



磁性海藻生物炭制备及高效去除水中甲基橙的应用

徐 嘉,冯 文,刘沛豪,戴俊华,马千慧,史载锋,林 强,王向辉

(海南师范大学化学与化工学院,海南省水环境治理与资源化重点实验室,
海口市土壤污染修复与资源化重点实验室,海南海口 571158)

[摘要] 采用原位沉淀法制备磁性海藻生物炭复合材料,考察复合材料对水中偶氮染料甲基橙的吸附/氧化去除效果,利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、 N_2 吸附脱附仪、X射线衍射仪和磁强计等对复合材料进行表征,考察材料投加量、 H_2O_2 投加量、pH 和温度等条件对去除效果的影响。实验结果表明,复合材料孔隙发达,比表面积达到 $388.56\text{ m}^2/\text{g}$,具有超顺磁性,磁化强度为 31.38 emu/g ;复合材料去除甲基橙的最佳条件:材料投加量为 5 mg , H_2O_2 投加量为 $50\text{ }\mu\text{L}$,初始 pH 为 3,温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 。磁性海藻生物炭复合材料去除甲基橙表现出催化降解和吸附的协同作用,甲基橙的去除率可达 99.4% 。制备的磁性海藻生物炭复合材料具有稳定、易磁分离和重复利用性好的优点,有开发成为新型水处理剂的潜力。

[关键词] 生物炭;磁性复合材料;吸附;催化氧化;甲基橙

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0076-07

Preparation of magnetic seaweed biochar and its application for efficient removal of methyl orange from aqueous solutions

XU Jia, FENG Wen, LIU Peihao, DAI Junhua, MA Qianhui, SHI Zaifeng, LIN Qiang, WANG Xianghui

(Key Laboratory of Water Pollution Treatment and Resource Reuse of Hainan Province, Key Laboratory of Soil Pollution Remediation and Resource Reuse of Haikou City, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: Magnetic seaweed biochar composite was prepared by in-situ precipitation method and used to remove the pollutant methyl orange(MO) by adsorption and catalytic oxidation from polluted water. The samples were characterized by scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscope(TEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), nitrogen adsorption isotherms(BET), X-ray powder diffractometer(XRD) and vibrating sample magnetometer(VSM), and the catalytic oxidation of methyl orange by the composite was studied. The results showed that the composite has rough surface, well-developed pore structure, and superparamagnetism, with specific surface area of $388.56\text{ m}^2/\text{g}$, and magnetization of 31.38 emu/g . The best degradation conditions were as follow: the biochar composite dosage of 5 mg , H_2O_2 dosage of $50\text{ }\mu\text{L}$, the initial pH of 3, and the temperature $35\text{ }^\circ\text{C}$. The biochar composite has a synergistic effect between catalytic degradation and adsorption, giving rise to the removal rate of MO of 99.4% . Therefore it has the potential to be developed as a new water treatment chemicals, due to the advantages of stability, easy magnetic separation and good reusability.

Key words: biochar; magnetic composites; adsorption; catalytic oxidation; methyl orange

随着我国工业的迅速发展,环境水体被大面积污染,因此水环境的治理、改善以及合理资源化的利用刻不容缓。生物炭具有原料来源广泛、比表面积大、表面

官能团丰富和吸附性能好的特点,广泛用于环境污染控制领域^[1]。但是生物炭材料具有颗粒小、密度低的特点,不易回收重复利用,基于此很多研究将磁性物质

[基金项目] 海南省自然科学基金项目(221MS035);海南省重点研发计划项目(ZDYF2022XDNY158);海南师范大学研究生创新课题(RC2200001110);教育部创新团队项目(IRT-16R19);海南师范大学大学生创新项目

与生物炭进行复合制备磁性生物炭,磁性生物炭材料不仅能够发挥高效吸附的效果而且在少量 H_2O_2 的参与下可以表现出良好的催化氧化能力,成为一种能够发挥吸附和高效催化氧化协同效果的生物炭复合材料^[2]。孙云飞等^[3]研究了磁性生物炭复合材料对孔雀石绿的吸附能力,证明其具有良好的吸附活性和重复利用性;张依含等^[4]研究了磁性生物炭非均相类Fenton体系处理水中四环素,实验表明双氧水和抗坏血酸可以明显提高四环素的去除效果;许端平等^[5]利用水热合成法制备了磁性生物炭,并研究了其对铅镉离子的去除机理,证明主要与含氧官能团的络合作用和 π 电子的配位作用有关;Zheng ZHANG等^[6]利用一步法制备了 $\beta\text{-FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bc}$ 生物炭复合材料,并用于甲基橙的可见光催化降解。

