

海藻酸钙负载铁酸钴活化PMS降解 盐酸四环素

胡广洋¹, 李建军^{1,2*}, 赵宇鑫¹, 方磊¹, 孔春生¹, 潘雅婷¹

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²深部煤炭安全开采与环境保护全国重点实验室, 安徽 淮南

收稿日期: 2026年7月13日; 录用日期: 2026年8月12日; 发布日期: 2026年8月20日

摘 要

采用简单的水热-凝胶-冷冻干燥方法制备了海藻酸钙-铁酸钴(CA/CFO)复合催化剂, 并将其用于活化过一硫酸盐(PMS)高效降解盐酸四环素(TCH)。系统的结构表征显示微纳粒径的铁酸钴颗粒负载在海藻酸钙微球内。通过不同PMS投加量、催化剂用量、初始pH、共存阴离子、循环实验和活性物种猝灭实验考察复合催化剂的催化性能。结果表明, 在CA/CFO投加量为0.5 g/L、PMS添加量为1.0 mmol/L、pH为7时, 催化剂的效果最佳, 对20 mg/L的TCH去除率可以达到90.65%。共存阴离子实验表明, 溶液中的阴离子 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对催化降解起到抑制作用, 而 H_2PO_4^- 却对催化过程有促进作用。CA/CFO具有良好的循环使用性能, 在经过5次循环后, TCH的降解效率依旧维持在90%左右。活性物种猝灭实验表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 在该高级氧化体系中起主要作用。

关键词

铁酸钴, 海藻酸钙, 过一硫酸盐, 盐酸四环素, 高级氧化

PMS Activation by Cobalt Ferrite-Loaded Calcium Alginate for Tetracycline Hydrochloride Degradation

Guangyang Hu¹, Jianjun Li^{1,2*}, Yuxin Zhao¹, Lei Fang¹, Chunsheng Kong¹, Yating Pan¹

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²State Key Laboratory for Safe Mining of Deep Coal Resources and Environment Protection, Huainan Anhui

Received: July 13, 2026; accepted: August 12, 2026; published: August 20, 2026

*通讯作者。

文章引用: 胡广洋, 李建军, 赵宇鑫, 方磊, 孔春生, 潘雅婷. 海藻酸钙负载铁酸钴活化 PMS 降解盐酸四环素[J]. 材料科学, 2026, 16(8): 52-61. DOI: 10.12677/ms.2026.168174

Abstract

A calcium alginate/cobalt ferrite (CA/CFO) composite catalyst was prepared using a simple hydrothermal-gelation-freeze-drying method and applied to activate peroxymonosulfate (PMS) for the efficient degradation of tetracycline hydrochloride (TCH). Systematic structural characterization showed that micro- and nanosized cobalt ferrite particles were immobilized within the calcium alginate microspheres. The catalytic performance of the composite catalyst was evaluated by examining the effects of PMS dosage, catalyst dosage, initial pH, and coexisting anions, as well as by conducting recycling and reactive species quenching experiments. The results showed that the optimal catalytic performance was achieved at a CA/CFO dosage of 0.5 g/L, a PMS concentration of 1.0 mmol/L, and an initial pH of 7, under which the removal efficiency of TCH at an initial concentration of 20 mg/L reached 90.65%. The coexisting-anion experiments showed that CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and Cl^- inhibited the catalytic degradation of TCH, whereas H_2PO_4^- promoted the catalytic process. CA/CFO exhibited good recyclability, with the TCH degradation efficiency remaining at approximately 90% after five cycles. Reactive species quenching experiments showed that $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, and $^1\text{O}_2$ played major roles in this advanced oxidation system.

Keywords

Cobalt Ferrite, Calcium Alginate, Peroxymonosulfate, Tetracycline Hydrochloride, Advanced Oxidation Processes

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

抗生素残留进入水环境后可能带来生态与健康风险[1] [2]。盐酸四环素(tetracycline hydrochloride, TCH)是常见的四环素类抗生素之一, 相关污染控制仍是抗生素废水处理中的关注问题[2]。因此, 构建兼具降解能力、稳定性和可回收性的 TCH 处理材料十分必要。

过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)活化高级氧化技术可生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等活性氧化物种, 从而促进难降解有机污染物的氧化降解[3] [4]。在 PMS 活化体系中, 过渡金属及其氧化物可参与 PMS 活化过程, 因而受到广泛关注[5] [6]。铁酸钴(CoFe_2O_4)是一种典型的尖晶石型过渡金属氧化物, 含有 Co 和 Fe 活性组分, 可用于 PMS 活化降解四环素类污染物; 但粉末状 CoFe_2O_4 易发生团聚、活性位点暴露不足等问题, 可能影响其重复使用过程中的操作稳定性[7] [8]。海藻酸钙凝胶通常由海藻酸盐与 Ca^{2+} 交联形成, 具有制备条件温和、低毒和易成型等优点[9]。相关研究也表明, 海藻酸钙固定化复合微球可作为催化组分载体, 用于 PMS 活化降解有机污染物[10]。

