



# 改性生物质炭负载铁类 Fenton 体系降解亚甲基蓝研究

杨鑫宇<sup>1,2</sup>, 符爱东<sup>1</sup>, 武向前<sup>1</sup>, 沈国涛<sup>1</sup>, 方翔<sup>1</sup>, 赵俭波<sup>1,2</sup>

(1. 塔里木大学化学化工学院, 新疆阿拉尔 843300;

2. 新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室, 新疆阿拉尔 843300)

**[摘要]** 以棉花秸秆作为前驱体, 用  $K_2CO_3$  活化后制备出改性生物质炭  $K_2CO_3@BC$ , 置于  $FeSO_4$  溶液中形成悬浮液, 干燥并煅烧, 制得改性生物质炭负载铁催化剂  $Fe/K_2CO_3@BC$ 。采用 XRD、FT-IR、SEM 等对  $Fe/K_2CO_3@BC$  进行表征, 并研究其耐酸耐碱性。以亚甲基蓝作为目标污染物, 将  $Fe/K_2CO_3@BC$  催化剂和  $H_2O_2$  组成非均相类 Fenton 体系降解水中的亚甲基蓝, 探究了溶液 pH、 $Fe/K_2CO_3@BC$  投加量、 $H_2O_2$  用量、温度等因素对亚甲基蓝降解效果的影响。结果表明, 催化剂  $Fe/K_2CO_3@BC$  中的 Fe 物种主要以  $Fe_3O_4$  形式存在, 具有一定的耐酸耐碱性, 稳定性好。 $Fe/K_2CO_3@BC-H_2O_2$  类 Fenton 系统可高效催化降解水中的亚甲基蓝, 且  $H_2O_2$  用量少, 体系 pH 适应范围广。催化剂循环使用 5 次后, 对亚甲基蓝的去除率仍达到 85% 以上。动力学研究表明该降解过程符合准二级动力学方程, 证明亚甲基蓝的去除是由  $Fe/K_2CO_3@BC-H_2O_2$  体系中的氧化还原反应决定的。催化剂活化  $H_2O_2$  分子, 产生羟基自由基, 是高效降解亚甲基蓝的主要原因。

**[关键词]** 生物质炭; Fenton; 亚甲基蓝; 降解

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0098-07

## Study on degradation of methylene blue by Fenton-like system with modified bio-char loaded with iron

YANG Xinyu<sup>1,2</sup>, FU Aidong<sup>1</sup>, WU Xiangqian<sup>1</sup>, SHEN Guotao<sup>1</sup>, FANG Xiang<sup>1</sup>, ZHAO Jianbo<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China;

2. Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang, Xinjiang Production & Construction Corps, Alar 843300, China)

**Abstract:** The modified bio-char  $K_2CO_3@BC$  was prepared by activating cotton straw as a precursor with  $K_2CO_3$ , placed in  $FeSO_4$  solution to form a suspension. After drying, it was calcined to prepare the modified bio-char catalyst  $Fe/K_2CO_3@BC$  loaded iron. XRD, FT-IR and SEM were used to characterize  $Fe/K_2CO_3@BC$  and to study its acid and alkaline resistance. Using methylene blue as the target pollutant, the heterogeneous Fenton-like system composed of  $Fe/K_2CO_3@BC$  and  $H_2O_2$  was used to degrade methylene blue in water. The effects of pH,  $Fe/K_2CO_3@BC$  dosage,  $H_2O_2$  dosage, temperature and other factors on the degradation of methylene blue were investigated. The results showed that the Fe species in  $Fe/K_2CO_3@BC$  mainly existed in the form of  $Fe_3O_4$ , which had certain acid and alkali resistance and good stability.  $Fe/K_2CO_3@BC-H_2O_2$  Fenton-like system could catalyze the degradation of methylene blue in water with high efficiency, and the amount of  $H_2O_2$  was small, the pH of the system had a wide range of adaptability. The removal rate of methylene blue still reached more than 85% after five cycles of catalyst use. The kinetic study showed that the degradation process conformed to the quasi-secondary kinetic equation, which proved that the removal of methylene blue was determined by the redox reaction in the  $Fe/K_2CO_3@BC-H_2O_2$  system. The activation of  $H_2O_2$  molecules by the catalyst and the generation of hydroxyl radicals were the main reasons for the efficient degradation of methylene blue.

