

NiFe₂O₄ 复合硅藻土活化 PMS 降解甲基橙的研究

晏江广¹, 严群^{2*}, 温俊宇², 马梦霞², 苏晓洁²

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:通过溶胶-凝胶法制备了 NiFe₂O₄/硅藻土复合型催化剂(NFD),以甲基橙(MO)为目标污染物,研究 NFD 活化过硫酸盐(PMS)降解 MO 的机制,探究了 NFD 解决 NiFe₂O₄ 金属团聚与金属溶出问题。通过 SEM、XRD、FT-IR、XPS 表征了 NFD 的结构与性能。探究了不同催化体系、NFD 质量浓度、PMS 质量浓度、pH、阴离子种类对 NFD+PMS 体系的影响。结果表明,硅藻土表面负载的颗粒为 NiFe₂O₄ 且均匀分散,减少了 NiFe₂O₄ 团聚问题,且反应体系中 Fe²⁺/Fe³⁺、Ni²⁺/Ni³⁺ 价态的循环转化参与了 PMS 的活化;NFD+PMS 体系在 NFD 质量浓度为 0.10 g/L、PMS 质量浓度为 0.25 g/L、MO 质量浓度为 30 mg/L、pH 为 7、反应温度为 30℃、反应时间为 60 min 的条件下,对 MO 的降解率为 98.76%;NFD+PMS 体系的 pH 适用范围为 5~9,受无机阴离子影响小,且体系会产生·OH、SO₄⁻·、¹O₂、O₂ 4 种活性物质;反应后金属溶出大幅减少。

关键词:高级氧化;NiFe₂O₄;过一硫酸盐;甲基橙;复合材料

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0153-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.028

NiFe₂O₄ compounded diatomite activated PMS for degradation of methyl orange

YAN Jiang-guang¹, YAN Qun^{2*}, WEN Jun-yu², MA Meng-xia², SU Xiao-jie²

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,

Ganzhou 341000, China; 2.School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: NiFe₂O₄/diatomite composite catalyst (NFD) is prepared via Sol-gel method. Taking methyl orange as the target pollutant, the mechanism for NFD activated peroxymonosulfate (PMS) in degrading methyl orange is studied, and it is explored to solve the problems of NiFe₂O₄ agglomeration and dissolution in NFD. The structure and performance of NFD are characterized by means of SEM, XRD, FTIR, and XPS. The influences of different catalytic systems, NFD mass concentration, PMS mass concentration, pH, and anion species on NFD+PMS system are explored. Results show that the particles loaded on diatomite surface are NiFe₂O₄ that disperses evenly, which reduces NiFe₂O₄ agglomeration problem. Moreover, the cyclic transformation of Fe²⁺/Fe³⁺, and Ni²⁺/Ni³⁺ valence states in the reaction system involve in the activation of PMS. The degradation rate of methyl orange can reach 98.76% in NFD+PMS system when the mass concentrations of NFD, PMS and methyl orange are 0.10 g·L⁻¹, 0.25 g·L⁻¹, and 30 mg·L⁻¹, respectively, pH=7, reaction temperature is 30℃, and the reaction time is 60 min. The application scope of pH of NFD+PMS system is 5~9. The system is less affected by inorganic anions, and the system will generate 4 active substances including OH, SO₄⁻·, ¹O₂, and O₂. Metal dissolution declines greatly after the reaction.

Key words: advanced oxidation; NiFe₂O₄; peroxymonosulfate; methyl orange; composite material

偶氮染料作为一种人工合成的有机染料,含有一种芳香族结构,通过一般的处理方式难以被降解,且染料进入环境后,对植物有着不可逆转的影响,并且对人体产生致癌、致畸和致突变等作用^[1]。而基于过硫酸盐的高级氧化技术(APOs)是一种去除难降解偶氮染料的新兴技术^[2],APOs可通过产生强氧化性活性物种将芳香族结构矿化,使芳香族结构分解为小分子中间体如 CO₂、H₂O 等。在众多活

化过硫酸盐的方法中,使用过渡金属活化过一硫酸盐(PMS)是研究热点之一。过渡金属中尖晶石型铁氧体(MFe₂O₄,其中 M=Mn、Cu、Ni、Co、Zn 等)具有高效的催化性能和易回收性等特点^[3-4],但本身具有一定磁性,导致催化剂颗粒容易团聚,抑制了其催化活性,此外金属溶出会导致二次污染使其应用受到了限制。为解决上述问题,研究人员将尖晶石型铁氧体与分散性载体相结合并进行了相关的研

收稿日期:2024-03-04;修回日期:2024-09-30

基金项目:2022年度江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2200823)

作者简介:晏江广(1999-),男,硕士生,研究方向为水污染控制高级氧化技术,203779624@qq.com;严群(1973-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为水污染控制理论与资源化,通讯联系人,1068630@qq.com。

究。而硅藻土(DIA)是一种易获得且资源丰富的分散性载体,其表面具有大量孔洞结构,且具有比表面积高、无毒等特点^[5],这些特点使得硅藻土作为载体具有天然的优势^[6]。以硅藻土作为载体,与铁氧体相结合有望缓解金属团聚及溶出问题并强化催化剂活性^[7]。

笔者采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备 NiFe_2O_4 ,以硅藻土为载体制备 NiFe_2O_4 /硅藻土复合型催化剂(NFD),采用一系列表征技术对不同材料进行表征,探究 NFD 活化过一硫酸盐(PMS)降解甲基橙(MO)的效果,并探究在不同影响因素下,NFD+PMS 体系降解 MO 的性能,并分析其反应机制,研究硅藻土载体缓解金属团聚及溶出问题,以期提高资源利用及减少二次污染。

