

中空多孔磁性 Fe₃O₄/纤维素/海泡石微球 异相 Fenton 催化降解亚甲基蓝

李婷婷, 李瑞雪, 冯馨心, 程 帅, 焦晨璐, 王 健*

(安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 安徽 合肥 230036)

摘要: 以微晶纤维素和纳米 Fe₃O₄ 为原料, 采用包埋法制得 Fe₃O₄/纤维素 (Fe₃O₄/MCC) 溶液, 将海泡石 (SEP) 掺入至 Fe₃O₄/MCC 溶液中, 制得 Fe₃O₄/纤维素/海泡石复合微球 (Fe₃O₄/MCC/SEP)。通过 SEM、FTIR、XRD、VSM、N₂ 吸附-脱附对 Fe₃O₄/MCC/SEP 的形貌、化学结构、磁响应性能、比表面积进行了表征, 探讨了其作为 Fenton 催化剂对亚甲基蓝 (MB) 的降解效果及机理。结果表明, Fe₃O₄/MCC/SEP 呈现出优异的中空多孔结构和超顺磁性。当 MB 质量浓度为 10 mg/L、pH 为 3、Fe₃O₄/MCC/SEP 的投入量为 0.02 g、H₂O₂ 用量为 5 mL、反应 300 min 时, Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 的 Fenton 催化去除率高达 99%。此外, 经过 4 次循环使用后, Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 的去除率仍达 83%。

关键词: 纤维素; 海泡石; 磁性微球; Fenton 降解; 亚甲基蓝; 催化技术

中图分类号: O636 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 09-1858-08

Magnetic hollow porous Fe₃O₄/cellulose/sepiolite microspheres as heterogeneous fenton catalysts for degradation of methylene blue

LI Tingting, LI Ruixue, FENG Xinxin, CHENG Shuai, JIAO Chenlu, WANG Jian*

(Textile Engineering and Academy of Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, Anhui, China)

Abstract: Magnetic cellulose/sepiolite (SEP) composite microspheres (Fe₃O₄/MCC/SEP) were obtained by doping sepiolite in aqueous mixture solution of Fe₃O₄/MCC which was prepared by immobilization of nano-Fe₃O₄ on microcrystalline cellulose(MCC). Then the morphology, structure, composition and specific surface area of Fe₃O₄/MCC/SEP were characterized by SEM, FTIR, VSM, N₂ adsorption-desorption. Moreover, the mechanism and performance of Fe₃O₄/MCC/SEP as heterogeneous Fenton catalyst for the oxidative degradation of methylene blue (MB) were analyzed. Characterization results showed that Fe₃O₄/MCC/SEP exhibited an excellent hollow porous structure and super paramagnetism. Catalytic performance study indicated that the Fenton removal rate of MB reached up to 99% at 300 min at the conditions of MB mass concentration 10 mg/L, Fe₃O₄/MCC/SEP dosage 0.02 g, H₂O₂ 5 mL and pH=3. Furthermore, the removal rate of MB remained 83% after 4 recyclable cycles.

Key words: cellulose; sepiolite; magnetic microspheres; Fenton degradation; methylene blue; catalysis technology

纺织、皮革、造纸等行业的印染废水作为最难处理的一类废水, 不仅水量大、水质变化大, 而且色度高、毒性强^[1-2]。目前, 常规处理印染废水的方法有 Fenton 氧化法^[3]、吸附法^[4]、生物降解法^[5]、光

催化降解法^[6]、膜过滤^[7]等。其中, 考虑到高效和非选择性降解性能, 以纳米 Fe₃O₄ 为催化剂的异相 Fenton 反应成为最先进的氧化工艺之一^[8]。然而, 纯纳米 Fe₃O₄ 在酸性高温下容易聚集和腐蚀, 导致

收稿日期: 2022-01-06; 定用日期: 2022-05-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220017

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51803004); 安徽农业大学研究生创新基金项目 (2021yjs-49)

作者简介: 李婷婷 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 1002321602@qq.com。联系人: 王 健 (1973—), 男, 副教授, E-mail: silkwj@ahau.edu.cn。

催化剂的催化活性和稳定性降低, 限制了其在废水处理领域的广泛应用。常见的改进方法是将纳米 Fe₃O₄ 固定在支撑材料中, 例如沸石、介孔二氧化硅、多孔碳、生物质材料等^[9]。GU 等^[10]将 Fe₃O₄ 纳米粒子与多孔碳复合, 在 H₂O₂ 存在下对 1-二氮-2-萘酚-4-磺酸的降解率高达 94.3%, 高于纯 Fe₃O₄ 纳米粒子的 51.2%。

此外, 各种 Fe₃O₄ 基催化剂存在使用量过大等问题^[11-13], 可利用多组分材料的复合发挥协同作用, 以期使用较少的催化剂达到较高的催化效率。DAS 等^[14]将镍掺杂至羟基磷灰石涂层的钴铁氧体合成新型纳米复合材料镍/羟基磷灰石/钴铁氧体(Ni/HAP/CoFe₂O₄), 在 H₂O₂ 存在下, 仅 0.04 g 催化剂在 90 min 内对甲基橙的降解率达 90%。纤维素是自然界中最丰富的天然可再生资源之一, 具有良好的生物降解性和生物相容性, 被认为是一类绿色、低成本的材料。与一维(如纤维)或二维(如薄膜和膜)纤维素材料相比, 三维纤维素材料(如泡沫和微球)具备多孔结构、表面易修饰等优势, 有利于获得更高的纳米颗粒负载量^[15]。研究表明, 当纤维素微球用作 Fe₃O₄ 纳米颗粒的载体时, 有助于 Fe₃O₄ 均匀分散, 增加比表面积, 提高催化效率^[16]。海泡石(SEP)是一类富镁硅酸盐黏土矿, 由于独特的晶体结构和巨大的比表面积, 使其具有强吸附性及催化性, 现已被广泛应用于废水处理等领域^[17]。将强吸附性能的 SEP 掺杂至纤维素微球中, 可提高纤维素微球对目标污染物的捕集, 协同 Fe₃O₄ 作用于染料的催化降解, 提高催化效率。