本文以海藻酸钙为固定化载体, 制备海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂(CA/CFO), 并用于活化 PMS 降解水中 TCH。通过 XRD、SEM、EDS 和 VSM 等方法对材料的物相结构、微观形貌、元素组成和磁性能进行表征; 考察反应体系、PMS 投加量、催化剂用量、初始 pH、共存阴离子及循环使用次数对 TCH 降解效果的影响; 并结合活性物种猝灭实验, 初步分析 CA/CFO/PMS 体系中 TCH 的降解机理。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

盐酸四环素(TCH)、过硫酸氢钾(PMS)、海藻酸钠(SA)、无水氯化钙、六水三氯化铁、六水氯化钴、甲醇、叔丁醇、对苯醌、糠醇等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。主要仪器包括扫描电子显微镜(SEM, 赛默飞 FEI Quanta 250, 德国)、能谱仪(EDS, JED-2300T, 日本)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker, Vertex 70, 德国)、X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, 德国)、振动样品磁强计(VSM, HH-20, 中国)。

2.2. 铁酸钴的制备

将 20 mmol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和总物质的量为 10 mmol 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于装有 50 mL 去离子水的烧杯中,超声分散 10 min 并持续搅拌得到离子的混合溶液。配制 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,然后用滴管缓慢滴加至混合溶液中,直至溶液呈碱性,并持续搅拌 40 min。最后把获得的溶液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 180°C 下水热反应 12 h。反应结束后自然冷却至室温,利用强力磁铁对沉淀物进行固液分离并洗涤至中性,然后放入真空干燥箱中 60°C 烘干 12 h,经研磨后密封储存备用,得到 CoFe_2O_4 颗粒。

2.3. 海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂的制备

制备海藻酸钠浓度为 2% 的溶液,缓慢将 0.4 g CoFe_2O_4 加入上述 SA 溶液中。磁搅拌 30 min 后,用注射器以 3 mL/min 的速度滴入浓度为 1.5% CaCl_2 溶液中制备 CA/CFO。随后用去离子水洗涤样品后将制备的 CA/CFO 保存在去离子水中,并且进行冷冻干燥备用。

2.4. 样品的测试与表征

采用 XRD、FTIR 分析样品的物相结构;采用 SEM 观察样品表面形貌;采用 EDS 分析样品元素组成及分布;采用 VSM 测试样品磁性能。

2.5. 盐酸四环素浓度测试

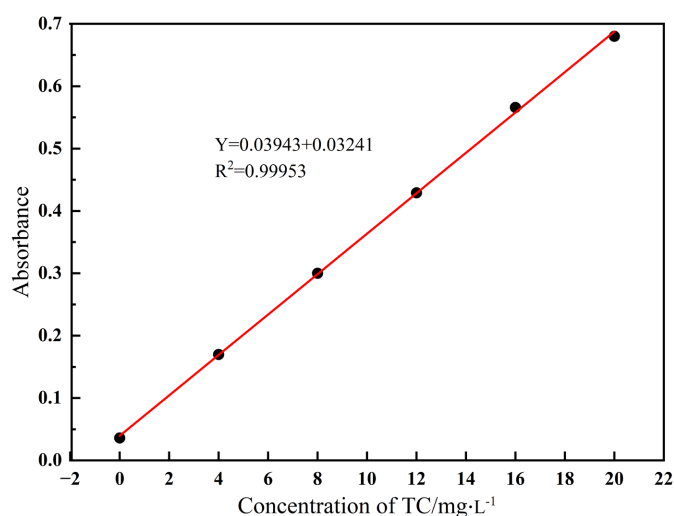


Figure 1. Calibration curve of TCH

图 1. TCH 的标准曲线

在降解实验之前, 配制浓度为 0、4、8、12、16、20 mg/L 的 TCH 溶液, 利用紫外可见分光光度计 (US-5100) 在特定波长处测定其吸光度, 绘制一条 TCH 标准曲线, 拟合曲线见图 1 所示。

2.6. 循环实验

催化降解反应结束后, 通过磁分离方式回收催化剂, 并用去离子水清洗。干燥后将其重新用于下一轮降解实验, 重复 5 次, 用于考察复合催化剂在循环使用过程中的催化性能保持情况。