1 材料与实验方法

1.1 实验试剂

一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、甲醇(CH_4O)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、碳酸氢钾(KHCO_3)、硝酸钾(KNO_3)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、氯化钾(KCl),西陇科学生产;六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、过硫酸氢钾($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、L-组氨酸($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、甲基橙(MO),麦克林公司生产;试验用水为去离子水。

1.2 材料制备

称取硅藻土(DIA)0.728 g 分散于 40 mL 去离子水中,加入 2.908 g(0.01 mol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 8.080 g(0.02 mol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [$n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 1 : 2$] 并搅拌 0.5 h,标记溶液为 a;取 6.304 2 g $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水标记为 b,将 b 缓慢滴加到 a 中,保持温度 40℃ 下继续搅拌 0.5 h,加入浓氨水调节 pH 至 5,随后升温至 100℃ 蒸发水分形成湿凝胶;将所得湿凝胶在烘箱中烘干 12 h 并在马弗炉中 700℃ 下煅烧 3 h,将所得材料碾磨并用乙醇与去离子水交替洗涤 3 遍,烘干得到 NiFe_2O_4 /DIA(NFD)。纯 NiFe_2O_4 的制备与 NiFe_2O_4 /DIA(NFD) 方法相同,制备过程不添加硅藻土。

1.3 实验方法

精准配置 30 mg/L 的 MO 溶液,取 100 mL MO 溶液于 200 mL 烧杯内,并称量一定量催化剂加入烧杯中,置于恒温振荡器中开始震荡 0.5 h,随后取初始样 2 mL 并加入 2 mL 猝灭剂,加入 PMS 开始反应,10 min 取 2 mL 样并立即向样品加入 2 mL 猝灭

剂,随后在 465 nm 处测定样品对应的吸光度并带入甲基橙标准曲线方程,如图 1 所示,得到 MO 质量浓度并按式(1)计算 MO 降解率:

$$\text{MO 降解率} = 1 - C_t/C_0 \quad (1)$$

式中: C_0 为初始样品中甲基橙的质量浓度,mg/L; C_t 为反应 t 时刻样品中 MO 的质量浓度,mg/L。

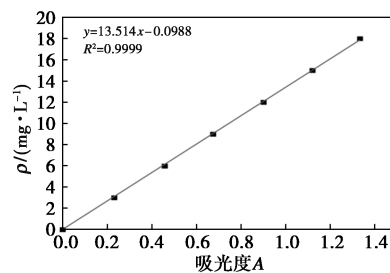


图 1 MO 标准曲线

催化剂通过抽滤进行回收,洗涤数次并在烘箱内 80℃ 条件下烘干,并进行 3 次循环利用实验。

1.4 表征方法

通过 SEM、XRD、FT-IR 表征硅藻土、 NiFe_2O_4 、NFD 的微观形态和理化性能;利用 XPS 表征 NFD 使用前后的元素价态及元素含量变化;利用 ICP-MS 测定反应后溶液中的金属离子浓度。

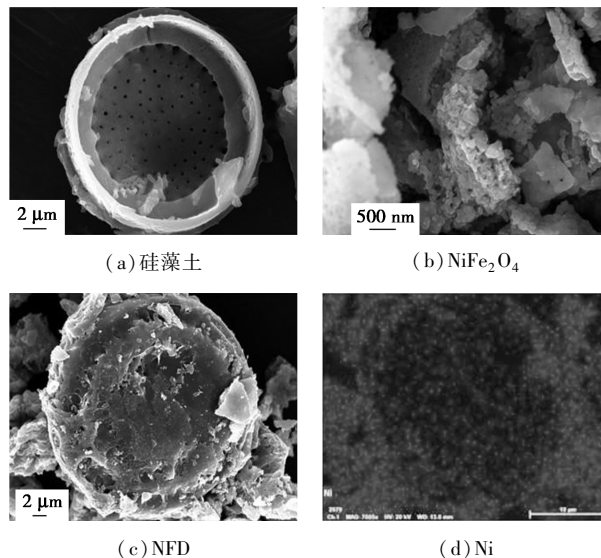
2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

2.1.1 SEM-EDS 分析

通过 SEM 观察硅藻土、 NiFe_2O_4 、NFD 的形貌,结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知,硅藻土整体成圆盘结构,其表面具有丰富的孔隙结构,有助于 NiFe_2O_4 的负载;由图 2(b)可知, NiFe_2O_4 由于自身所具有的磁性,使