海藻生物炭^[7]具有制备简单、原料丰富等优点,在表面负载纳米 Fe_3O_4 ,可以制备具有吸附和催化功能的新型复合材料,可以拓宽海藻的利用途径,加快开发海洋资源。本实验采用改性海藻生物炭作载体,将磁性纳米 Fe_3O_4 利用原位沉淀法^[8]负载在改性海藻生物炭的表面上^[9],从而制备出既具有吸附性能,又具有氧化催化性能的生物炭复合材料,选择甲基橙为目标污染物对磁性海藻生物炭进行性能测试。系统分析了 H_2O_2 投加量、pH、温度以及自由基抑制剂等因素对甲基橙去除效果的影响^[10],确定最佳工艺条件,为实际应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:海藻粉,自制,海藻采自海口市桂林洋海滩;KOH、HCl、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30% H_2O_2 、MO、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。

仪器:JSM-7401F型扫描电镜、JEM-F200型透射电镜,日本电子株式会社;FT-IR6700型傅里叶红外光谱,美国赛默飞世尔;Ultima IV X型X射线衍射仪,日本岩崎;SQUID-VSM型磁性测量系统,美国量子公司;ASAP2460型吸附比表面积孔径分布仪,美国麦克默瑞提克;752N型紫外可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;OTF1200X型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;AA7000F/G型原子吸收光谱仪,日本岛津。

1.2 改性海藻生物炭的制备

在100 mL的玻璃烧杯中分别加入海藻粉5.0 g、

氢氧化钾15.0 g、去离子水50 mL,在磁力条件下搅拌2 h,海藻粉均匀浸泡氢氧化钾溶液后,将混合后的物质放入80 °C的烘箱中烘干。将烘干后的样品放置于石英舟中,在管式炉中进行热解,全程用氮气保护,设置升温速率为10 °C/min、热解温度为700 °C、热解时间为270 min,热解结束后将样品洗涤至中性并放入70 °C的真空烘干箱进行烘干,最终得到产物海藻生物炭,记为ABc。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 制备

在配有机械搅拌的500 mL三口烧瓶中加入300 mL超纯水,室温下通氮气30 min。然后将4.490 3 g (16.61 mmol) $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.307 4 g (8.30 mmol) $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入上述三口烧瓶中,搅拌20 min,混合液呈橙红色。在氮气的保护下,按照 $m(\text{ABc}):m(\text{Fe}_3\text{O}_4)=1:1$ (或3:1、2:1)的比例称取ABc并放入混合液中搅拌3 h,再向混合液中加入 $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$,pH调节至10左右,待有黑色沉淀出现后放入60 °C水浴锅中继续老化4 h,再冷却至室温。对产物进行磁分离收集,用去离子水洗涤5次,再用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 洗涤3次,最后放入60 °C真空干燥箱干燥20 h,获得生物炭复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 。

1.4 测试与表征

采用ASAP2460型吸附比表面积孔径分布仪测定样品77 K时的氮气吸附量,计算各样品的比表面积;JSM-7401F型扫描电镜和JEM-F200型透射电镜观测材料的微观表面形貌;FT-IR6700型傅里叶红外光谱进一步对材料进行红外光谱分析;Ultima IV X型射线衍射仪测试材料的晶型结构;SQUID-VSM型磁性测量系统测试催化剂的磁滞回线;752N型紫外可见分光光度计测试甲基橙溶液浓度变化;AA7000F/G型原子吸收光谱仪测定Fe的溶出量。

1.5 甲基橙去除实验

实验在50 mL锥形瓶中进行,先向其中加入100 mg/L的甲基橙溶液25 mL,调节pH,再加入一定质量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料,在恒温条件下震荡120 min,当其达到吸附平衡时,加入一定量30%的 H_2O_2 ,并记录降解所需的时间,在反应过程中定时取样,利用过滤器过滤,测定出甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