2.7. 活性物种淬灭实验

为分析反应体系中的主要活性物种, 分别加入甲醇、叔丁醇、对苯醌和糠醇等淬灭剂, 考察不同淬灭剂对盐酸四环素降解效果的影响, 并据此初步判断主要活性氧物种。

3. 结果与讨论

3.1. 海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂的表征分析

见图 2(a) 为铁酸钴、海藻酸钠及海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂的 FTIR 图谱, 在 1416 cm^{-1} 的峰显示了 $-\text{COOH}$ 基团的存在。此外, 位于 590 cm^{-1} 的吸收峰代表了 CoFe_2O_4 的 Fe-O 振动。证明了铁酸钴在 CA/CFO 中存在。见图 2(b) 为铁酸钴及海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂的 XRD 图谱, 复合材料中出现了铁酸钴的特征衍射峰, 说明铁酸钴组分存在于复合材料中。与单一组分相比, 复合材料的衍射峰强度降低, 可能与海藻酸钙基体的引入有关。

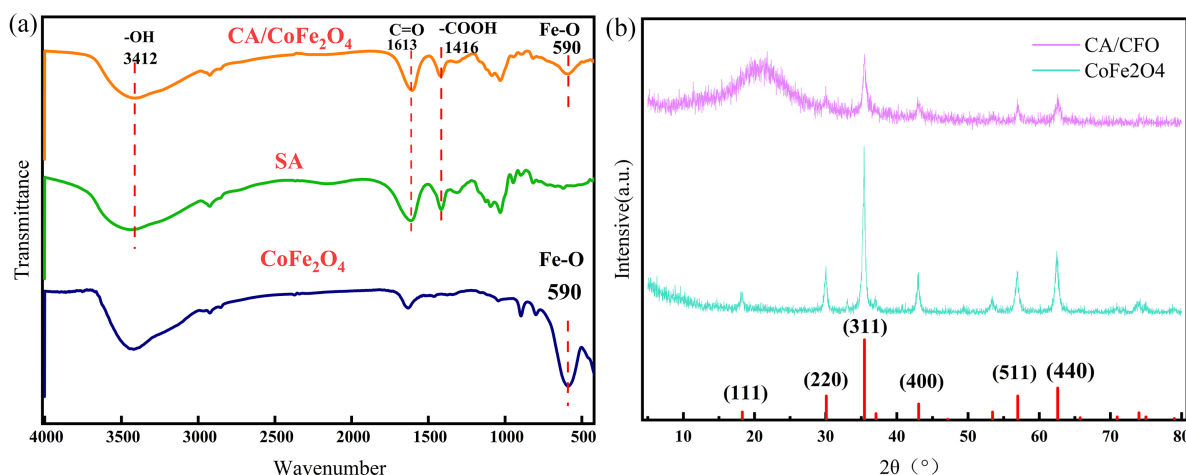


Figure 2. (a) FTIR spectra of SA, CA/CFO, and CoFe_2O_4 ; (b) XRD patterns of CA/CFO and CoFe_2O_4

图 2. (a) SA、CA/CFO 和 CoFe_2O_4 的红外图; (b) CA/CFO 和 CoFe_2O_4 的 XRD 图

见图 3 为海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂的形貌图。从图 3(b) 光学照片可以看出, 样品整体呈黑色, 经干燥后呈不规则块状或片状结构, 尺寸分布不均, 边缘较为粗糙, 表面可观察到明显褶皱和凹凸纹理。这可能与海藻酸钙凝胶在干燥过程中发生失水收缩, 导致凝胶网络收缩和局部塌陷有关。见图 3(a) 进一步显示, 存在不规则起伏和褶皱结构, 局部区域可观察到颗粒状突起或团簇状附着物, 可能与铁酸钴颗粒负载于海藻酸钙基体中有关。为了验证海藻酸钙表面颗粒的详细元素分布, 进行了图 3(c)~(g) EDS 映射分析。结果表明, 在图 3(f) 与图 3(g) 中 Co 和 Fe 元素在图谱中的位置均可对应, 进一步证明了铁酸钴颗粒负载于海藻酸钙基体中。