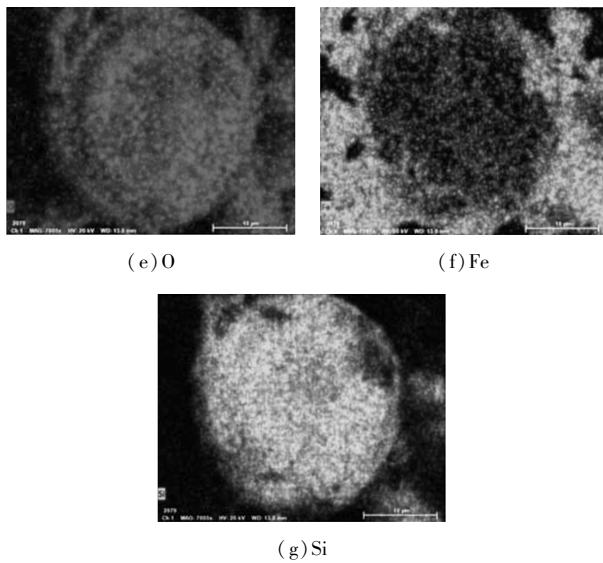


图2 硅藻土、 NiFe_2O_4 、NFD 的 SEM 图及 Ni、O、Fe、Si 元素映射图

NiFe_2O_4 颗粒发生了严重的团聚现象;由图 2(e) 可知, NiFe_2O_4 均匀地负载在硅藻土的表面,负载后的硅藻土依旧呈圆盘结构,对 NiFe_2O_4 起到一定的支撑作用,且提高了 NiFe_2O_4 颗粒的分散性。从图 2(e)~图 2(g) 中可以看出,NFD 材料含有 Ni、O、Fe、Si 等元素,证明了硅藻土表面与孔隙内负载着 NiFe_2O_4 颗粒且分散均匀。

2.1.2 XRD 分析

为验证 NFD 负载的颗粒为 NiFe_2O_4 ,对硅藻土、 NiFe_2O_4 、NFD 进行了 XRD 测试,结果如图 3 所示,其中扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $10\sim 90^{\circ}$ 。

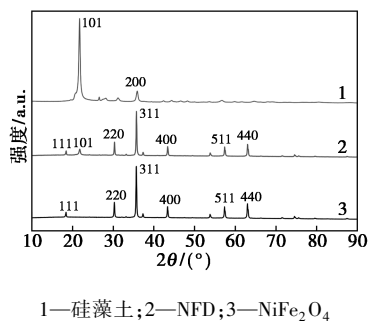


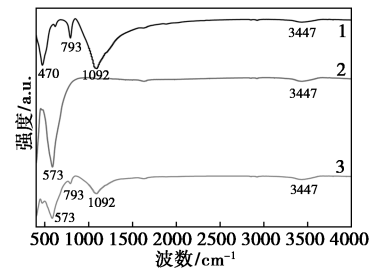
图3 不同材料的 XRD 图

由图 3 可知,硅藻土在 2θ 为 21.78° 和 36.08° 处出现了属于 SiO_2 的 (101)、(200) 晶面衍射峰^[8-9];纯 NiFe_2O_4 在 2θ 为 18.40 、 30.28 、 35.68 、 43.36 、 57.36° 和 63.00° 出现衍射峰,分别对应 NiFe_2O_4 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面^[10-11]。NFD 的谱图出现了硅藻土和 NiFe_2O_4 的主要衍射峰,而硅藻土的 (101) 晶面衍射

峰强度较弱,这是因为负载后材料中硅藻土的含量较少。XRD 分析结果表明,该方法制备的 NiFe_2O_4 晶体纯度较高且 NFD 材料表面晶体为 NiFe_2O_4 。

2.1.3 FT-IR 分析

对硅藻土、 NiFe_2O_4 、NFD 三种材料进行 FT-IR 分析,结果如图 4 所示。



1—硅藻土;2—NFD;3— NiFe_2O_4

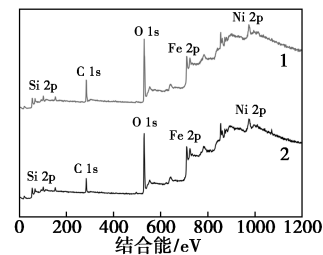
图4 不同材料的 FT-IR 图

由图 4 可知,在 573 cm^{-1} 处 NiFe_2O_4 与 NFD 均出现了特征峰,来自于 NiFe_2O_4 中的 Fe—O 键^[12];而硅藻土谱图中, 793 、 1092 cm^{-1} 处的特征峰归于 Si—O—Si 的伸缩振动, 470 cm^{-1} 处特征峰为 Si—O 键的弯曲振动峰。在 3447 cm^{-1} 处的吸收峰为材料在空气中吸附的水分子^[13]。FT-IR 分析结果表明,NFD 具备硅藻土与 NiFe_2O_4 的特征吸收峰,进一步证明 NiFe_2O_4 成功负载在硅藻土表面。

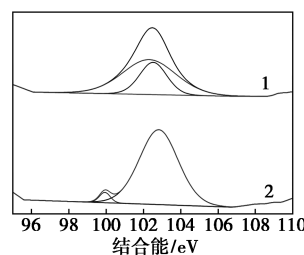
2.1.4 XPS 分析

为探究 NFD 反应前后的元素组成与价态变化,对其进行了 XPS 表征分析,结果如图 5 所示。

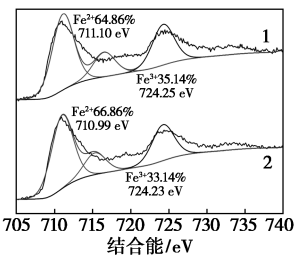
由图 5(a) 可知,NFD 在反应前的主要特征峰为 Si 2p、C 1s、O 1s、Fe 2p、Ni 2p 的反应峰,结合能分别为 103 、 284 、 529 、 711 、 854 eV ,反应后在相对应结合