本文采用包埋法制备 Fe₃O₄/纤维素(Fe₃O₄/MCC)溶液, 将 SEP 掺至 Fe₃O₄/MCC 中, 制得磁性纤维素/海泡石复合微球(Fe₃O₄/MCC/SEP)。以亚甲基蓝(MB)为模型污染物, 探讨了 Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 的异相 Fenton 降解效果, 阐明了降解机理。为开发环保、低成本磁性生物质基染料废水催化剂提供了新策略。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素(MCC, 粒径 65 μm)、纳米 Fe₃O₄ (20 nm)、MB, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; SEP、5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)自由基捕获剂, AR, 上海泰坦科技股份有限公司; 尿素、氢氧化钠(NaOH)、氯化钙(CaCl₂)、盐酸(HCl)、叔丁醇(*t*-BuOH)、H₂O₂(质量分数为 30%), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

GeminiSEM 500 型扫描电子显微镜(SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; Nicolet NEXUS-870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国尼高力仪器公司; MXP4HF 型 X 射线衍射仪, 日本玛珂公司; MPMS 3 型磁学测

量系统, 美国 Quantum Design 公司; Mircomeritics Tristar II 3020 型比表面积与孔隙度分析仪, 美国麦克公司; UV-4802S 型紫外-可见分光光度计, 上海尤尼柯公司; JES-FA200 (JEOL) 型电子顺磁共振波谱仪, 日本 JEOL。

1.2 方法

配制 NaOH 质量分数为 7%、尿素质量分数为 12%的 NaOH/尿素水溶液 100 mL, 加入 0.5 g 纳米 Fe₃O₄ 后冷冻至 -12 °C 取出, 加入 4 g MCC, 边室温融化边剧烈搅拌, 再在 -18 °C 冷冻 12 h 后室温自然融化, 得到磁性 Fe₃O₄/MCC 溶液; 加入 4 g SEP, 室温下搅拌均匀后, 通过注射器将悬浮液滴入含有质量分数 5% CaCl₂ 的 HCl (HCl 质量分数 5%) 溶液(100 mL)中, 固化 12 h 后, 将获得的磁性复合水凝胶微球过滤并浸入去离子水中多次洗涤脱酸至中性, 经冷冻干燥机 -101 °C 冷冻干燥 48 h 得到磁性纤维素/海泡石复合微球 Fe₃O₄/MCC/SEP。

1.3 结构表征与性能测试

SEM: 测试电压 15 kV。FTIR: KBr 压片法, 检测范围为 400~4000 cm⁻¹。XRD: 扫描范围 2θ=5°~80°, 扫描速率为 2 (°)/min。VSM: 温度 30 °C, 磁场范围: -15000~15000 Oe。BET: 150 °C 下脱气 8 h, 高纯 N₂ 为吸附介质。

1.4 Fe₃O₄/MCC/SEP 的催化活性

将 0.02 g Fe₃O₄/MCC/SEP 均匀分散于 100 mL 质量浓度 10 mg/L 的 MB 水溶液中, 再加入 5 mL H₂O₂, 用稀 HCl 和 NaOH 溶液将溶液 pH 调至 3。25 °C 下反应 6 h, 每隔 20 min 取样 3 mL, 磁分离后, 取上清液测定其在 664 nm 处的吸光度, 根据公式(1)计算 MB 的去除率(η, %)。

$$\eta / \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: A₀ 和 A_t 分别为 MB 溶液初始吸光度和 t 时刻的吸光度。

1.5 Fe₃O₄/MCC/SEP 的电子顺磁共振波谱(EPR)测试

将 Fe₃O₄/MCC/SEP 微球粉末加入 2 mL 水中, 室温下超声振荡一段时间后, 加入 2 mL H₂O₂ 溶液进行反应, 再加入 0.1 mL DMPO 自由基捕获剂后取样测试。

1.6 Fe₃O₄/MCC/SEP 的自由基猝灭实验

取两组 10 mg/L 的 MB 水溶液 100 mL, 分别加入 0.02 g Fe₃O₄/MCC/SEP 微球和 5 mL H₂O₂, 其中一组加入 10 mL 猝灭剂叔丁醇, 每隔 20 min 后进行磁分离取样, 200 min 后隔 40 min 取样一次, 再隔 60 min 取样两次, 测试催化降解后 MB 吸光度的变化, 计算 MB 的去除率。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄/MCC/SEP 的表征

2.1.1 微观结构分析

通过 SEM 对 Fe₃O₄/MCC/SEP 的形貌进行了表征, 结果见图 1。由图 1a 可知, Fe₃O₄/MCC/SEP 呈近似球形, 表面粗糙, 粒径约为 3 μm。图 1b、c 为微球的截面图。由图 1b、c 可知, Fe₃O₄/MCC/SEP 内部呈中空多孔网络互穿结构, 孔径大小约为 2.5 μm, 尺寸分布均匀, 有利于染料分子的吸附和传递, 可提高染料与催化剂的接触面积, 进一步促进复合微球对染料的催化降解。

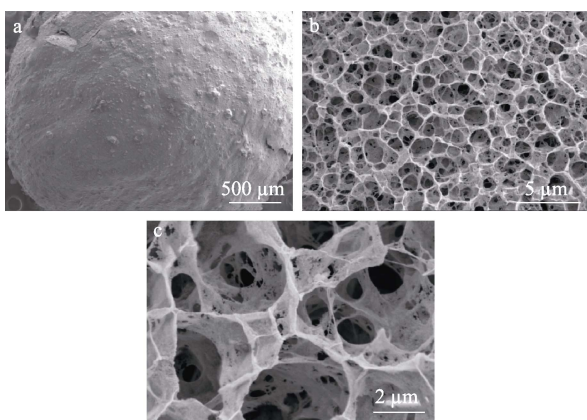


图 1 Fe₃O₄/MCC/SEP 的表面 (a) 和截面 (b、c) 的 SEM 图
Fig. 1 Surface (a) and cross section (b, c) SEM images of Fe₃O₄/MCC/SEP

2.1.2 化学性能分析

图 2 为 MCC、SEP、纳米 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/MCC/SEP 的红外光谱图。