表征分析见图1。

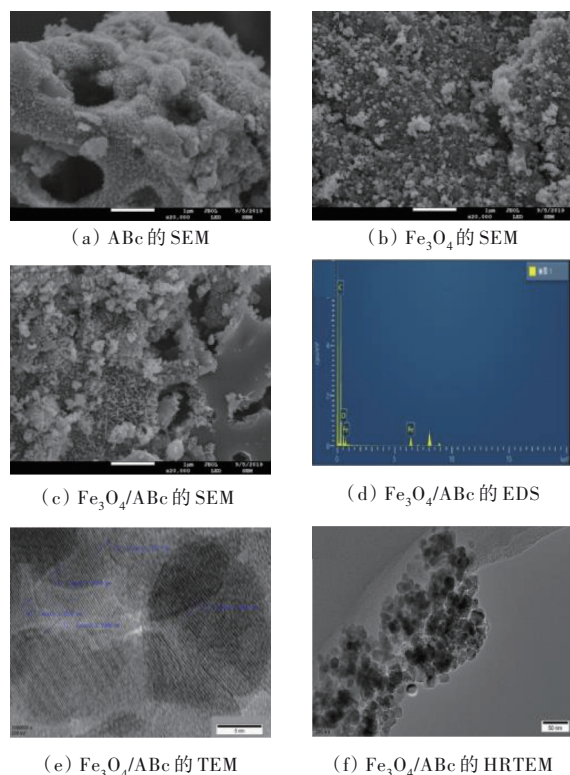


图1 表征分析

Fig. 1 Character analysis

由图1(a)可知,ABc由于层与层之间相互堆积构成了缝隙和类孔的结构;由图1(b)可知, Fe_3O_4 粒径介于10~50 nm;由图1(c)可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料中, Fe_3O_4 粒子附在材料表面上,大小均匀,粒径平均在100 nm以下;由图1(d)可知,复合材料中含有C、O和Fe等元素;由图1(e)、图1(f)可知,有晶格条纹,与 Fe_3O_4 的220晶面、311晶面分别对应,并测得晶格间距分别为0.292 nm和0.249 nm。

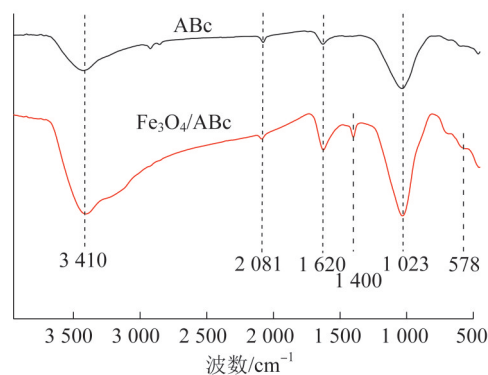
2.2 BET 分析

BET数据表明,ABc表面是存在介孔的,孔隙结构比较发达,平均孔径为1.50 nm,比表面积为340.12 m^2/g ,孔容为0.296 cm^3/g ,负载 Fe_3O_4 形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料后平均孔径为1.55 nm,比表面积达到388.56 m^2/g ,同时孔容变为0.498 cm^3/g ,说明 Fe_3O_4 的引入能够引起粒子相互叠加、堆积,致使孔隙更加发达,比表面积增大。

2.3 FT-IR 分析

利用FT-IR6700型傅里叶红外分析仪对ABc和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料进行分析,其FT-IR见图2。

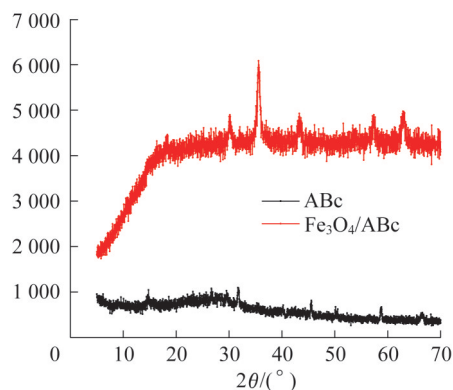
由图2可知,在红外谱图中,ABc和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 出

图2 ABc和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 的FT-IRFig. 2 FT-IR spectra of ABc and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$

现了大致相同的吸收峰。3410、1023 cm^{-1} 处是O—H的伸缩振动峰,2081 cm^{-1} 是 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 的伸缩振动峰,1620 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,为强吸收峰,表明复合材料^[11-12]表面含氧官能团丰富,有利于吸附有机物。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 在578 cm^{-1} 处有吸收峰出现,是 Fe—O—Fe 的弯曲振动峰^[13-14],进一步说明 Fe_3O_4 已成功负载到ABc表面。