(a) 总谱图



(b) Si 2p



(c) Fe 2p

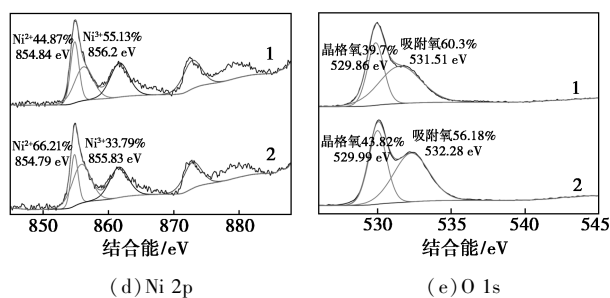
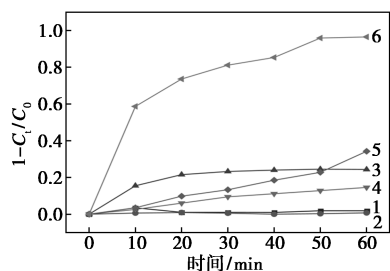


图 5 NFD 的 XPS 谱图

能处依旧出现相对应的元素反应峰,说明材料反应前后的元素组成没有变化,证明 NFD 的稳定性强。由图 5(c) 可知,在结合能 711、724 eV 处的反应峰分别对应着 Fe²⁺ 和 Fe³⁺,反应前 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的质量分数分别为 64.86%、35.14%,反应后 Fe²⁺ 质量分数有所上升,为 66.86%,Fe³⁺ 质量分数下降至 33.14%。由图 5(d) 可知,反应前 Ni²⁺ 的质量分数为 44.87%,Ni³⁺ 的质量分数为 55.13%,反应后 Ni²⁺ 的质量分数上升至 66.21%,Ni³⁺ 的质量分数下降至 33.79%。而由图 5(e) 可知,晶格氧在结合能 529 eV 处的质量分数为 39.7%,吸附氧在 531 eV 处的质量分数为 60.3%,反应后晶格氧的质量分数上升至 43.82%,吸附氧的质量分数下降至 56.18%。由 XPS 结果可知,NFD 的稳定性强,主要的金属价态为 Fe²⁺ 和 Ni²⁺,且 NFD 在反应过程中存在着 Fe²⁺/Fe³⁺、Ni²⁺/Ni³⁺ 的价态转化。

2.2 不同体系对 MO 的降解效果

按照 1.3 节实验方法,在 MO 质量浓度 30 mg/L、催化剂质量浓度为 0.10 g/L、过一硫酸盐质量浓度 0.20 g/L、初始 pH 未调节、反应温度为 30℃ 的条件下,探究了硅藻土 (DIA)、PMS、NiFe₂O₄、硅藻土 + PMS、NiFe₂O₄ + PMS、NFD + PMS 6 种体系对 MO 的降解效果,结果如图 6 所示。同时,对不同体系进行了准一级动力学拟合,如表 1 所示。



1—DIA; 2—NF; 3—PMS; 4—DIA+PMS; 5—NiFe₂O₄+PMS; 6—NFD+PMS

图 6 不同体系对 MO 降解的影响

表 1 不同体系降解 MO 的准一级动力学拟合

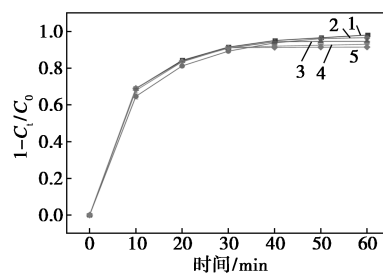
体系	准一级动力学方程	K_{obs}/min^{-1}	R^2
DIA+PMS	$-\ln(C_t/C_0) = 0.0027x + 0.0052$	0.0027	0.9789
NiFe ₂ O ₄ +PMS	$-\ln(C_t/C_0) = 0.0082x + 0.0600$	0.0082	0.9268
NFD+PMS	$-\ln(C_t/C_0) = 0.0544x + 0.1302$	0.0544	0.9511

由图 6 可知,DIA、NF 体系对 MO 的降解极低,在 60 min 时接近 0%;而 PMS、DIA+PMS、NiFe₂O₄+PMS、NFD+PMS 等不同体系在 60 min 对 MO 的降解率分别为 24.34%、14.55%、34.07%、96.47%,MO 的降解效果有所提升,其中 NFD+PMS 体系对 MO 的降解效果最高,与 NiFe₂O₄+PMS 体系相比提高了 54.40%,结果表明,将 NiFe₂O₄ 负载在硅藻土上能提高 NiFe₂O₄ 的催化能力。

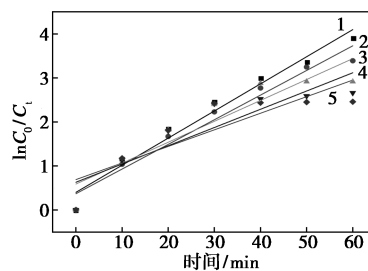
由表 1 可知,3 种体系的 K_{obs} 分别为 0.0027、0.0082、0.0544 min⁻¹。结果表明,NFD+PMS 体系的活化能力强于 DIA+PMS、NiFe₂O₄+PMS 体系,原因是硅藻土所具有的高比表面积和孔洞结构有助于固定 NiFe₂O₄ 并提高 NiFe₂O₄ 的分散性,增加了 NiFe₂O₄ 的活性位点。因此,NFD 比 NiFe₂O₄、硅藻土能更有效地活化 PMS 降解 MO。

2.3 NFD 质量浓度对 NFD+PMS 体系降解 MO 的影响

NFD 的质量浓度是直接影响 NFD+PMS 体系对 MO 降解率的影响因素,因此考察了不同 NFD 质量浓度下 MO 的降解效果,并拟合了准一级动力学,结果如图 7 所示。