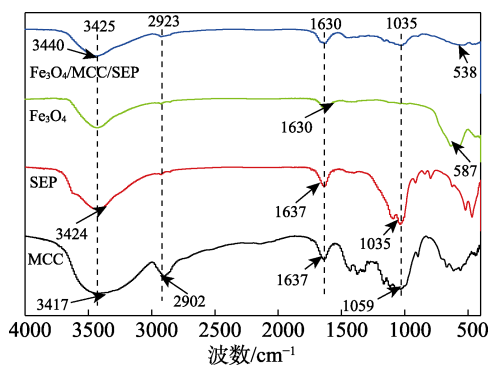


图 2 MCC、SEP、纳米 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/MCC/SEP 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of MCC, SEP, nano Fe₃O₄ and Fe₃O₄/MCC/SEP

由图 2 可知, MCC 具有一系列特征峰, 3417 和 2902 cm⁻¹ 处分别为 O—H 的伸缩振动峰和 C—H 的对称伸缩振动峰^[18]。3424 和 1637 cm⁻¹ 处为 SEP 中束缚水的伸缩振动峰, 1035 cm⁻¹ 处为四面体中 Si—O—

Si 键的伸缩振动峰^[19]。Fe₃O₄ 的 FTIR 谱图在 587 cm⁻¹ 处出现 Fe—O 的伸缩振动峰^[20]。在 Fe₃O₄/MCC/SEP 磁性复合微球的 FTIR 谱图中, 3440 cm⁻¹ 处对应 MCC 中发生了蓝移的 O—H 峰, 这是由各组间氢键相互作用所致^[21]; 538 cm⁻¹ 处来自于 Fe₃O₄ 的特征吸收峰发生了轻微的偏移, 说明 Fe₃O₄/MCC/SEP 磁性复合微球中各组间存在一定的分子间相互作用。

2.1.3 晶体结构表征

图 3 为 MCC、SEP、纳米 Fe₃O₄ 以及 Fe₃O₄/MCC/SEP 的 XRD 谱图。MCC 在 2θ=22.8° 处出现一个强峰, 在 2θ=14.8°、16.6° 和 34.8° 处存在 3 个较小的峰, 这是典型的纤维素 I 晶体结构^[18]。SEP 的 XRD 曲线中, 在 2θ=6.3° 和 26.9° 处出现 SEP 的特征衍射峰^[22]。Fe₃O₄ 在 2θ=30.1°、35.5°、43.2°、57.3° 和 63.0° 处出现明显的特征衍射峰^[23]。在 Fe₃O₄/MCC/SEP 的 XRD 曲线中可以看出, 在 2θ=6.7°、19.7°、22.1°、26.5°、35.5° 处出现了明显的衍射峰, 进一步说明 MCC、SEP 以及纳米 Fe₃O₄ 三者之间存在良好的相互作用。

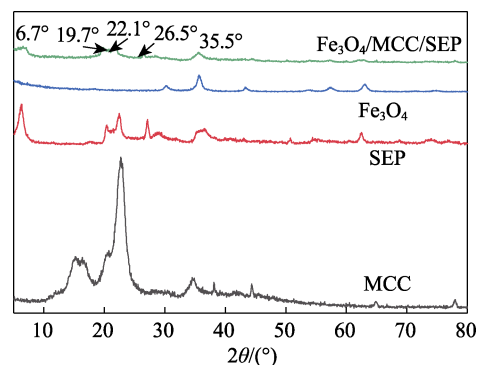


图 3 MCC、SEP、纳米 Fe₃O₄ 及 Fe₃O₄/MCC/SEP 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of MCC, SEP, nano Fe₃O₄ and Fe₃O₄/MCC/SEP

2.1.4 磁响应性能

Fe₃O₄/MCC/SEP 的磁化曲线如图 4 所示。

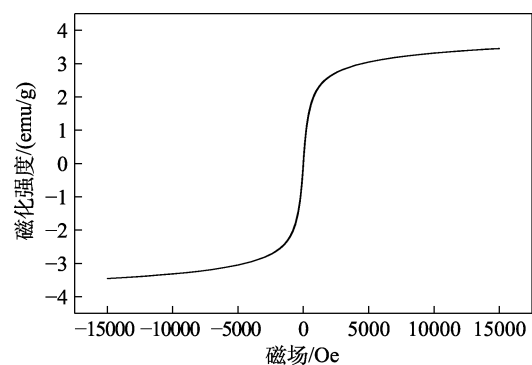


图 4 Fe₃O₄/MCC/SEP 的磁化曲线
Fig. 4 Magnetization curve of Fe₃O₄/MCC/SEP

从图 4 可知, Fe₃O₄/MCC/SEP 的磁化曲线不存在明显的滞后环, 为 S 型曲线, 说明微球具有良好的超顺磁性^[24]。Fe₃O₄/MCC/SEP 的磁化强度随着磁场强度的增加而逐渐提高, 并趋于饱和。由磁化曲线计算可得, 饱和磁化强度为 3.4 emu/g, 表明 Fe₃O₄/MCC/SEP 具有良好的磁响应特性, 在外加磁场作用下可方便地从水体中脱离。因此, 良好的磁响应性能为微球在染料废水降解中的循环利用提供了良好的基础。

2.1.5 比表面积分析

Fe₃O₄/MCC/SEP 的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 5 所示。采用 BET 法计算得到 Fe₃O₄/MCC/SEP 的比表面积和孔结构参数如表 1 所示。由图 5 和表 1 可知, Fe₃O₄/MCC/SEP 符合 IV 型吸附-脱附等温线, 其等温线的吸附曲线与脱附曲线不一致, 且出现明显的 H3 型吸附回滞环^[25], 表明微球中存在介孔, 具有吸附优势。BET 表征结果可以看出, Fe₃O₄/MCC/SEP 的比表面积为 16.7749 m²/g, 有利于催化过程中对染料分子的吸附, 提高催化效率。SEP 具有高达 900 m²/g 的理论比表面积^[26], 由表 1 可以看出, Fe₃O₄/MCC/SEP 的比表面积小于 SEP, 这可能是因为纳米 Fe₃O₄ 与 MCC 堵塞了 SEP 本身的孔径, SEP 表面产生了阻塞效应, 降低了比表面积^[27]。