2.4 XRD 分析

利用X射线衍射仪对ABc和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料进行分析,结果见图3。

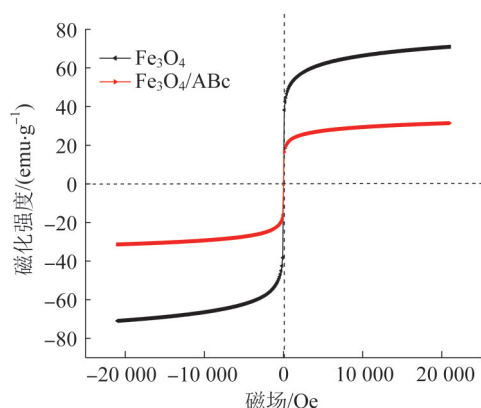
图3 ABc和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料的XRDFig. 3 XRD patterns of ABc and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$

由图3可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 出现了5个衍射峰,在 2θ 分别为30.14°、35.19°、43.18°、57.08°、62.70°处,经对比发现,其与 Fe_3O_4 标准图谱(JCPDS, 75-1610)一致,说明 Fe_3O_4 已成功负载到ABc表面。

2.5 磁性测量系统分析

利用磁性测量系统对ABc和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 复合材料进行分析,结果见图4。

由图4可知,在室温条件下测得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 的磁

图4 ABc和Fe₃O₄/ABc的磁滞回线Fig. 4 Magnetization curves of ABc and Fe₃O₄/ABc composites

滞回线,饱和磁化强度为31.38 emu/g, Fe₃O₄的饱和磁化强度为69.48 emu/g,没有磁滞现象,并发现剩余矫顽力和磁化强度的数值均为0,从而体现出该实验制备的材料具有超顺磁性^[15]。Fe₃O₄/ABc的饱和磁化强度小于Fe₃O₄,但高于一般磁性分离需要的磁化强度16.3 emu/g,因此,添加到处理液中的Fe₃O₄/ABc可以通过外加磁场快速分离。

2.6 不同体系下MO的去除效果

在初始温度为25℃,初始pH为3.0, Fe₃O₄/ABc或Fe₃O₄投加量为5 mg, 50 μL H₂O₂的条件下,不同反应体系对MO的去除效果见图5。

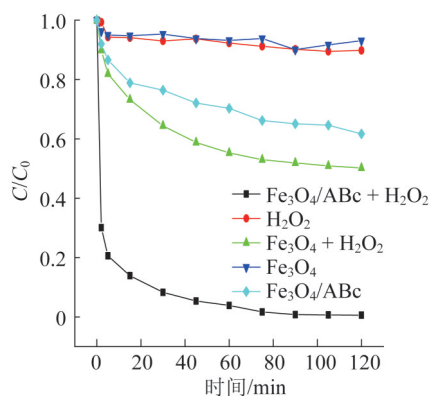


图5 不同体系下MO的去除效果

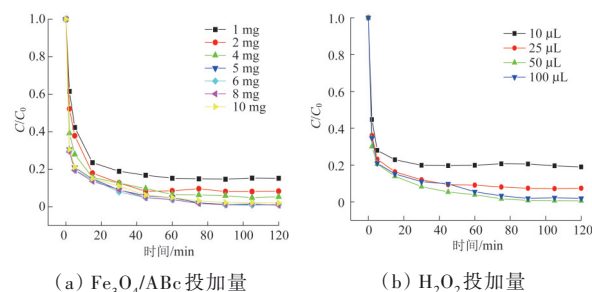
Fig. 5 Effect of different conditions on MO removal

由图5可知,只加入50 μL H₂O₂时,MO的去除率仅为10.2%,MO去除率较低,这是因为反应过程中没有Fe₃O₄/ABc的存在,会导致产生·OH的速率变慢,不能实现MO的快速氧化降解;单独加入5 mg Fe₃O₄时也不能产生·OH氧化降解MO,仅依靠Fe₃O₄的吸附作用去除MO,因此MO去除率非常低,仅为

6.9%;单独加入5 mg Fe₃O₄/ABc时,主要靠复合材料的吸附作用实现MO的去除,Fe₃O₄/ABc具有较丰富的空隙结构,因此对MO的去除率达到38.3%,明显高于单独加入Fe₃O₄。在Fe₃O₄/ABc/H₂O₂体系中,Fe₃O₄/ABc与单纯Fe₃O₄催化降解MO的速率相比大幅提高,前45 min内对MO的去除率就高达94.8%,这是由于Fe₃O₄在ABc表面分布均匀,团聚程度低,活性位点多,可以催化H₂O₂产生更多的·OH氧化降解MO,同时ABc对MO的吸附作用将MO分子富集到Fe₃O₄表面,更容易受到·OH的进攻。因此Fe₃O₄/ABc和H₂O₂体系对MO的高效去除是高效催化氧化和ABc吸附协同作用的结果。