(a) NFD 质量浓度对降解 MO 的影响



(b) 准一级动力学拟合曲线

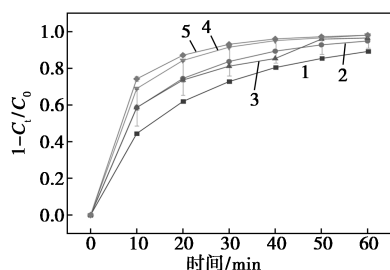
1—0.10 g/L; 2—0.15 g/L; 3—0.20 g/L; 4—0.15 g/L; 5—0.30 g/L

图 7 NFD 质量浓度对降解 MO 的影响及准一级动力学拟合曲线

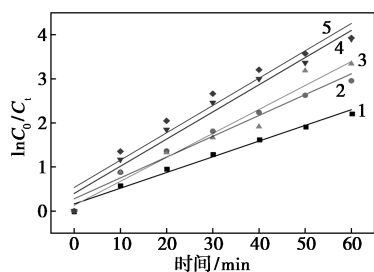
由图 7(a)可知,随着 NFD 质量浓度从 0.1 g/L 增加至 0.30 g/L 时,降解率分别为 97.98%、96.62%、94.59%、93.00%、91.45%。由图 7(b)可知, K_{obs} 从 0.070 9 min⁻¹下降至 0.070 5 min⁻¹,这是因为 NFD 质量浓度的增加使得 NFD 因其所具有磁性而团聚,从而使得一些活性位点不能有效地接触 PMS,最终使得降解率有所下降,因此选择 NFD 质量浓度 0.10 g/L 进行后续实验。

2.4 PMS 质量浓度对 NFD+PMS 体系降解 MO 的影响

PMS 作为自由基的主要来源,对反应体系有着重要的作用。因此,在 NFD 质量浓度为 0.10 g/L、MO 质量浓度为 30 g/L 条件下,探究了 PMS 质量浓度对反应体系的影响,结果如图 8 所示。



(a) PMS 投加量对降解 MO 的影响



(b) 准一级动力学拟合

1—0.10 g/L; 2—0.15 g/L; 3—0.20 g/L; 4—0.15 g/L;
5—0.30 g/L

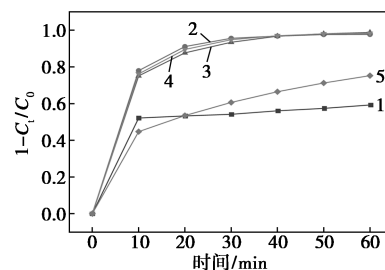
图 8 PMS 投加量对降解 MO 影响及准一级动力学拟合曲线

从图 8(a)中可以看出,随着 PMS 质量浓度从 0.10 g/L 升至 0.30 g/L,其降解率分别为 89.11%、94.79%、95.50%、97.99%、98.02%, K_{obs} 从 0.039 4 min⁻¹提高至 0.074 4 min⁻¹。结果表明,随着 PMS 质量浓度的不断提高,MO 的降解率及降解速率随之提高,但 PMS 增加至 0.30 g/L 时,相比于 0.25 g/L 降解率仅提高了 0.03%, K_{obs} 也仅增加了 0.003 5 min⁻¹。因此,在考虑经济成本下,选择 PMS 0.25 g/L 为最佳质量浓度。

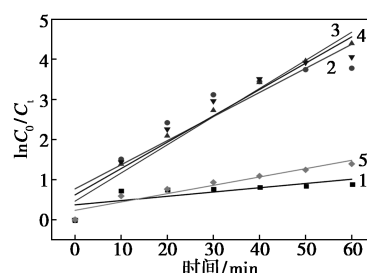
2.5 pH 对 NFD+PMS 体系降解 MO 的影响

溶液初始 pH 对自由基的生成有着重要的影

响,因此,在 NFD 质量浓度为 0.10 g/L、PMS 质量浓度为 0.25 g/L、MO 质量浓度为 30 g/L 条件下,考察了 NFD+PMS 体系在不同溶液初始 pH 条件下对 MO 的降解情况,结果如图 9 所示。



(a) pH 对 NFD+PMS 体系降解 MO 的影响



(b) 准一级动力学拟合

1—pH=11; 2—pH=9; 3—pH=7; 4—pH=5; 5—pH=3

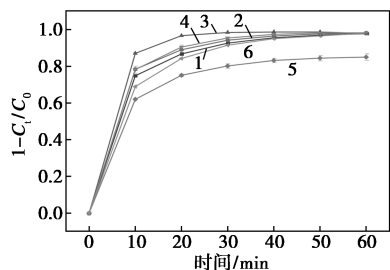
图 9 pH 对 NFD+PMS 体系的影响及准一级动力学拟合曲线

由图 9(a)可知,pH=3 时,NFD+PMS 体系对 MO 在 60 min 的降解率为 75.17%,这是因为低 pH 情况下,溶液中的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 会被 H^+ 猝灭^[14],使得降解率下降。当 pH 升至 5、7、9 时,60 min 时 MO 的降解率提升至 98.26%、98.76%、97.71%, K_{obs} 分别为 0.079 9、0.080 9、0.077 8 min⁻¹。而 pH=11 时,MO 的降解率受到了严重的抑制,在 60 min 时的降解率为 59.17%,原因是:PMS 分子在溶液中的存在形式受碱性影响较大, HSO_5^- 会与 OH^- 结合转化为 SO_5^{2-} ,使得活性物质的生成减少^[15];另一方面,过高的 pH 容易导致材料表面生产金属氧化物沉淀,从而覆盖活性位点。综上所述,NFD+PMS 体系在 pH 5~9 有着更好的活化效果。