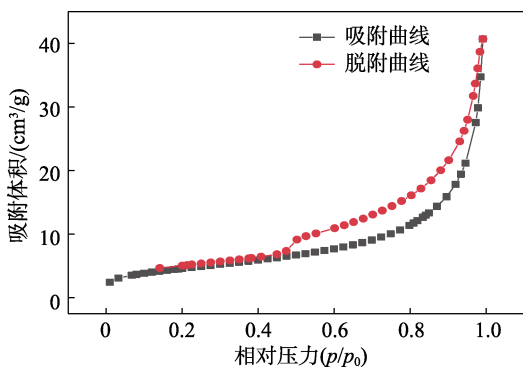


图 5 Fe₃O₄/MCC/SEP 的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 5 N₂ adsorption and desorption isothermal curve of Fe₃O₄/MCC/SEP

表 1 Fe₃O₄/MCC/SEP 的比表面积和孔结构
Table 1 Textural surface area and pore structure of Fe₃O₄/MCC/SEP

	比表面积/(m ² /g)	孔径/(cm ³ /g)
Fe ₃ O ₄ /MCC/SEP	16.7749	0.063001

2.2 MB 的催化降解实验

2.2.1 不同降解体系的影响

图 6 为不同降解体系下 Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 降解的可见光谱图。由图 6 可知, 在仅加入 H₂O₂ 的体系中, MB 的吸光度几乎没有变化, 表明 H₂O₂ 很难降解 MB。在仅加入 Fe₃O₄/MCC/SEP 的体系中,

MB 的特征吸光度明显下降。这是因为掺入强吸附性的 SEP 使得磁性微球具有一定的吸附性能, 部分 MB 染料分子被其吸附; 对于 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 体系, MB 溶液的特征吸光度显著下降甚至消失, 说明该体系可以高效地降解 MB 溶液。此外, 该体系中降解效率明显大于吸附效率, 说明 Fe₃O₄/MCC/SEP 磁性微球对 MB 的降解是吸附和异相 Fenton 催化协同作用的结果。

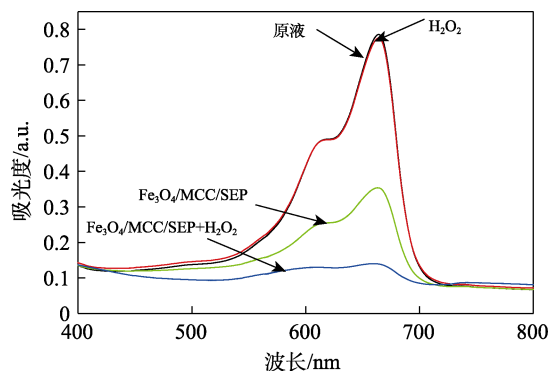


图 6 不同体系下 Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 降解的 UV-Vis 谱图
Fig. 6 UV-Vis spectra of MB in various Fe₃O₄/MCC/SEP degradation systems

2.2.2 Fe₃O₄/MCC/SEP 投入量对 MB 降解的影响

25 °C、MB 质量浓度为 10 mg/L、初始 H₂O₂ 添加量为 5 mL、pH 为 3 条件下, Fe₃O₄/MCC/SEP 投入量对 MB 降解性能的影响如图 7 所示。

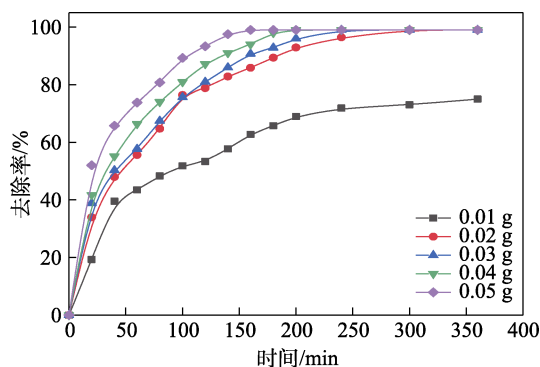


图 7 Fe₃O₄/MCC/SEP 投入量对 MB 去除率的影响
Fig. 7 Effect of Fe₃O₄/MCC/SEP dosage on removal rate of MB

由图 7 可知, 随着 Fe₃O₄/MCC/SEP 投入量增加, MB 的去除率随之提高。当磁性微球用量仅为 0.01 g 时, 反应 360 min 时 MB 去除率为 75%, 表现出明显的降解效果, 说明 Fe₃O₄/MCC/SEP 对 H₂O₂ 具有较强的催化分解能力, 降解过程较为缓慢。当 Fe₃O₄/MCC/SEP 的投入量增加到 0.02 g 时, MB 的去除速度大幅提高, 300 min 即可达到 99% 左右的去除率。提高 Fe₃O₄/MCC/SEP 磁性微球的投入量后反

应速率再次提高。这是因为随着 Fe₃O₄/MCC/SEP 投入量的增加, 表面活性位点的数量增多, 加速了 H₂O₂ 的分解, 从而产生更多的自由基(如·OH)^[28]。微球投入量为 0.03、0.04、0.05 g 时, MB 的去除率十分相近, 为了节约资源, 选择 Fe₃O₄/MCC/SEP 用量为 0.02 g 进行后续实验。

2.2.3 H₂O₂ 添加量对降解的影响

图 8 为反应温度 25 °C, MB 质量浓度为 10 mg/L、pH 为 3、Fe₃O₄/MCC/SEP 投加量为 0.02 g 时 MB 的降解情况。由图 8 可知, 当 H₂O₂ 用量从 1 mL 增加到 3 mL 时, 反应 360 min 时 MB 去除率从 82.0% 提高到 92.1%。增加 H₂O₂ 可产生更多的·OH, ·OH 与 MB 分子碰撞的机会增加, 使得降解效率提高。但当 H₂O₂ 添加量从 5 mL 增加到 7 mL 时, 去除率反而有下降的趋势。这是由于 H₂O₂ 浓度过高时, 产生的·OH 可以与 H₂O₂ 发生反应, 过量的 H₂O₂ 反而降低了·OH 的浓度^[28], 抑制了 MB 的降解, 去除率则由 H₂O₂ 体积为 5 mL 时的 99.0% 下降至 H₂O₂ 体积为 7 mL 时的 93.0%。此外, 过量的 H₂O₂ 会在催化剂表面形成 Fe(OH)₆³⁻ 的惰性氧化膜^[29], 使得 MB 去除率降低。