见图 4 为铁酸钴及海藻酸钙负载铁酸钴复合催化剂的磁滞回线。复合材料表现出良好磁响应性能,

说明其可通过外加磁场进行磁分离。

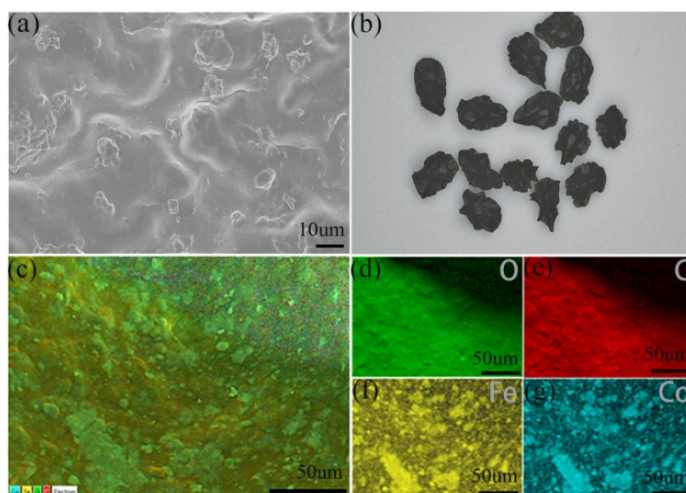


Figure 3. (a) SEM image of CA/CFO; (b) digital photograph and (c)~(g) EDS elemental mapping images of CA/CFO

图 3. (a) CA/CFO 的 SEM 图；CA/CFO 的(b)相机照片和(c)~(g) EDS 元素映射图

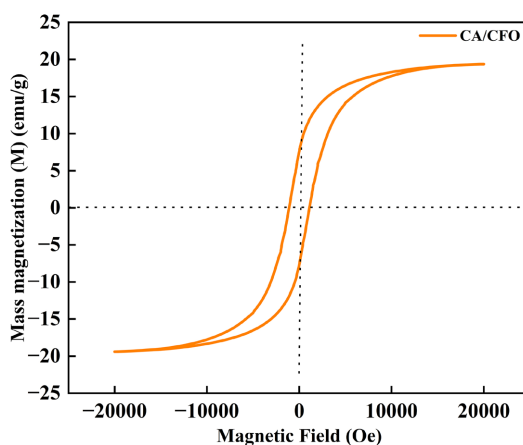


Figure 4. Magnetic hysteresis loop of and CA/CFO

图 4. CA/CFO 的磁滞回线图

3.2. 不同反应体系催化剂、氧化剂添加量和溶液酸碱度对催化性能的影响

为评价不同反应体系对 TCH 的去除效果，见图 5(a)比较了 PMS、 CoFe_2O_4 、CA/CFO、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 和 CA/CFO/PMS 五种体系。结果表明，单独 CA/CFO 对 TCH 的去除作用较弱，PMS 和 CoFe_2O_4 单独使用时均具有一定的去除效果。加入 PMS 后， $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 和 CA/CFO/PMS 体系的 TCH 去除率均明显提高。反应 60 min 后， $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系的 TCH 去除率约为 98%，高于 CA/CFO/PMS 体系的 90.65%。虽然包埋成型后催化剂的去除率有所降低，但与粉末状 CoFe_2O_4 相比，CA/CFO 颗粒更便于分离和回收，有利于催化剂的循环使用。见图 5(b)为催化剂用量对盐酸四环素降解效果的影响。随着催化剂投加量增加，体系中可参与 PMS 活化的活性位点数量增加，盐酸四环素去除率逐渐提高。当催化剂用量达到 0.05 g 后，继续增加催化剂的用量对去除率的提升不明显。综合降解效果和材料用量，选择 0.05 g 催化剂进行后续实验。见图 5(c)为不同初始 pH 条件下盐酸四环素的去除效果。结果表明，溶液初始 pH 对复合催化

剂/PMS 体系具有一定影响。不同 pH 条件下 PMS 的存在形态、盐酸四环素分子形态以及催化剂表面性质可能发生变化,从而影响降解效果。见图 5(d)为不同 PMS 投加量对 CA/CFO/PMS 体系降解 TCH 的影响。由图 5(d)可见,在不同 PMS 浓度条件下, TCH 均随反应时间延长而逐渐被去除,说明 PMS 投加量是影响该体系降解效果的重要因素。当 PMS 浓度由 0.4 mmol/L 增加至 1.0 mmol/L 时, TCH 降解速率逐渐加快,反应前期污染物浓度下降更为明显。这主要是因为适量增加 PMS 投加量能够提高体系中可被活化的氧化剂数量,使反应过程中的有效氧化能力增强,从而促进 TCH 的去除。当 PMS 投加量继续增加至 1.2 mmol/L 和 1.4 mmol/L 时, TCH 降解效果并未继续提高,反而出现一定程度下降,说明过量 PMS 可能促进活性自由基复合,并增强自由基猝灭作用,使其与 TCH 降解过程形成竞争,从而导致降解效果下降[11]。因此, PMS 投加量过低会限制氧化剂供应,而过高则可能造成氧化剂浪费或副反应增加。综合不同 PMS 浓度下的降解趋势, 1.0 mmol/L 可作为本体系较适宜的 PMS 投加量。