2.7 Fe₃O₄/ABc、H₂O₂投加量对MO降解过程的影响

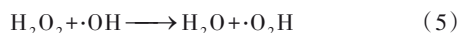
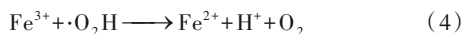
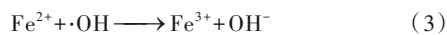
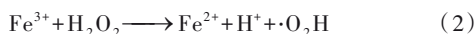
MO是一种常用的阳离子染料模型污染物^[16-17],其也被用于纺织品印染和印染工序中作为酸碱度调节指示剂。本实验采用Fe₃O₄/ABc作为非均相Fenton反应中的催化剂,在初始pH为3,环境温度为25℃的条件下考察Fe₃O₄/ABc(固定H₂O₂投加量为50 μL)、H₂O₂投加量(固定Fe₃O₄/ABc投加量为5 mg)对MO氧化降解过程的影响,结果见图6。

图6 Fe₃O₄/ABc、H₂O₂投加量对MO氧化降解过程的影响Fig. 6 Effect of Fe₃O₄/ABc and H₂O₂ dosage on oxidation and degradation of MO

由图6(a)可知,MO的去除率随着Fe₃O₄/ABc投加量的增加而增加,Fe₃O₄/ABc投加量为1 mg时,MO的去除率为84.9%,当Fe₃O₄/ABc投加量达到5 mg时MO的去除率可达到99.4%,Fe₃O₄/ABc投加量超过5 mg后去除率不再发生变化,去除效果反而略有下降,当Fe₃O₄/ABc投加量达到10 mg时,MO的去除率为98.1%,后续反应选取Fe₃O₄/ABc投加量为5 mg;由图6(b)可知,MO的去除率随着H₂O₂投加量的增加而增加;当H₂O₂投加量为10 μL时,MO去除率为81.0%;当H₂O₂投加量达到50 μL,MO的去除率能达到99.4%;继续增加H₂O₂投加量到100 μL,MO的去

除率为98.6%,略有下降。

催化剂与 H_2O_2 发生Fenton反应的作用机理^[18]:



当反应中 H_2O_2 投加量较少时,释放出的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 作用产生 $\cdot\text{OH}$, Fe^{3+} 与 H_2O_2 作用产生 Fe^{2+} 促进反应的正向进行, $\cdot\text{OH}$ 主要参与MO分子的氧化反应;当 H_2O_2 投加量逐渐增加,产生的 $\cdot\text{OH}$ 增多,会提高催化效率,从而提高MO的去除速率和去除效果^[19],部分氧自由基会与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 作用,减缓反应的正向进行;但当 H_2O_2 投加量超过临界值时,如式(5)所示,过多的 $\cdot\text{OH}$ 会和 H_2O_2 作用,促使 $\cdot\text{OH}$ 转化或 $\cdot\text{O}_2\text{H}$,其氧化性能低于 $\cdot\text{OH}$,不利于MO的氧化降解去除。

2.8 初始pH对MO降解过程的影响

在环境温度为25℃, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 投加量为5 mg, H_2O_2 投加量为50 μL 的条件下,考察溶液初始pH对MO去除效率的影响,结果见图7。

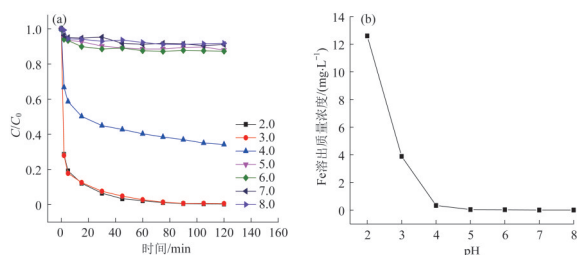


图7 溶液初始pH对MO降解过程的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on MO degradation