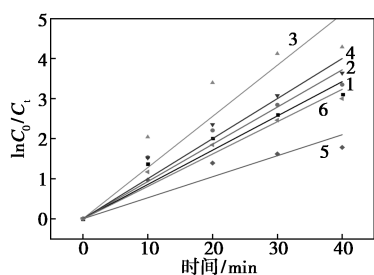
2.6 无机阴离子及腐殖酸对 NFD+PMS 体系降解 MO 的影响

水体环境中存在着各种的无机阴离子及大分子有机物,会影响反应体系降解污染物的过程。因此,在阴离子浓度为 5 mmol/L、腐殖酸质量浓度为 50 mg/L、NFD 质量浓度为 0.1 g/L、PMS 质量浓度为 0.25 g/L、MO 质量浓度为 30 g/L 条件下,考察了无机阴离子与大分子有机物对 NFD+PMS 体系的影

响,结果如图 10 所示。



(a) 不同阴离子及腐殖酸对 NFD+PMS 体系的影响



(b) 准一级动力学拟合

1— NO_3^- ; 2— Cl^- ; 3— HCO_3^- ; 4— H_2PO_4^- ; 5—FA; 6—对照

图 10 不同阴离子及腐殖酸对 NFD+PMS 体系的影响及准一级动力学拟合曲线

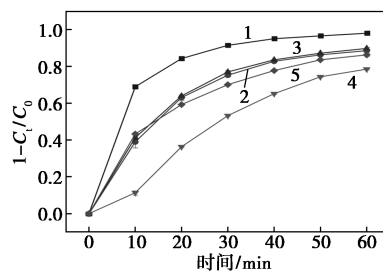
由图 10(a) 可知,未添加阴离子的对照组在 60 min 的降解率为 97.98%,而添加 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、腐殖酸后 60 min 的降解率分别为 97.74%、98.13%、97.87%、98.19%、84.99%。其中添加了 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 H_2PO_4^- 等体系在 50 min 前对 MO 的降解速率高于对照组,60 min 时的降解率并无较大影响,表明非自由基的氧化过程受离子影响较小^[16]。而腐殖酸的加入使得反应体系对 MO 的降解抑制较大,这是因为腐殖酸作为一种大分子有机物,一方面会吸附在材料表面从而减少材料与 PMS 的接触位点;另一方面会与有机物竞争自由基,使得降解率及降解速率降低^[17]。

2.7 机理分析

2.7.1 猝灭实验

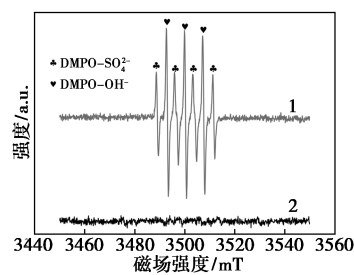
为探究 NFD+PMS 体系中存在的活性自由基,通过添加不同自由基抑制剂进行猝灭实验。在 NFD 质量浓度为 0.10 g/L、PMS 质量浓度为 0.25 g/L、MO 质量浓度 30 mg/L、pH=5 条件下,分别向体系中加入甲醇、叔丁醇、对苯醌、L-组氨酸进行猝灭实验,结果如图 11 所示。

由图 11(a) 可知,对照组 60 min 时的降解率为 97.98%,分别加入 2 mol/L 甲醇与叔丁醇的降解率分别为 78.49%、86.23%,与对照组相比,降解率下降了 19.49%、11.75%,说明 NFD+PMS 体系生成了



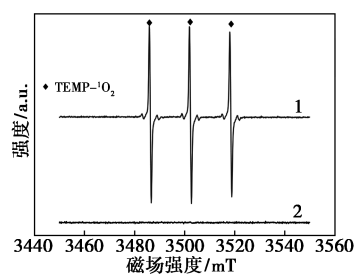
1—对照组; 2—L-组氨酸; 3—对苯醌; 4—甲醇; 5—乙醇

(a) 猝灭实验



1—DMPO+PMS+NFD; 2—TEMP+PMS

(b) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^{\cdot}



1—TEMP+PMS+NFD; 2—TEMP+PMS

(c) $^1\text{O}_2$

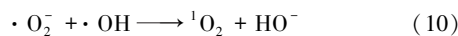
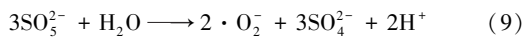
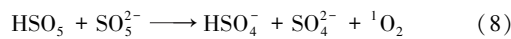
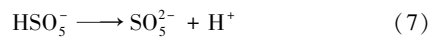
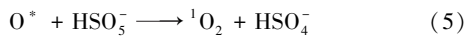
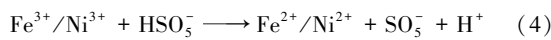
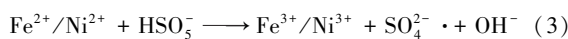
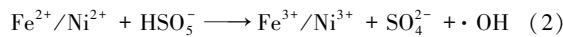
图 11 猝灭实验及 EPR 分析