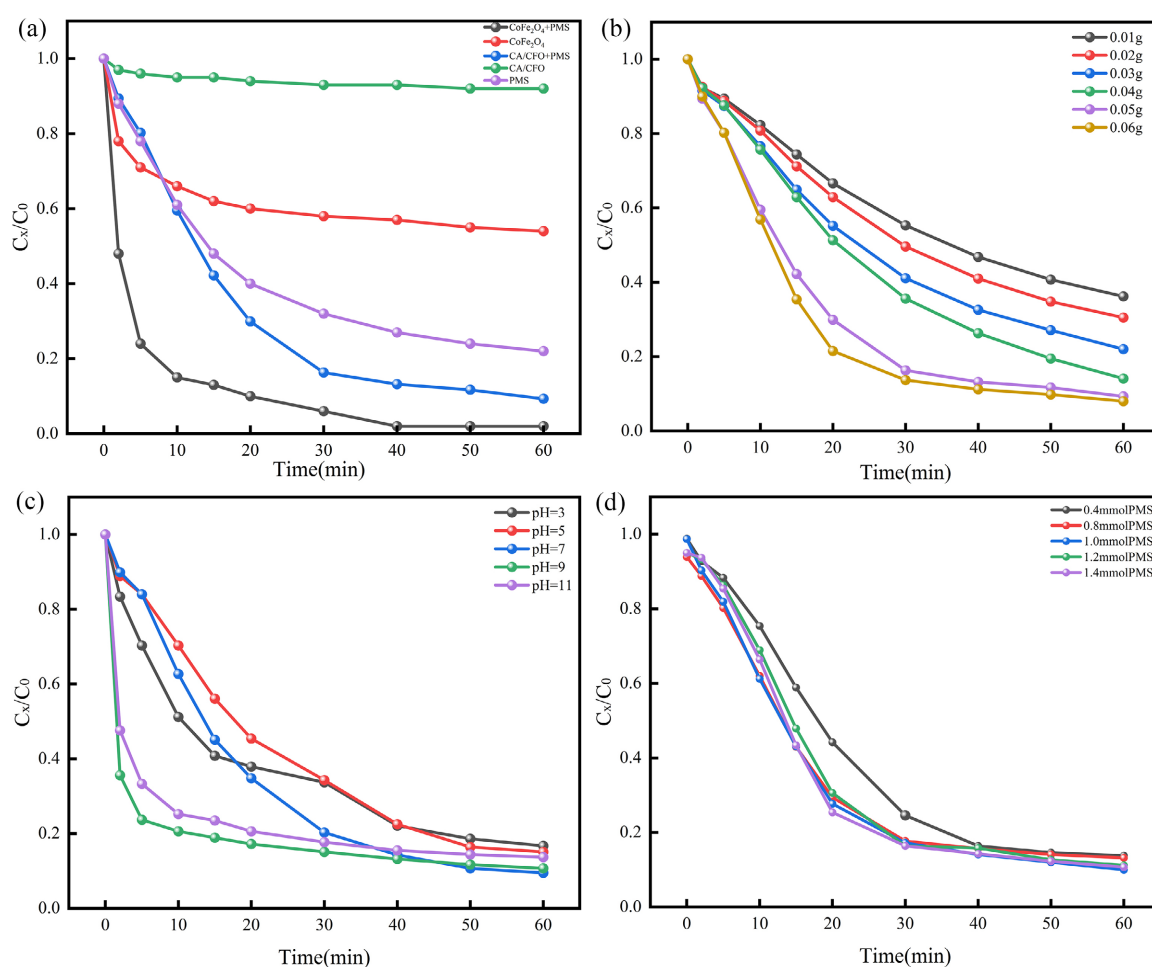


Figure 5. Effects of (a) different reaction systems, (b) catalyst dosage, (c) solution pH and (d) oxidant dosage on the degradation of tetracycline hydrochloride

图 5. (a) 不同反应体系、(b) 催化剂用量、(c) 溶液酸碱度和(d) 氧化剂投加量对盐酸四环素降解的影响

3.3. 催化剂的循环使用性能及共存阴离子的影响

见图 6(a)为 CA/CFO 复合催化剂的循环使用性能, 每轮反应结束后, 将催化剂从反应体系中回收, 并在相同条件下继续用于下一轮 TCH 降解实验。随着循环次数增加, 各轮反应的降解趋势基本保持一

