理焦化废水 [J]. *化工环保*, 2023, 43(2): 180-186.
- ZHANG S M, SONG X L, HE N. Advanced treatment of coking wastewater by steel slag activated peroxymonosulfate oxidation process [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2023, 43(2): 180-186.
- [19] TANG Z Z, YU W, WU W, et al. Preparation of Fe-Cu bimetal from copper slag by carbothermic reduction-magnetic process for activating persulfate to degrade bisphenol A [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 146: 104784. DOI: 10.1016/j.jtice.2023.104784.
- [20] GAO C Q, YU W, ZHU Y C, et al. Preparation of porous silicate supported micro-nano zero-valent iron from copper slag and used as persulfate activator for removing organic contaminants [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142131. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142131.
- [21] 朱桂娴. 电助冶炼废渣活化过二硫酸盐深度处理炼化废水研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2021
- ZHU G X. Study on the advanced treatment of refinery wastewater by activating perdlulfite from electrically assisted smelting waste residue [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2021.
- [22] LI M K, HE Z G, ZHONG H, et al. Multi-walled carbon nanotubes facilitated Roxarsone elimination in SR-AOPs by accelerating electron transfer in modified electrolytic manganese residue and forming surface activated-complexes [J]. *Water Research*, 2021, 200: 117266. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117266.
- [23] LI M K, HE Z G, ZHONG H, et al. Highly efficient persulfate catalyst prepared from modified electrolytic manganese residues coupled with biochar for the roxarsone removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 328: 116945. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116945.
- [24] LI M K, ZHONG H, HE Z G, et al. Degradation of various thiol collectors in simulated and real mineral processing wastewater of sulfide ore in heterogeneous

- modified manganese slag/PMS system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127478. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127478.
- [25] LI M K, HUANG F L, HU L, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by a novel catalyst prepared directly from electrolytic manganese slag for degradation of recalcitrant organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126085. DOI:10.1016/j.cej.2020.126085.
- [26] LI M K, HE Z G, ZHONG H, et al. (Fe_{0.67}Mn_{0.33})OOH riched in oxygen vacancies facilitated the PMS activation of modified EMR for refractory foaming agent removal from mineral processing wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136024. DOI:10.1016/j.cej.2022.136024.
- [27] ZHOU X Q, LUO C G, WANG J, et al. Recycling application of modified waste electrolytic manganese anode slag as efficient catalyst for PMS activation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143120. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.143120.
- [28] GUO Z W, BAI G, HUANG B, et al. Preparation and application of a novel biochar-supported red mud catalyst: active sites and catalytic mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124802. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124802.
- [29] GUO Z W, ZHANG Y, GAN S C, et al. Effective degradation of COVID-19 related drugs by biochar-supported red mud catalyst activated persulfate process: mechanism and pathway [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 340: 130753. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.130753.
- [30] MA D M, WANG J, FENG K, et al. A green strategy from waste red mud to Fe⁰-based biochar for sulfadiazine treatment by peroxydisulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136944. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136944.
- [31] LI Q Y, WEI G T, DUAN G X, et al. Valorization of ball-milled waste red mud into heterogeneous catalyst as effective peroxymonosulfate activator for tetracycline hydrochloride degradation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324: 116301. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116301.
- [32] LI Q Y, WEI G T, ZHANG L Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by a waste red mud-supported Co₃O₄ quantum dots under visible light for the degradation of levofloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139382. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139382.
- [33] AN Q, TANG M, DENG S M, et al. Methyl orange degradation with peroxydisulfate activated with the synergistic effect of the acid-modified red mud and biochar catalyst[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2023, 48(7):8819-8834.
- [34] SUN R R, ZHANG X, WANG C Q, et al. Co-carbonization of red mud and waste sawdust for functional application as Fenton catalyst: evaluation of catalytic activity and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105368. DOI:10.1016/j.jece.2021.105368.
- [35] XU K H, LIN Q T, FAN X D, et al. Enhanced degradation of sulfamethoxazole by activation of peroxydisulfate with red mud modified biochar: synergistic effect between adsorption and nonradical activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141578. DOI:10.1016/j.cej.2023.141578.