**Key words:** bio-char; Fenton; methylene blue; degradation

**[基金项目]** 兵团财政科技计划(2022DB025); 国家自然科学基金(21865026); 塔里木大学校长基金项目(TDZKSS202127)

我国纺织行业发展迅速,每年产生 7.5 亿~10 亿  $\text{m}^3$  印染废水<sup>[1]</sup>。此类废水成分复杂,有机污染物种类繁多。作为印染废水中的典型污染物,亚甲基蓝具有毒性强、生物难降解的特性<sup>[2-3]</sup>。且亚甲基蓝溶液透光性差,排放到水中会对水中植物的光合作用产生严重影响,破坏水生生态系统的稳定<sup>[4-5]</sup>。亚甲基蓝的降解已成为处理印染废水的重点。

通常采用吸附、絮凝、氧化等物理化学方法处理含亚甲基蓝的废水,但由于降解速度慢、吸附量不高及对反应条件要求较高等问题,实际应用过程存在一定困难<sup>[6-7]</sup>。Fenton 体系是由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  共同组成的强氧化体系,工艺简单,可使有机物完全矿化成小分子  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。在  $\text{Fe}^{2+}$  存在条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  可通过自由基链式反应迅速产生大量氧化性极强的羟基自由基,但均相 Fenton 体系的 pH 适用范围较窄,铁盐催化剂用量大、回收难,易产生二次污染<sup>[8-9]</sup>。将铁负载在多孔生物质炭上制备固体催化剂,加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液可形成类 Fenton 非均相体系。将其应用于亚甲基蓝的降解时,生物质炭的比表面积较大,具有一定吸附性能,可将亚甲基蓝分子吸附到表面富集,并通过 Fenton 强氧化体系对其完全矿化<sup>[10]</sup>。且生物质炭负载铁颗粒后具有一定磁性,可通过外加磁场形式回收固体催化剂,进行重复利用。

笔者采用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  改性棉秆生物质炭得到  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ ,进一步制得改性棉秆生物炭负载铁催化剂 ( $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ ),进行 FT-IR、SEM、XRD 表征,测试  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  的耐酸耐碱性,探究  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 系统降解亚甲基蓝的效果,研究溶液 pH、催化剂投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量、温度等对降解亚甲基蓝的影响,为水中亚甲基蓝的去除提供新的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

亚甲基蓝(MB),天津市科密欧化学试剂有限公司;七水合硫酸亚铁,天津市华特化研科技有限公司;碳酸钾、醋酸钠、盐酸和氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司;邻二氮菲、盐酸羟胺和过氧化氢,上海天齐生物科技有限公司。以上试剂均为分析纯。

HY-5 型调速多用振荡器,上海一恒仪器有限公司;UV 6000 型紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;DHG-9075A 电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣仪器有限公司;Rigaku smartLab SE 型 X 射线

衍射仪,日本株式会社理学;ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;FTIR-300 型红外光谱仪,北京超越未来科技发展有限公司。

### 1.2 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ 的制备

将收集的棉秆去皮,剪碎,置于鼓风干燥箱中烘干,粉碎,过 0.25 mm (60 目) 筛。称取一定质量的棉秆粉末置于 2 mol/L  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液浸泡 12 h,过滤烘干后置于 800  $^{\circ}\text{C}$  马弗炉热裂解 1 h,得到  $\text{K}_2\text{CO}_3$  活化的生物质炭  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ ,备用。

称取 2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ ,浸泡在质量分数为 2% 的  $\text{FeSO}_4$  溶液中形成悬浮液,搅拌 2 h,混合均匀,将悬浮物放入 80  $^{\circ}\text{C}$  鼓风干燥箱中充分干燥。将干粉转移至马弗炉中,800  $^{\circ}\text{C}$  下热裂解 1 h。用蒸馏水清洗,干燥后得到改性生物质炭负载铁催化剂  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ 。

### 1.3 表征方法

采用 X 射线衍射 (XRD) 表征催化剂  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  的晶体构型;采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察表面形貌;采用红外光谱 (FT-IR) 分析表面官能团种类。

### 1.4 催化降解实验

取 50 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液于 250 mL 锥形瓶中,调节溶液 pH 为 4,加入 0.05 g  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ ,质量分数为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 10 mmol/L,在 30  $^{\circ}\text{C}$  下振荡反应 240 min。取上清液,用紫外分光光度计测定 665 nm 处吸光度,计算去除率和降解量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

图 1 为  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  催化剂反应前后的 XRD 谱图。

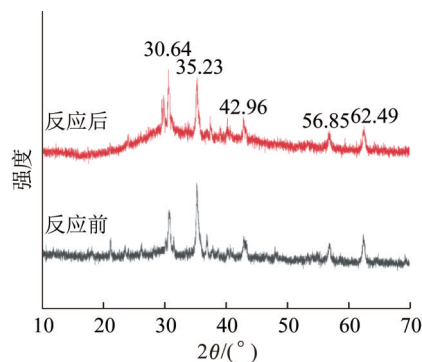


图 1  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  反应前后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD of  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  before and after reaction

由图 1 可见,  $30.64^\circ$ 、 $35.23^\circ$ 、 $42.96^\circ$ 、 $56.85^\circ$ 、 $62.49^\circ$  出现属于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰<sup>[11]</sup>, 表明负载的 Fe 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的形式存在于生物炭表面。对于反应后的  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ , 每个特征峰与反应前的出峰位置相同, 且峰高和峰宽基本一致, 未出现太大变化, 可以认为在降解亚甲基蓝的过程中,  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  的结构是稳定的, 受到的影响小。