由图7(a)可知,溶液的pH对MO的降解存在着较大程度的影响,MO的去除率随pH的减小而升高,pH分别为2、3时达到最大值;pH介于5~8时,MO的去除率明显降低;由图7(b)可知,当pH介于5~8时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 表面的 Fe_3O_4 形成了水合铁以及水合亚铁配合物, Fe^{2+} 不能被有效解离,进而抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,造成Fenton系统氧化降解能力明显减弱^[20];pH分别为4、3、2时,Fe溶出质量浓度分别为0.34、3.89、12.6 mg/L。由图7还可知,Fe溶出质量浓度随着pH的降低而增大,MO的去除率也随之提高;当溶液pH为3时,Fenton系统中产生的 Fe^{2+} 达到

临界值^[21],产生的 $\cdot\text{OH}$ 充分与MO分子发生氧化反应;当pH为2时,由于Fe的溶出质量浓度超过临界值,过剩的 $\cdot\text{OH}$ 与 H_2O_2 发生自由基猝灭反应,导致MO的去除率没有明显变化。综合考虑环境影响、经济性和实验结果,确定实验中最佳pH为3。

2.9 温度对MO降解过程的影响

在溶液初始pH为3, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 投加量为2 mg, H_2O_2 投加量为50 μL 的条件下,考察温度对MO去除效果的影响,结果见图8。

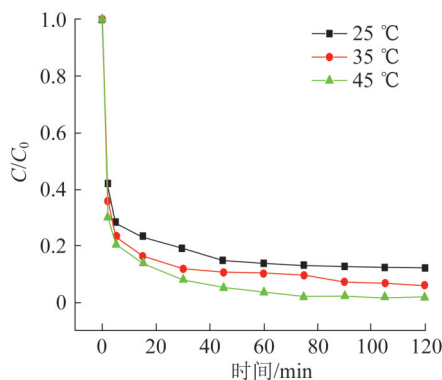


图8 温度对MO去除效果的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on MO removal efficiency

由图8可知,温度分别为25、35、45℃时,MO的去除率分别为87.7%、93.9%、98.1%,证明温度升高有利于对MO的去除,温度升高有利于Fe的溶出和提高反应速率,这是因为在较高温度下,MO到催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 表面的迁移速率、Fe的溶出速率和Fenton系统产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率都有提高。但是过高的温度使得 H_2O_2 的分解速率加快,而且需要外加设施或设备提供能源维持反应温度,造成大量能量消耗,因此综合经济效益分析,反应在室温下进行,如果能够结合生产工艺提高热能,选择35℃的处理温度最佳。

2.10 抑制剂对MO降解的影响

利用Fenton反应降解MO^[22-23],依靠的是系统产生的强氧化自由基 $\cdot\text{OH}$,因此反应系统中的自由基清除剂对MO的降解过程会有非常直接的影响。实验在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 投加量为5 mg, H_2O_2 投加量为50 μL ,溶液初始pH为3,温度为25℃的条件下采用叔丁醇作为自由基清除剂,考察叔丁醇的投加量对MO去除效果的影响,结果见图9。

由图9可知,MO的去除率与叔丁基投加量之间存在着一定关系,只加入10 μL 叔丁醇时,MO的去

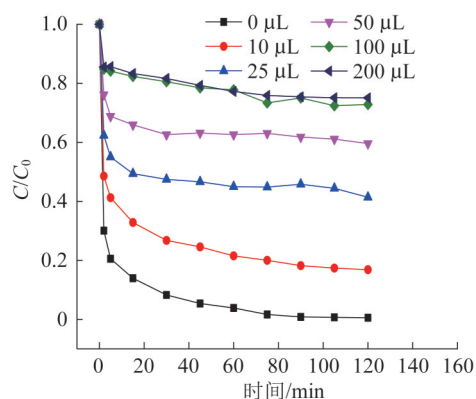


图9 叔丁醇抑制剂投加量对MO去除效果的影响

Fig. 9 Effect of tert butyl alcohol inhibitor on MO removal

除率会发生下降,从99.6%降至83.2%;当叔丁醇投加量达到100 μL 时,MO的去除率较低,仅为27.2%,继续提高叔丁醇投加量至200 μL 时,MO的去除率不再发生明显变化,由实验数据可知当叔丁醇投加量超过100 μL 时,完全抑制了Fenton系统,致使氧化降解完全停止,MO的去除主要依靠 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 对MO的吸附作用完成。证明了该氧化体系的活性成分是 $\cdot\text{OH}$ 。