- [36] SUN X J, NI X X, WANG X L, et al. Preparation of zero-valent iron-based composite catalyst with red mud and scrap tire as starting materials for Fenton-like degradation of methyl blue [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31: 102053. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102053.
- [37] WANG J, SHEN M, WANG H L, 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140388.
- [38] YIN K K, HAO L L, LI G J. CuO nanosheets incorporated scrap steel slag coupled with persulfate catalysts for high-efficient degradation of sulfonamide from water [J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114614. DOI:10.1016/j.envres.2022.114614.
- [39] 孙晓静. 赤泥改性及催化降解染料性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- SUN X J. Preparation of red mud-based modified material and its application in dye wastewater treatment [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2023.
- [40] 江苗苗. 赤泥基催化剂活化 PDS 对水中金霉素的去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- JIANG M M. Removal efficiency of chlortetracycline from water by PDS activated by red mud based catalyst[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [41] KIM J, COULIBALY G N, YOON S, et al. Red mud-activated peroxymonosulfate process for the removal of fluoroquinolones in hospital wastewater [J]. *Water Research*, 2020, 184: 116171. DOI: 10.1016/j.watres.

- 2020.116171.
- [42] WANG Y, WU Y, YU Y F, et al. Natural polyphenols enhanced the Cu(II)/peroxymonosulfate (PMS) oxidation; the contribution of Cu(III) and HO• [J]. *Water Research*, 2020, 186; 116326. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116326.
- [43] PANG W C, YAO J, KNUDSEN T Š, et al. Degradation of typical flotation reagents using lead-zinc smelting slag as mediator for persulfate activation; effect of gallic acid and Cr(VI) on the removal performance and fate of reactive oxygen species [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 344; 123292. DOI: 10.1016/j.envpol.2024.123292.
- [44] MA B, YAO J, KNUDSEN T Š, et al. Dithionite accelerated copper slag heterogeneous-homogeneous coupled Fenton degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 457; 131797. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131797.
- [45] MA B, YAO J, KNUDSEN T Š, et al. Co-catalytic effect of WS₂ on the copper slag mediated peroxodisulfate activation for the simultaneous elimination of typical flotation reagent benzotriazole and Cr(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451; 138888. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138888.
- [46] LI Q Y, WEI G T, DUAN G X, et al. Photocatalysis activation of peroxydisulfate over oxygen vacancies-rich mixed metal oxide derived from red mud-based layered double hydroxide for ciprofloxacin degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289; 120733. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120733.
- [47] GU J C, WEI G T, ZHU Y L, et al. Photoelectric activation of persulfate with a new type of red mud-based CuFe₂O₄ particle electrode for the efficient degradation of ciprofloxacin; preparation, influencing factors and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1); 109137. DOI: 10.1016/j.jece.2022.109137.
- [48] ZHANG L L, YANG F M, CANG Z Z, et al. Insight into the degradation of sulfamethoxazole in novel persulfate activation system based on steel slag-based geopolymer [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3); 110095. DOI: 10.1016/j.jece.2023.110095.
- [49] IOANNIDI A, OULEGO P, COLLADO S, et al. Persulfate activation by modified red mud for the oxidation of antibiotic sulfamethoxazole in water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270; 110820. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110820.
- [50] 郭越. 改性钢渣活化过硫酸盐处理印染废水的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- GUO Y. Treatment of printing and dyeing wastewater by modified steel slag activated persulfate [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [51] WANG R P, ZHANG S Y, CHEN H L, et al. Enhancing biochar-based nonradical persulfate activation using data-driven techniques [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(9); 4050-4059.
- [52] ZHOU R J, ZHANG K, ZHANG M. Efficiency of orange yellow II degradation by synergistic hydroxylamine with Fe²⁺ to activate peroxymonosulfate oxidation: machine learning prediction and performance optimization [J]. *Water*, 2023, 15(10); 1931. DOI: 10.3390/w15101931.