致, 反应后期均能达到较高的 TCH 去除水平, 经过 5 次连续循环后, TCH 去除率仍可保持在 90% 左右。该结果表明, CA/CFO 在 5 次循环过程中表现出较好的催化性能保持能力。能够满足多次重复使用的基本要求, 该催化剂在后续抗生素废水处理研究中具有应用的潜力。实际水体中通常含有多种无机阴离子, 其存在可能影响 PMS 活化过程以及污染物的降解效率。因此, 本文考察了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 H_2PO_4^- 等共存阴离子对 CA/CFO/PMS 体系降解 TCH 的影响。见图 6(b) 的实验结果表明, 不同阴离子对 TCH 降解过程的影响存在明显差异, 说明共存阴离子会改变体系的降解效率。在反应初期, 尤其是 5~10 min 内, 多种阴离子均对 TCH 降解表现出一定促进作用, 说明共存阴离子的影响具有明显的反应阶段依赖性。其中, CO_3^{2-} 在 5~10 min 内的促进作用最为显著。实验中发现, 加入 CO_3^{2-} 后, CA/CFO 颗粒的原有形态逐渐消失, 溶液也随之变浑浊。这可能是由于 CO_3^{2-} 与凝胶中的交联 Ca^{2+} 发生作用, 破坏了原有交联结构, 使 CA/CFO 其中的 CoFe_2O_4 更易暴露, 增加其与 PMS 的接触, 从而促进反应初期的 TCH 去除速率。相关研究也发现, Na_2CO_3 可使海藻酸钙微球发生解体, 该过程可能伴随 CaCO_3 的形成[12]。随着反应时间的延长, 不同阴离子对体系的影响逐渐表现出差异。与空白体系相比, Cl^- 和 SO_4^{2-} 存在时后期 TCH 去除效果有所降低, 说明二者会对 CA/CFO/PMS 体系产生一定干扰。结合已有 PMS 活化体系中共存离子影响的研究表明, Cl^- 可能参与消耗 PMS, SO_4^{2-} 的存在则可能影响 PMS 分解及相关氧化过程, 降低对于 TCH 的降解效率[13]。因此, Cl^- 和 SO_4^{2-} 后期表现出的抑制作用, 可能与氧化剂利用率下降及反应过程受干扰有关。总体而言, 共存阴离子对 TCH 降解的影响与离子种类和反应阶段有关, 并非单一的促进或抑制作用。虽然部分阴离子会降低最终的降解效果, 但 CA/CFO/PMS 体系在多种阴离子存在条件下仍保持一定去除能力, 表明其对复杂水质环境具有一定适应性。

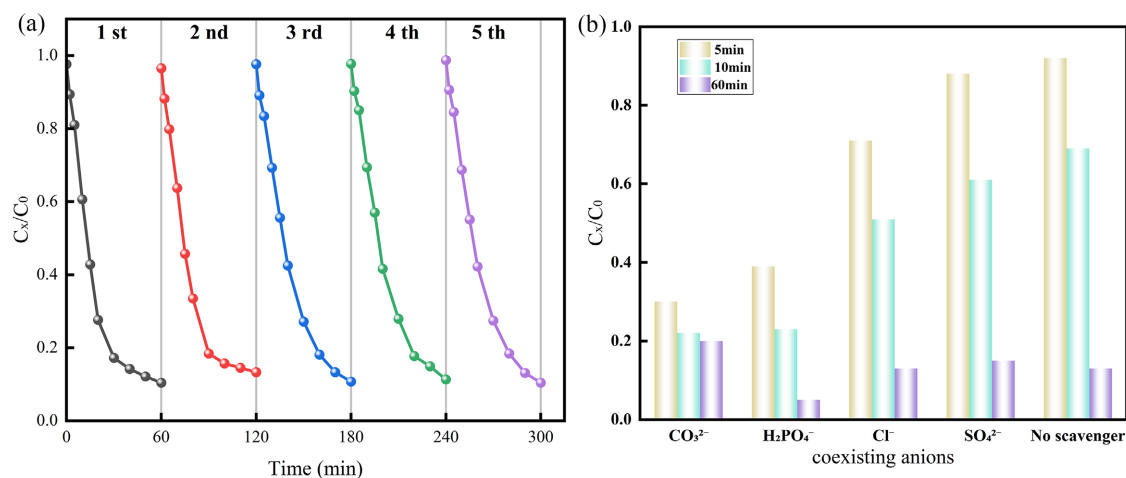


Figure 6. (a) Cycling performance of the catalyst; (b) effect of coexisting anions on degradation performance