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 并被甲醇与叔丁醇猝灭^[18-19];加入 5 mmol 对苯醌、L-组氨酸分别对 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 猝灭,在 60 min 时 MO 的降解率分别为 89.73%、88.49%,与对照组相比,降解率分别下降了 8.25%、9.49%,说明该体系有 $^1\text{O}_2$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成^[20-21]。由图 11(b)、图 11(c) 可知,EPR 分别检测出 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 结合物的三重峰与 DMPO-OH 结合物四重峰及 TEMP-O_2 的三重特征峰,与猝灭结果相符。结果说明,NFD 能够活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 4 种活性物质,4 种活性物质均参与了 MO 的降解。

2.7.2 活性物质生成机制

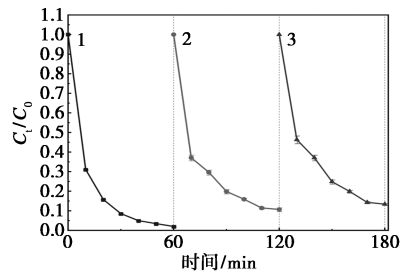
结合 2.1.4 XPS 分析结果与猝灭实验结果,对 NFD+PMS 体系降解 MO 的机制进行分析讨论。XPS 分析结果表明, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 之间存在着价态的循环转化。首先 NFD 中的 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 活化 PMS 产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 2 种自由基[见式(2)~式

(3)], 而 Ni³⁺、Fe³⁺ 又可与体系中的 HSO₅⁻ 发生反应, 从而被还原为 Fe²⁺、Ni²⁺ [见式(4)]^[22], 实现了 Ni²⁺/Ni³⁺、Fe²⁺/Fe³⁺ 在活化 PMS 过程中价态的循环。其中, 材料所含有的活性氧(O*)与 HSO₅⁻ 反应生成 ¹O₂ [见式(5)]^[22]; 另一方面, 体系中产生的 SO₅⁻ 可与 H₂O 反应生成 ¹O₂ [见式(6)]^[23], 而 PMS 在溶液中会发生自然分解, 从而产生了一部分 ¹O₂ 和 ·O₂⁻ [见式(7)~式(9)]^[24], 体系中的 ·O₂⁻ 也会进一步和 ·OH 反应生成 ¹O₂ [见式(10)]^[25]。



2.8 重复利用性

为考察 NFD 的循环利用性, 将反应过后的 NFD 进行抽滤回收并洗涤, 在 NFD 质量浓度为 0.10 g/L、PMS 质量浓度为 0.25 g/L、MO 质量浓度为 30 mg/L 下对其进行 3 次循环利用实验, 结果如图 12 所示。



1—1st; 2—2rd; 3—3nd

图 12 NFD 的 3 次循环实验

由图 12 可知, 3 次循环实验在 60 min 的降解率分别为 97.98%、89.30%、86.62%, 说明 NFD 具有一定的重复利用性。与第 1 次相比, 2、3 次实验 60 min 降解率分别下降了 8.68%、11.36%, 这是因为 NFD 随着重复利用的次数增多, 使得 NFD 表面的活性位点有所减少; 材料表面也会吸附一定量的 MO, 降低 NFD 与 PMS 的接触表面。但 NFD 在 3 次重复实验后依旧有着 86.62% 的降解率, 具有良好的活化能力, 同时 NFD 自身所具有磁性为材料的分离、回收提供了优势。

金属溶出一直是金属催化剂的一大问题, 因此

利用 ICP-MS 测量了 NiFe₂O₄+PMS 体系、NFD+PMS 体系反应后溶液中 Ni、Fe 的金属溶出量, 如表 2 所示; 并测量了 NFD 循环 3 次的金属溶出量, 结果如表 3 所示。

表 2 NiFe₂O₄、NFD 金属溶出情况

	NiFe ₂ O ₄	NFD
$\rho(\text{Fe})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	98.12760	39.25104
$\rho(\text{Ni})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	23.93475	9.57390

表 3 NFD 循环实验金属溶出情况

	$\rho(\text{Fe})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Ni})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
第 1 次	39.25104	9.57390
第 2 次	47.52889	25.99871
第 3 次	45.85068	22.36261

由表 2 可知, NiFe₂O₄+PMS 体系降解 MO 后, Fe、Ni 的金属溶出分别为 98.12、23.93 μg/L, 而 NFD+PMS 体系降解 MO 后, Fe、Ni 的金属溶出分别为 39.25、9.57 μg/L, 均比 NiFe₂O₄+PMS 体系低; 而由表 3 可知, NFD 循环使用 3 次, Fe 的溶出均在 50 mg/L 以下, Ni 的溶出在 25 μg/L 以下, 均符合城镇污水处理厂污染物排放标准 GB 18918—2002。IPC-MS 分析结果说明, 将 NiFe₂O₄ 负载在硅藻土上所制备的 NFD 材料能够缓解金属溶出问题, 且循环 3 次的金属溶出低, 而一定的金属溶出也使得材料后续活化能力有所下降。

3 结论

(1) 由 SEM、XRD、FT-IR、XPS 等表征分析结果可知, 硅藻土表面与孔隙中负载着 NiFe₂O₄ 的晶体颗粒, 且分布均匀、结晶度高, 缓解了 NiFe₂O₄ 的金属团聚现象; NFD 材料中的 Fe²⁺/Fe³⁺、Ni²⁺/Ni³⁺ 在降解 MO 过程中参与了 PMS 的活化。