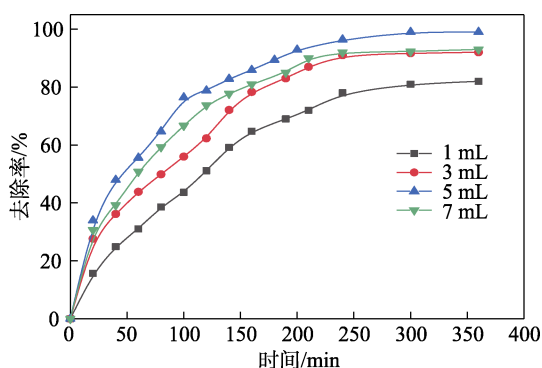


图 8 H₂O₂ 添加量对 MB 去除率的影响
Fig. 8 Effect of H₂O₂ dosage on removal rate of MB

2.2.4 反应温度对降解的影响

反应温度对 Fe₃O₄/MCC/SEP 的催化性能有重要的促进作用。当 MB 质量浓度为 10 mg/L、pH 为 3、Fe₃O₄/MCC/SEP 投加量为 0.02 g、H₂O₂ 添加量为 5 mL 时, 考察了磁性微球在温度分别为 25、35、45、55 °C 的条件下对 MB 的降解情况, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 随着温度的升高, Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 的去除率随之提高。当温度为 25 °C, 反应 120 min 时, Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 的去除率为 78%; 但当温度升高至 55 °C 时, 只需反应 100 min, Fe₃O₄/MCC/SEP 对 MB 的去除率就达到 97%。这是因为温度较低条件下, H₂O₂ 生成·OH 的速率较低, 降解过程缓慢; 当温度升高时, 催化剂的活性逐渐提高, ·OH 的产生速率加快, 其与 MB 分子的有效碰撞更加

剧烈, 有利于反应的进行, 使得 MB 去除率提高^[30]。所以, 最佳反应温度为 25 °C。

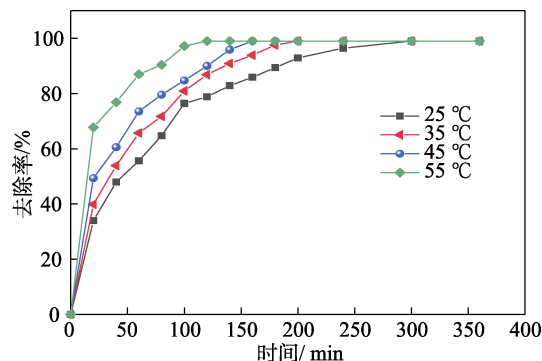


图 9 温度对 MB 去除率的影响
Fig. 9 Effect of temperature on removal rate of MB

2.2.5 催化性能的比较

为了更好地说明 Fe₃O₄/MCC/SEP 的催化效果, 将其与已经报道的同类 Fe₃O₄ 复合催化剂进行了比较, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 与报道的同类催化剂相比, 综合考虑催化剂用量、MB 浓度以及反应时间等因素, Fe₃O₄/MCC/SEP 的催化效率较为突出。

表 2 同类 Fe₃O₄ 复合催化剂对 MB 的催化性能对比
Table 2 Comparison of catalytic properties of similar Fe₃O₄ composite catalysts on MB

催化剂	质量浓度/ (mg/L)	MB 质量浓度/ (mg/L)	时间/ min	去除率/%	文献
Fe ₃ O ₄ /diatomite	1200	100	360	98	[11]
MnO ₂ -Fe ₃ O ₄ /CH	4000	50	60	96.8	[12]
Fe ₃ O ₄ /Co ₃ O ₄	400	10	360	>90	[13]
Fe ₃ O ₄ /α-Fe ₂ O ₃	5000	5	60	98.7	[31]
Fe ₃ O ₄ /CuO	1600	10	90	94	[32]
Fe ₃ O ₄ /BAC	1200	100	480	>90	[33]
Fe ₃ O ₄ /MCC/SEP	200	10	300	99	本文

注: diatomite 为硅藻土; CH 为壳聚糖; BAC 为生物活性炭。

2.2.6 催化降解反应机理讨论

根据本文实验结果, 提出了 Fe₃O₄/MCC/SEP 催化降解 MB 可能的反应机理, 如图 10 所示。可以推断, 在 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 体系中, MB 的降解是吸附和异相 Fenton 催化的协同效应所致。首先, MB 被吸附至 Fe₃O₄/MCC/SEP 表面进行富集; 然后, Fe₃O₄/MCC/SEP 中的 Fe₃O₄ 催化 H₂O₂ 产生强氧化性·OH, ·OH 进一步催化降解 MB。其中, 异相 Fenton 反应过程参见公式(2)~(5)^[14]。Fe²⁺在 H₂O₂ 的作用下被氧化为 Fe³⁺, 过程中存在 Fe³⁺/Fe²⁺ 的循环反应。Fe²⁺在酸性条件下催化 H₂O₂ 分解并释放出具