图 6. (a) 催化剂循环使用性能; (b) 共存阴离子对降解性能的影响

3.4. 活性物种猝灭实验及降解机理分析

见图 7 为 CA/CFO/PMS 体系中 TCH 降解的活性物种猝灭实验结果。为判断不同活性氧物种在反应过程中的作用, 分别向体系中加入 MeOH、p-BQ、TBA 和 FFA 作为猝灭剂。其中, TBA 通常用于捕获 $\cdot\text{OH}$, MeOH 可用于考察 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用, p-BQ 主要用于捕获 $\text{O}_2^{\cdot-}$, FFA 常用于猝灭 $^1\text{O}_2$ 。由图 7 可见, 不同猝灭剂加入后, TCH 的去除效果受到不同程度影响, 说明该体系中可能存在多种活性氧物种共同参与降解反应。具体来看, 加入 TBA 后, TCH 去除率变化较小, 表明 $\cdot\text{OH}$ 在该体系中的贡献相对有限。相比之下, MeOH 的加入明显抑制了 TCH 降解, 而 MeOH 与 TBA 对体系影响差异较大, 初步说明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在反

应过程中可能发挥了较重要作用。同时, p-BQ 和 FFA 的加入也使 TCH 去除效果明显下降, 初步表明 $O_2^{\bullet-}$ 和 1O_2 可能参与了 TCH 的氧化降解过程。根据不同猝灭剂的影响结果, 在催化剂体系中 $SO_4^{\bullet-}$ 、 $O_2^{\bullet-}$ 和 1O_2 可能参与 TCH 的去除过程并有较大贡献, 而 $\cdot OH$ 对 TCH 降解的贡献相对有限。上述结果初步表明, 复合催化剂活化 PMS 后可能同时涉及自由基和非自由基氧化过程。根据相关文献, $CoFe_2O_4$ 中的 Co 和 Fe 活性组分可能通过价态转化参与 PMS 活化, 从而促进相关活性物种的形成。结合猝灭实验结果, 可推测体系中可能存在如下反应过程[14]-[16]。

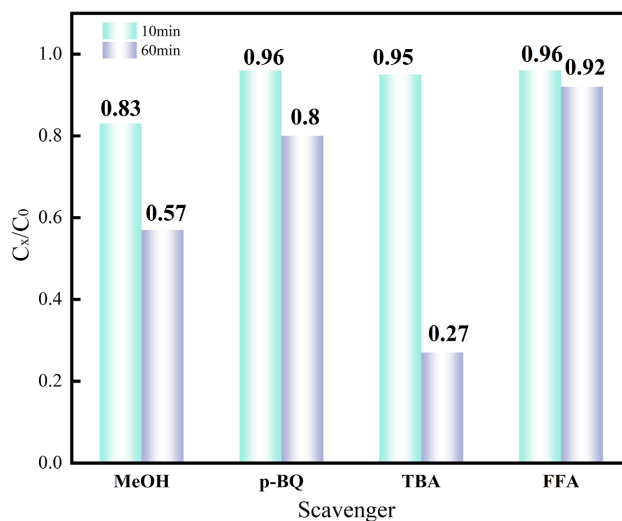
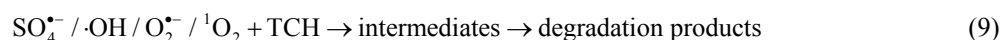


Figure 7. Results of reactive-species quenching experiments
图 7. 活性物种猝灭实验结果

4. 结论

(1) 通过水热-凝胶-冷冻干燥方法制备了 CA/CFO 复合催化剂, 并将其用于活化 PMS 降解盐酸四环素。研究表明, 在催化剂添加量为 0.5 g/L、PMS 添加量为 1.0 mmol/L、pH 为 7 时, CA/CFO/PMS 体系对盐酸四环素表现出最好的降解效果, 去除率达到 90.65%。PMS 投加量、催化剂用量和溶液初始 pH 对降解效果均具有一定影响。

(2) 共存阴离子实验表明, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 对最终降解起到轻微的抑制作用, $H_2PO_4^-$ 最终起到促

进降解的作用。经过 5 次循环后, CA/CFO 对 TCH 的去除率仍保持在 90%左右, 表明其在循环使用过程中具有较好的催化性能保持能力。

(3) 活性物种猝灭实验初步表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 可能参与 CA/CFO/PMS 体系中的 TCH 去除过程并具有较大贡献, 而 $\cdot\text{OH}$ 的贡献相对有限。CA/CFO 复合催化剂在 PMS 活化降解抗生素污染物方面具有一定应用潜力。