2.11 催化剂的再生性能

在溶液初始pH为3、环境温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 投加量为5 mg、 H_2O_2 投加量为50 μL 的条件下,测试材料的重复使用性能。实验结束后磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$,去离子水微波水洗1 h,重复使用4次,结果表明,催化剂在使用5次后,MO的去除率呈现下降趋势,且MO的去除率分别为99.6%、98.5%、95.3%、92.1%、87.4%,均高于85%,说明其具有良好的重复使用性能。MO的去除效果下降可能有两方面原因:一方面是因为少部分 Fe_3O_4 在降解过程中存在一定程度的损失,Fe的溶出质量浓度随着催化剂使用次数的增加而降低,从3.89 mg/L降至2.67 mg/L,活性位点减少,从而使催化效率下降;另一方面由于部分MO分子牢固吸附在材料表面,经活化未能有效去除,占据了吸附的活性位点。综合分析, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 催化剂的结构比较稳定^[24],是一种稳定、易磁分离和再生性能高的催化剂。

3 结论

(1)ABc表面呈现出纳米蜂窝状结构,采用原位沉淀法将 Fe_3O_4 负载到ABc表面,制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$,材料表面 Fe_3O_4 分布均匀,没有明显的团聚,比表面积从原来的340.12 m^2/g 增加到388.56 m^2/g ,说明纳米

Fe_3O_4 粒子负载到ABc表面后,使材料表面结构更加丰富。同时材料表面含氧功能团丰富,具有超顺磁性,饱和磁化强度为31.38 emu/g,说明该材料具有良好的吸附和磁分离性能^[25]。

(2)通过考察不同条件对MO去除效果的影响,得出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 催化降解MO的最佳条件:在25 mL,100 mg/L的MO模拟废水中, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 投加量为5 mg, H_2O_2 投加量为50 μL ,初始pH为3,温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 和 H_2O_2 形成Fenton系统,在去除MO的过程中发挥了自由基氧化降解和吸附的协同作用,MO的去除率明显高于单独使用 Fe_3O_4 或者ABc,60 min内基本完成了MO的去除。

(3)自由基抑制剂的存在对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 系统去除MO的效果有明显的影响,当加入的叔丁醇抑制剂达到100 μL 或更多时,完全抑制了氧化反应,此时系统对MO的去除主要依靠吸附作用。证明了该氧化体系的活性成分是 $\cdot\text{OH}$ 。

(4)25 $^{\circ}\text{C}$ 时,采用磁分离使用后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 材料,蒸馏水微波洗涤活化后重复使用5次,MO的去除率为87.4%,同时Fe溶出质量浓度为2.67 mg/L。证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ABc}$ 是一种具有磁分离效果、重复使用性能高的复合材料。

参考文献

- [1] DAI Lichun, LU Qian, ZHOU Haiqin, et al. Tuning oxygenated functional groups on biochar for water pollution control: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126547.
- [2] 蒲生彦,贺玲玲,刘世宾.生物炭复合材料在废水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2019,39(9):1-7.
PU Shengyan, HE Lingling, LIU Shibin. Review on the preparation of biochar composites and its applications in wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(9): 1-7.
- [3] 孙运飞,李文文,汪燕南,等.磁性生物炭的制备及其吸附性能的研究[J].工业水处理,2016,36(3):54-58.
SUN Yunfei, LI Wenwen, WANG Yannan, et al. Study on the preparation of magnetic biochar and its adsorbing capacity[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(3): 54-58.
- [4] 张依含,史静,杜琼,等.磁性生物炭非均相类Fenton体系去除水中四环素[J].工业水处理,2020,40(2):32-35.
ZHANG Yihan, SHI Jing, DU Qiong, et al. Tetracycline removal in the magnetic biochar heterogeneous Fenton-like system[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(2): 32-35.
- [5] 许端平,姜紫薇,张朕.磁性生物炭对铅镉离子的吸附动力学[J].应用化工,2021,50(8):2108-2112.
XU Duanping, JIANG Ziwei, ZHANG Zhen. Adsorption kinetics of