有强氧化性的·OH, ·OH 将吸附在磁性微球表面的 MB 分解为 CO₂、H₂O 和无机物。

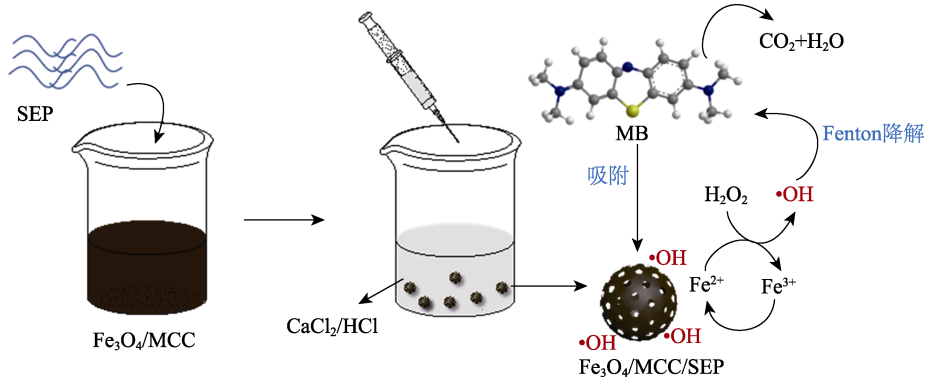
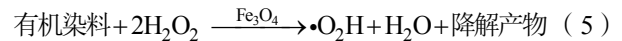
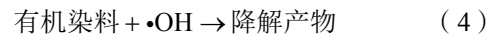
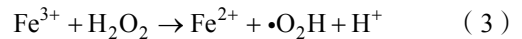
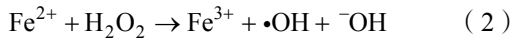


图 10 Fe₃O₄/MCC/SEP 的制备及催化降解机理示意图

Fig. 10 Preparation and catalytic degradation mechanism diagram of Fe₃O₄/MCC/SEP

为进一步验证 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 异相 Fenton 体系降解 MB 的反应机理, 对反应过程进行 EPR 测试和自由基猝灭实验。

采用 DMPO 作为自由基捕获剂, 对 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 异相 Fenton 体系进行 EPR 实验, 分析该体系中的活性自由基种类是否为·OH, 结果如图 11 所示。由图 11 可知, 在 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 异相 Fenton 体系中加入 DMPO 捕获剂后, EPR 谱图中出现了四重峰, 且从左到右特征峰的强度比为 1 : 2 : 2 : 1, 这是典型的 DMPO··OH 加合物信号^[34], 表明该异相 Fenton 体系产生了·OH, 能够对 MB 进行降解反应。

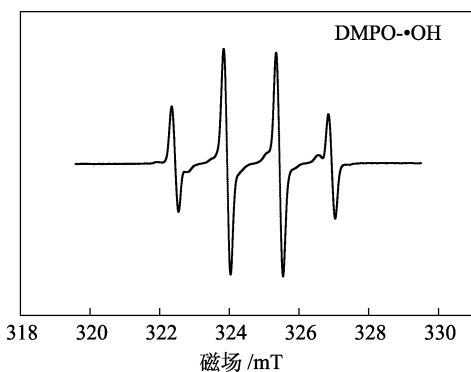


图 11 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 产生·OH 的 DMPO 自旋捕获 EPR 谱图

Fig. 11 EPR spectra of ·OH by DMPO spin capture in Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂

以叔丁醇作为·OH 的猝灭剂进行实验, 结果如图 12。由图 12 可知, 加入叔丁醇后, Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 异相 Fenton 体系中 MB 的去除率明显减小, 反应 360 min 时与未加叔丁醇相比去除率减小

了 43.97%。叔丁醇是·OH 的猝灭剂, 加入猝灭剂后 MB 的降解受到很大影响, 表明 Fe₃O₄/MCC/SEP+H₂O₂ 异相 Fenton 体系中, ·OH 对 MB 的降解起主导作用。

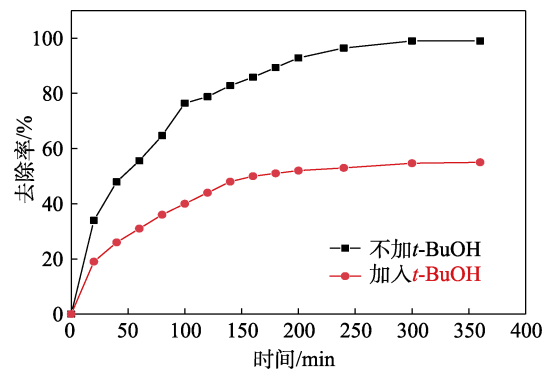
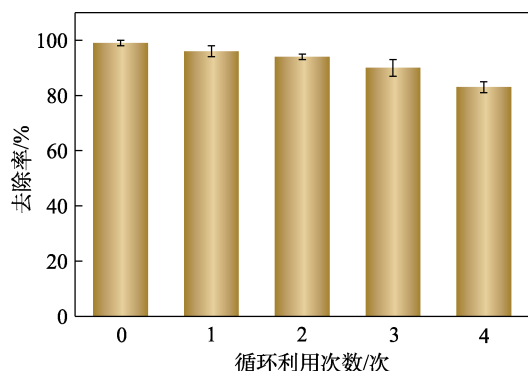


图 12 自由基猝灭剂叔丁醇对 MB 去除率的影响

Fig. 12 Effect of tert-butanol on removal rate of MB

2.2.7 重复使用性考察

为了探究 Fe₃O₄/MCC/SEP 的可回收性和稳定性, 使用外部磁体在反应后将磁性微球从溶液中分离出来干燥后置于 10 mg/L 的 MB 溶液中再次进行降解反应, 实验条件同 1.4 节。Fe₃O₄/MCC/SEP 降解 MB 的循环利用实验结果如图 13 所示。由图 13 可知, 催化剂在重复利用过程中性能有所下降, 出现这种情况的原因是多方面的。如, 催化剂比表面积降低、循环使用过程中铁的流失、活性催化位点被有机物占据以及铁的失活等^[35]。由图 13 可知, 磁性微球重复使用 4 次后仍能保持对 MB 的去除率达 83%, 表明磁性微球具有较好的催化降解效率和催化稳定性。

图 13 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ 降解 MB 的循环使用性Fig. 13 Reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ for degradation of MB

3 结论

(1) 利用 SEM、VSM 等对磁性复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ 进行了表征, 结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ 内部呈现中空多孔网络互穿结构, 各组分之间存在一定的相互作用, Fe_3O_4 的加入使得微球具有超顺磁性。

(2) 自由基猝灭实验和 EPR 分析结果说明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ 对 MB 的降解是吸附和异相 Fenton 催化的协同效应所致。

(3) 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 当 MB 质量浓度为 10 mg/L、pH 为 3、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCC}/\text{SEP}$ 投加量为 0.02 g、 H_2O_2 添加量为 5 mL 时, 对 MB 的去除率在 300 min 内可达 99%, 且重复使用 4 次仍能保持较好的催化活性。