基金项目

国家自然科学基金(No.11872001); 大学生创新创业训练计划项目(No.S202510361163)。

参考文献

- [1] Yang, Y., Song, W., Lin, H., Wang, W., Du, L. and Xing, W. (2018) Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Global Lakes: A Review and Meta-Analysis. *Environment International*, **116**, 60-73. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.011>
- [2] Antos, J., Piosik, M., Ginter-Kramarczyk, D., Zembrzuska, J. and Kruszelnicka, I. (2024) Tetracyclines Contamination in European Aquatic Environments: A Comprehensive Review of Occurrence, Fate, and Removal Techniques. *Chemosphere*, **353**, Article ID: 141519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141519>
- [3] Wacławek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M. and Dionysiou, D.D. (2017) Chemistry of Persulfates in Water and Wastewater Treatment: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **330**, 44-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>
- [4] Ghanbari, F. and Moradi, M. (2017) Application of Peroxymonosulfate and Its Activation Methods for Degradation of Environmental Organic Pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal*, **310**, 41-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>
- [5] Zheng, X., Niu, X., Zhang, D.Q., Lv, M., Ye, X., Ma, J., et al. (2022) Metal-Based Catalysts for Persulfate and Peroxymonosulfate Activation in Heterogeneous Ways: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article ID: 132323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132323>
- [6] Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., et al. (2020) Iron-Mediated Activation of Persulfate and Peroxymonosulfate in Both Homogeneous and Heterogeneous Ways: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **384**, Article ID: 123265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265>
- [7] Zhang, Z., Wang, Z., Tan, J., Zhou, K., Garcia-Meza, J.V., Song, S., et al. (2023) Yeast-Derived Biochar to Load CoFe_2O_4 : Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 110020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110020>
- [8] Huang, N., Wang, T., Wu, Y., Wang, F., Zhang, D., Zhou, R., et al. (2023) Preparation of Magnetically Recyclable Hierarchical Porous Sludge-Pine Needle Derived Biochar Loaded CoFe_2O_4 Nanoparticles for Rapid Degradation of Tetracycline by Activated PMs. *Materials Today Communications*, **35**, Article ID: 106313. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106313>
- [9] Lee, K.Y. and Mooney, D.J. (2012) Alginate: Properties and Biomedical Applications. *Progress in Polymer Science*, **37**, 106-126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
- [10] Cong, Y., Chen, X., Zheng, Q., Zhang, Y. and Lv, S. (2022) The Calcium Alginate-Immobilized Co-G-C₃N₄ Composite Microspheres as an Efficient Mediator to Activate Peroxymonosulfate for Degrading Organic Pollutants. *Environmental Research*, **215**, Article ID: 114414. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114414>
- [11] Qi, J., Zhu, K., Li, M., Liu, Y., Duan, P. and Huang, L. (2025) Efficient Tetracycline Hydrochloride Degradation by Urchin-Like Structured $\text{MoS}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Derived from Steel Pickling Sludge via Peroxymonosulfate Activation. *Molecules*, **30**, Article 3194. <https://doi.org/10.3390/molecules30153194>
- [12] Murujew, O., Whitton, R., Kube, M., Fan, L., Roddick, F., Jefferson, B., et al. (2019) Recovery and Reuse of Alginate in an Immobilized Algae Reactor. *Environmental Technology*, **42**, 1521-1530. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1673827>
- [13] Wang, J., Shi, W., Zhang, W., Zeng, H., Deng, J. and Zhang, H. (2025) Ultrafast Degradation of Cu(II)-EDTA by Peroxymonosulfate Activated with Polyoxometalate Clusters Intercalated Layered Double Hydroxides: Simultaneous De-complexation and Resourceization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **707**, Article ID: 135835. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135835>
- [14] Chen, Y., Zhu, K., Huang, Y., Zhang, J., Li, X., Zheng, Z., et al. (2024) Facile Synthesis of Fine-Grained CoFe_2O_4

-
- Anchored on Porous Carbon for Simultaneous Removal of Tetracycline and Arsenite via Peroxymonosulfate Activation. *Separation and Purification Technology*, **328**, Article ID: 125131. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125131>
- [15] Zhu, X., Ge, L., Yan, W., Yang, S., Wang, G., Miao, D., *et al.* (2022) Peroxymonosulfate Activation by Immobilized CoFe₂O₄ Network for the Degradation of Sulfamethoxazole. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article ID: 107781. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107781>
- [16] Chen, L., Ding, D., Liu, C., Cai, H., Qu, Y., Yang, S., *et al.* (2018) Degradation of Norfloxacin by CoFe₂O₄-Go Composite Coupled with Peroxymonosulfate: A Comparative Study and Mechanistic Consideration. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.040>