(2) NFD+PMS 体系在 60 min、NFD 质量浓度为 0.10 g/L、PMS 质量浓度为 0.25 g/L、MO 质量浓度为 30 mg/L、pH=7、反应温度 30℃ 条件下, 60 min 对 MO 的降解率为 98.76%, 是 NiFe₂O₄+PMS 体系的 2.22 倍, K_{obs} 是 NiFe₂O₄+PMS 体系的 6.63 倍; NO₃⁻、HCO₃⁻、Cl⁻、H₂PO₄⁻ 对 NFD+PMS 体系降解 MO 的影响较小, 而腐殖酸容易与污染物竞争占据材料的活性位点, 从而导致了材料催化能力的下降。

(3) 猝灭实验中, NFD 通过活化 PMS 产生了 ·OH、SO₄⁻·、¹O₂、·O₂⁻ 4 种活性物质, 4 种活性物质均

参与了MO的降解;NFD在第3次重复实验,60 min对MO依然有着86.62%的降解率,具有一定的重复利用性;IPC-MS分析结果说明NFD的Ni、Fe金属溶出均比NiFe₂O₄低,且循环3次的金属溶出低。

参考文献

- [1] 李志刚.分散基质固相萃取-LC-MS/MS测定染色废水中的9种酸性染料[J].印染,2017,43(7):42-45.
- [2] Huang R, Yang J P, Cao Y J, *et al.* Peroxymonosulfate catalytic degradation of persistent organic pollutants by engineered catalyst of self-doped iron/carbon nanocomposite derived from waste toner powder [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 291: 120963.
- [3] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe₂O₄/peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 309: 87-96.
- [4] Shao S, Qian L, Zhan X, *et al.* Transformation and toxicity evolution of amlodipine mediated by cobalt ferrite activated peroxymonosulfate: Effect of oxidant concentration [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123005.
- [5] Xiong C Y, Ren Q F, Chen S H, *et al.* A multifunctional Ag₃PO₄/Fe₃O₄/Diatomite composites: Photocatalysis, adsorption and sterilization [J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102695.
- [6] Khraisheh M A, Al-ghouti M A, Allen S J. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite [J]. Water Research, 2005, 39(5): 922-932.
- [7] Dong X D, Sun Z M, Zhang X W, *et al.* Synthesis and enhanced solar light photocatalytic activity of a C/N Co-doped TiO₂/diatomite composite with exposed (001) facets [J]. Australian Journal of Chemistry, 2018, 71: 315-324.
- [8] Niu L J, Xian G, Long Z Q, *et al.* MnCeO_x/diatomite catalyst for persulfate activation to degrade organic pollutants [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 89: 206-217.
- [9] 曹小华,任杰,柳闽生,等.硅藻土负载 Dawson 结构磷钨酸催化合成对羟基苯甲酸正丁酯[J].石油化工,2013,42(2):191-197.
- [10] Goudarzi M, Salavati-Niasari M, Motaghefard M, *et al.* Semiconductive Ti₂O₃ nanoparticles: Facile synthesis in liquid phase, characterization and its applications as photocatalytic substrate and electrochemical sensor [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 219: 720-727.
- [11] Gao X, Wang W, Bi J, *et al.* Morphology-controllable preparation of NiFe₂O₄ as high performance electrode material for supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2019, 296: 181-189.
- [12] Bai R, Yan W F, Xiao Y, *et al.* Acceleration of peroxymonosulfate decomposition by a magnetic MoS₂/CuFe₂O₄ heterogeneous catalyst for rapid degradation of fluoxetine [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125501.
- [13] Tan Y, Li C Q, Sun Z M, *et al.* Natural diatomite mediated spherically monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles for efficient catalytic oxidation of bisphenol A through activating peroxymonosulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124386.
- [14] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [15] Deng J, Feng S F, Ma X Y, *et al.* Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄ [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 167: 181-189.
- [16] Li H C, Shan C, Pan B C. Fe(III)-doped g-C₃N₄ mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo species [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 2197-2205.
- [17] Latifoglu A, Gurol M D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes [J]. Water Research, 2003, 37: 1879-1889.
- [18] Li Z S, Tang X K, Huang G H, *et al.* Bismuth MOFs based hierarchical Co₃O₄-Bi₂O₃ composite: An efficient heterogeneous peroxymonosulfate activator for azo dyes degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116825.
- [19] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 153-162.
- [20] Li Z Q, Ma S L, Xu S J, *et al.* Heterogeneous catalytic degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated with nitrogen doped graphene oxide loaded CuFe₂O₄ [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 577: 202-212.
- [21] Yao Y J, Lu F, Zhu Y P, *et al.* Magnetic core-shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 297: 224-233.
- [22] Wang B Y, Li Q Q, Lv Y, *et al.* Insights into the mechanism of peroxymonosulfate activated by magnetic spinel CuFe₂O₄/SBC as a heterogeneous catalyst for bisphenol S degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 129162.
- [23] Xin S S, Ma B G, Zhang C L, *et al.* Catalytic activation of peroxymonosulfate by alfalfa-derived nitrogen self-doped porous carbon supported CuFeO₂ for nimesulide degradation: Performance, mechanism and DFT calculation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 294: 120247.
- [24] Li Z S, Tang X K, Huang G H, *et al.* Bismuth MOFs based hierarchical Co₃O₄-Bi₂O₃ composite: An efficient heterogeneous peroxymonosulfate activator for azo dyes degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116825.
- [25] Guo S, Li C, You L M, *et al.* Facile synthesis of AgFeO₂-decorated CaCO₃ with enhanced catalytic activity in activation of peroxymonosulfate for efficient degradation of organic pollutants [J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2021, 2(8): 2100038. ■