参考文献:

- DAI L, ZHU W, HE L, *et al.* Calcium-rich biochar from crab shell: An unexpected super adsorbent for dye removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 510-516.
- SONG W, GAO B, XU X, *et al.* Adsorption-desorption behavior of magnetic amine/ Fe_3O_4 functionalized biopolymer resin towards anionic dyes from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 210: 123-130.
- YAO Y J, CHEN H, LIAN C, *et al.* Fe, Co, Ni nanocrystals encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as Fenton-like catalysts for organic pollutant removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314: 129-139.
- GIBSON L T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: Part B removal from aqueous solution[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5173-5182.
- SUBASHCHANDRABOSE S R, RAMAKRISHNAN B, MEGHARAJ M, *et al.* Mixotrophic cyanobacteria and microalgae as distinctive biological agents for organic pollutant degradation[J]. *Environment International*, 2013, 51: 59-72.
- YANG L X, LUO S L, LI Y, *et al.* High efficient photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol on a unique $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ *p-n* heterojunction network catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (19): 7641-7646.
- MAENG S K, AMEDA E, SHARMA S K, *et al.* Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge[J]. *Water Research*, 2010, 44 (14): 4003-4014.
- PERA-TITUS M, GARCIA-MOLINA V, BANOS M A, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2004, 47(4): 219-256.
- WANG G H, XIANG J, LIN J Y, *et al.* Sustainable advanced Fenton-like catalysts based on mussel-inspired magnetic cellulose nanocomposites to effectively remove organic dyes and antibiotics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51952-51959.
- GU L, ZHU N W, GUO H Q, *et al.* Adsorption and fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246: 145-153.
- WANG G H (王光华), ZHANG L D (张利东), LI W B (李文兵), *et al.* Preparation and catalytic performance of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{diatomite}$ Fenton catalyst[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (武汉科技大学学报)*, 2022, 45(2): 113-119.
- YANG J F, AO Z F, NIU X R, *et al.* Facile one-step synthesis of 3D honeycomb-like porous chitosan bead inlaid with Mn-Fe bimetallic oxide nanoparticles for enhanced degradation of dye pollutant[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186: 829-838.
- LIU Q (刘倩), LIU C X (刘长相), WEN S H (温世和), *et al.* A study of catalytic performance of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ in oxidation degradation of methylene blue[J]. *Journal of Nanchang Institute of Technology (南昌工程学院学报)*, 2014, 33(3): 70-73.
- DAS K C, DAS B, DHAR S S. Effective catalytic degradation of organic dyes by nickel supported on hydroxyapatite-encapsulated cobalt ferrite (Ni/HAP/ CoFe_2O_4) magnetic novel nanocomposite[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2020, 231(2): 1-13.
- WAN C C, LI J. Facile synthesis of well-dispersed superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles encapsulated in three-dimensional architectures of cellulose aerogels and their applications for Cr(VI) removal from contaminated water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9): 2142-2152.
- QIN Y F, QIN Z Y, LIU Y N, *et al.* Superparamagnetic iron oxide coated on the surface of cellulose nanospheres for the rapid removal of textile dye under mild condition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 2103-2111.
- LI C S (李春生), WU G L (吴国霖), XU C Y (徐传云). Application of sepiolite catalytic materials[J]. *China Non-metallic Minerals Industry (中国非金属矿工业导刊)*, 2014, 108(1): 10-12, 51.
- PENG S (彭帅). Preparation and application research of magnetic porous cellulose microspheres[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- EREN E, CUBUK H, CIFTCI H, *et al.* Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium kinetics and thermodynamics study[J]. *Desalination*, 2010, 252(1): 88-96.
- ZHOU X (周翔), WANG X L (王秀玲), LIU Y J (刘勇健), *et al.* Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ multifunctional composite materials[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2015, 31(6): 1165-1170.
- PENG S, MENG H C, OUYANG Y, *et al.* Nanoporous magnetic cellulose-chitosan composite microspheres: Preparation, characterization, and application for Cu(II) adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6): 2106-2113.
- LIAO H (廖辉), XU X L (徐香兰), CHEN W Q (湛伟庆), *et al.* Ni₂P catalysts supported on TiO_2 -pillared sepiolite for thiophene hydrodesulfurization[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2012, 28(12): 2924-2930.
- SONG W, GAO B, XU X, *et al.* Adsorption-desorption behavior of magnetic amine/ Fe_3O_4 functionalized biopolymer resin towards anionic dyes from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 210: 123-130.
- WU Y X (吴艳雪), XU M (徐敏), HE Y Q (何雅琴), *et al.* Preparation and characterization of Fe_3O_4 -PMMA composite nanospheres[J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2012, 25(3): 228-233.
- XIE H L (谢华磊). Preparation of bagasse cellulose/montmorillonite composite beads as adsorbents for dye adsorption[D]. Nanning: Guangxi University (广西大学), 2019.
- WANG C Y, WANG G X, TAO T, *et al.* Research progress and application status of sepiolite functional green building materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2017, 36(10): 3285-3291.
- ZHANG L. Study on preparation of nanometer zero-valent iron composite material supported by sepiolite and activating persulfate to degrade

- bisphenol A in water[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2021.
- [28] SHEN J L, ZHOU Y M, LI S S, *et al.* Hydrogel-coated Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient heterogeneous fenton catalyst for degradation of phenol[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(15): 10684-10694.
- [29] ZHANG J B, ZHUANG J, GAO L Z, *et al.* Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1524-1528.
- [30] HUANG Y, YANG Y X, WANG X X, *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of methoxychlor in water using two different FeS@hydrotales (LHDs) and Fe₃O₄@LHDs catalysts prepared *via an in situ* growth method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342:142-154.
- [31] YU W X (于文肖), LUO M (罗鸣), MA Z (马争), *et al.* Magnetic core-shell structured Fe₃O₄/α-Fe₂O₃ material for degradation of methylene blue in water[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition) (河南师范大学学报: 自然科学版)*, 2016, 44(2):95-101.
- [32] GHASEMI H, AGHABARARI B, ALIZADEH M, *et al.* High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101540.
- [33] LIU X, ZHANG S X, LUO H, *et al.* Biomass activated carbon supported with high crystallinity and dispersion Fe₃O₄ nanoparticle for preconcentration and effective degradation of methylene blue[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 81: 265-274.
- [34] ZHOU Y M, SHEN J L, BAI Y, *et al.* Enhanced degradation of acid red 73 by using cellulose-based hydrogel coated Fe₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like catalyst[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152:242-249.
- [35] QIN Y F, QIN Z Y, LIU Y N, *et al.* Superparamagnetic iron oxide coated on the surface of cellulose nanospheres for the rapid removal of textile dye under mild condition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 2103-2111.