- lead and cadmium ions on magnetic biochar[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(8): 2108-2112.
- [6] ZHANG Zheng, WANG Guanghua, LI Wenbing, et al. Photocatalytic activity of magnetic nano- β -FeOOH/Fe₃O₄/biochar composites for the enhanced degradation of methyl orange under visible light[J]. Nanomaterials(Basel, Switzerland), 2021, 11(2): 526.
- [7] WU Yarui, CHENG Hu, PAN Deng, et al. Potassium hydroxide-modified algae-based biochar for the removal of sulfamethoxazole: Sorption performance and mechanisms[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 293: 112912.
- [8] ZHOU Ruyi, YU Junxia, LI Hongxia, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by ferrihydrite/bagasse composite prepared through in situ precipitation method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603: 125144.
- [9] 王向辉, 杨雪, 王闯, 等. 改性椰壳生物炭对甲基橙的吸附效果与机制[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(27): 11371-11377.
- WANG Xianghui, YANG Xue, WANG Chuang, et al. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions with modified coconut shell biochar[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(27): 11371-11377.
- [10] DARWISH A A A, RASHAD M, AL-AOH H A. Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies[J]. Dyes and Pigments, 2019, 160: 563-571.
- [11] GHANIM B, O'DWYER T F, LEAHY J J, et al. Application of KOH modified seaweed hydrochar as a biosorbent of vanadium from aqueous solution: Characterisations, mechanisms and regeneration capacity[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104176.
- [12] NOVAIS S V, ZENERO M D O, BARRETO M S C, et al. Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 825-835.
- [13] QIU Yewen, XU Xiaoyun, XU Zibo, et al. Contribution of different iron species in the iron-biochar composites to sorption and degradation of two dyes with varying properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124471.
- [14] XU Shuang, LI Jihui, YIN Zhibing, et al. A highly efficient strategy for enhancing the adsorptive and magnetic capabilities of biochar using Fenton oxidation[J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123797.
- [15] 李雪爱. Fe₃O₄基磁性材料的制备及其复合薄膜电磁性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- LI Xueai. Preparation of magnetic materials based on Fe₃O₄ and its composites film electromagnetic properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [16] 王向辉, 杨雪, 王闯, 等. 改性椰壳生物炭对甲基橙的吸附效果与机制[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(27): 11371-11377.
- WANG Xianghui, YANG Xue, WANG Chuang, et al. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions with modified coconut shell biochar[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(27): 11371-11377.
- [17] 王向辉, 胡可昕, 宫旖柔, 等. Fe₃O₄@SBc 复合材料对甲基橙的吸附去除效果[J]. 工业水处理, 2020, 40(12): 74-78.
- WANG Xianghui, HU Kexin, GONG Yirou, et al. Adsorption properties of Fe₃O₄/SBc composite for methyl orange[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(12): 74-78.
- [18] ZHANG Xiaoliang, HE Manli, LIU Jiahui, et al. Fe₃O₄@C nanoparticles as high-performance Fenton-like catalyst for dye decoloration[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(27): 3406-3412.
- [19] HUSSAINS, KAMRANM, KHANSA, et al. Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 168: 383-394.
- [20] GIWA A R A, BELLOIA, OLABINTAN A B, et al. Kinetic and thermodynamic studies of Fenton oxidative decolorization of methylene blue[J]. Heliyon, 2020, 6(8): e04454.
- [21] 闫云涛. 铁基芬顿氧化降解污水特性及放热规律研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- YAN Yuntao. Study on Fe-based Fenton oxidative degradation characteristics and heat release law of waster[D]. Ji'nan: Shandong University, 2020.
- [22] 阿旺次仁, 李红娜, 唐哲仁, 等. 以一种黏土矿物材料为非均相类芬顿催化剂对甲基橙的降解[J]. 环境科学研究, 2017, 30(11): 1769-1776.
- AWANG Ciren, LI Hongna, TANG Zheren, et al. Clay mineral material as catalyst in Fenton-like reactions for degradation of methyl orange[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(11): 1769-1776.
- [23] 齐超元. 基于四氧化三铁负载钨纳米催化剂同步去除腐殖酸与Cr(VI)的新型电-Fenton技术研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- QI Chaoyuan. A new type of electric-Fenton technology research based on load ferroferric oxide nano palladium catalyst synchronous removal of humic acid and Cr(VI)[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [24] SHANG Hua, WANG Qian, OK Y S, et al. Magnetic biochar production alters the molecular characteristics and biological response of pyrolysis volatile-derived water-soluble organic matter[J]. Science of the Total Environment, 2021, 778: 146142.
- [25] 赵伟高. 磁性多壁碳纳米管的制备及其吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- ZHANG Weigao. Study on the adsorption properties of magnetic multi-walled carbon nanotubes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [作者简介] 徐嘉(1998—), 硕士在读。电话: 18814668423, E-mail: 513437945@qq.com。通讯作者: 王向辉, 副教授。E-mail: god820403@163.com。
- [收稿日期] 2022-11-13(修改稿)