(上接第 1833 页)

- [8] ZHAO S G (赵声贵), ZHONG H (钟宏), LIU G Y (刘广义). Research progress of alkylguanidine[J]. *Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发)*, 2007, 10(1): 22-25.
- [9] BEILHARZ V C, PARBERY D G, SWART H J. Dodine: A selective agent for certain soil fungi[J]. *Transactions of the British Mycological Society*, 1982, 79(3): 507-511.
- [10] FENG L Y, WU F W, LI J, *et al.* Antifungal activities of polyhexamethylene biguanide and polyhexamethylene guanide against the citrus sour rot pathogen *Geotrichum citri-aurantii* *in vitro* and *in vivo*[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2011, 61(2/3): 160-164.
- [11] KATHIRAVAN M K, SALAKE A B, CHOTHE A S, *et al.* The biology and chemistry of antifungal agents: A review[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012, 20(19): 5678-5698.
- [12] SONG Y B (宋永波), NIU Y L (牛宇岚), ZHENG H Y (郑洪岩), *et al.* Interaction between dodecylbis-guanidinium acetates and bovine serum albumin[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2020, 32(9): 1615-1620.
- [13] WANG M W, LI Y L, WU Z F, *et al.* Synthesis and surface activity of *N*-coco propylene bisguanidine hydrochloride[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4: 10601-10608.
- [14] JURADO E, VICARIA J M, FERNANDEZ-ARTEAGA A, *et al.* Wetting power in aqueous mixtures of alkylpolyglucosides and ethoxylated fatty alcohols[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2010, 13(4): 497-501.
- [15] ZHANG Y J, LI Y L, SONG Y B, *et al.* Synthesis and aggregation behaviors of tail-branched surfactant guerbet-cetyl trimethyl ammonium chloride[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294(2): 271-279.
- [16] WANG G W, DU Z P, ZHANG W, *et al.* Synthesis and surface properties of trisiloxane-modified oligo (ethylene oxide)[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2009, 46(4): 214-217.
- [17] TANG W Y, GENG T, JIANG Y J, *et al.* Properties of didecylidimethylammonium formate and sodium fatty alcohol ether carboxylate mixed systems[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19(2): 399-404.
- [18] WU J Y, GAO H M, SHI D D, *et al.* Cationic gemini surfactants containing both amide and ester groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112248.
- [19] CUI Z G (崔正刚). The synergistic effects and application of anionic/cationic binary surfactant system[J]. *Detergent & Cosmetics (日用化学品科学)*, 1999, 8(4), 23-28.
- [20] LI X G (李学刚), ZHAO G X (赵国玺). Molecular interaction and phase-separation in the aqueous solution of anionic-cationic surfactant mixture[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 1995, 11(5): 450-453.
- [21] LIU H (刘慧), DU Y M (杜子民), WANG X H (王小慧), *et al.* Study on surface activity and antibacterial activity of chitosan and alkyl polyglucoside compound[C]/The 8th National Annual Meeting of Applied Chemistry of Chinese Chemical Society (中国化学会第八届全国应用化学年会), 2003: 57-59.

(上接第 1844 页)

- [26] SHEN J X, BAN Y Y, TAI X M, *et al.* Surface activity, spreading and aggregation behavior of eco-friendly perfluoropolyether amide propyl betaine in aqueous solution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6183-6191.
- [27] WANG L Y (王丽艳), CHENG D Y (程丹阳), DUAN S Y (段松岩), *et al.* Synthesis of quaternary ammonium cationic surfactants containing ester and amide[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2020, 32 (12): 2182-2192.
- [28] GUO N N (郭乃妮), GU Y Z (古元梓). Progress on synthesis of quaternary ammonium cationic gemini surfactants[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2019, 31(8): 1411-1417.
- [29] LIU H F (刘海峰), LI P F (李鹏飞), WANG Z (王臻), *et al.* Study on preparation and properties of a new sugar-based surfactant[J]. *Journal of Southern Yangtze University: Natural Science Edition (江南大学学报: 自然科学版)*, 2003, 2(3): 300-302.
- [30] FAINERMAN V B, MILLER R, AKSENENKO E V, *et al.* Equilibrium adsorption properties of single and mixed surfactant solutions[J]. *Studies in Interface Science*, 2001, 13: 189-285.
- [31] CHEN Z Q (陈宗淇), WANG G X (王光信), XU G Y (徐桂英). *Colloid and interface chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 2016.
- [32] CHANG H, CUI Y, WANG Y, *et al.* Wettability and adsorption of PTFE and Paraffin surfaces by aqueous solutions of biquaternary ammonium salt gemini surfactants with hydroxyl[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 416-424.
- [33] WANG H J (王慧娟). Talking about low foam detergent and its application prospects[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2019, 46 (9): 159.
- [34] JIANG X Y (姜霄云), TIAN X Y (田晓雨), YANG S (杨森), *et al.* Synthesis, performance and application of low foam allyl polyoxyethylene methyl ether modified trisiloxane[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science (农药学报)*, 2021, 23(1): 194-198.
- [35] WANG J T (王金涛), WANG W X (王万绪), WANG F S (王丰收), *et al.* Study on properties of mixed systems based on glucoside quaternary and sodium dodecyl sulfate[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2009, 21(3): 344-348.
- [36] HU D Y (胡大裕), LI G (李高), CHEN Y (陈鹰), *et al.* Study on cytotoxicity of several surfactants[J]. *Chinese Pharmacist (中国药师)*, 2006, 9 (4): 294-296.