## 2.2 FT-IR 表征

$\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  催化剂反应前后的红外光谱如图 2 所示。

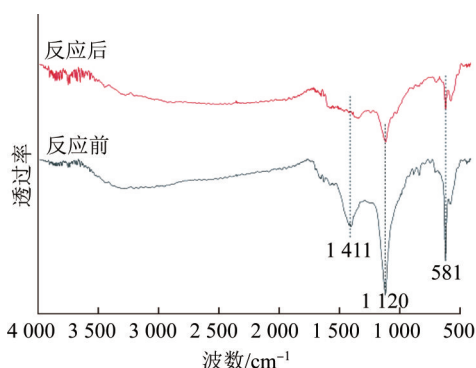


图 2  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  催化剂反应前后的红外光谱谱图

Fig. 2 FT-IR of  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  before and after reaction

由图 2 可见, 反应前  $1411\text{ cm}^{-1}$  处为生物质炭中能发挥稳定作用的芳香胺类 C—N 特征峰,  $1120\text{ cm}^{-1}$  处归属于酯类和醚类的 C—O 伸缩振动峰,  $581\text{ cm}^{-1}$  处是 Fe—O 振动吸收峰<sup>[12-13]</sup>, 证实 Fe 颗粒附着在生物质炭表层。反应后,  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  在  $1411$ 、 $1120\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度明显减小, 原因在于亚甲基蓝为阳离子染料, 在溶液中带正电荷, 可以和 C—N/C—O 键形成稳定的螯合物而被吸附在生物质炭表面, 导致反应后 C—N 和 C—O 键的特征吸附峰强度变小<sup>[14]</sup>。反应前后  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  红外光谱特征峰的位置未发生明显改变, 表明  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  的结构较稳定。

## 2.3 SEM 表征

$\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  和  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  的扫描电镜照片如图 3 所示。

由图 3 可见,  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  表面有明显的孔隙结构, 表层褶皱较多, 主要是由块层堆积而成的裂缝和类孔隙, 具有较大的比表面积, 能够为 Fe 颗粒的负载提供有利场所;  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  表面较粗糙, 可看到部分 Fe 颗粒附着在表面, 表明催化剂  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$

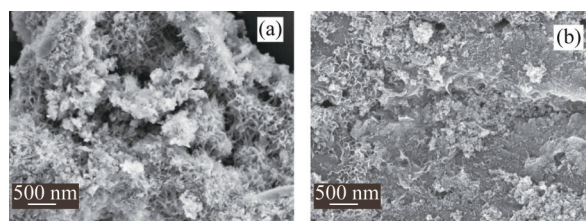


图 3  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  (a) 和  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  (b) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  (a) and catalyst  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  (b)

制备成功。同时, 生物质炭表面的 Fe 颗粒有一定程度的团聚, 可能是由于它们的小粒径以及高表面导致颗粒相互吸引。

## 2.4 耐酸耐碱性研究

将 50 mg  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  分别置于 50 mL 蒸馏水、0.1 mol/L HCl 溶液、0.5 mol/L HCl 溶液、0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.5 mol/L NaOH 溶液中, 常温下浸泡 12 h 后, 取上清液, 用邻菲罗啉分光光度法测定溶液中的总铁离子溶解量, 结果如表 1 所示。

表 1  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  在不同溶液中的总铁溶解量

Table 1  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  total iron dissolved in different solutions

水样	$\text{H}_2\text{O}$	0.1 mol/L HCl	0.5 mol/L HCl	0.1 mol/L NaOH	0.5 mol/L NaOH
$\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ 总铁量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.178	1.38	16.93	1.27	9.29

由表 1 可见,  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  在蒸馏水中浸泡 12 h 后, 铁溶解量为  $0.178\text{ mg/L}$ , 即使在 0.5 mol/L HCl 和 0.5 mol/L NaOH 溶液中浸泡 12 h, 总铁离子溶解量也仅为  $16.93\text{ mg/L}$ 、 $9.29\text{ mg/L}$ , 只有微量的 Fe 被溶解。表明实验制得的  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  催化剂具有较好的耐酸碱性, 不会造成二次污染。

## 2.5 不同体系中亚甲基蓝的去除效果

在反应温度为  $30^\circ\text{C}$ 、亚甲基蓝初始质量浓度为  $100\text{ mg/L}$ 、pH 为 4、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $10\text{ mmol/L}$  的条件下, 分别投加  $1\text{ g/L}$  BC、 $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$  和  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ , 比较 4 种体系 BC- $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{NaHCO}_3$  中亚甲基蓝的去除效果, 结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 反应 240 min 后, 各体系对亚甲基蓝的去除率分别为  $24.95\%$ 、 $41.72\%$ 、 $95.36\%$ 、 $72.13\%$ 。其中, BC- $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3@\text{BC}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  这两种体系没有构成类 Fenton 体系, 不能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成羟基自由基, 只发生了生物炭的物理吸附和  $\text{H}_2\text{O}_2$  自身的氧化, 因此对亚甲基蓝的去除率较低。相比



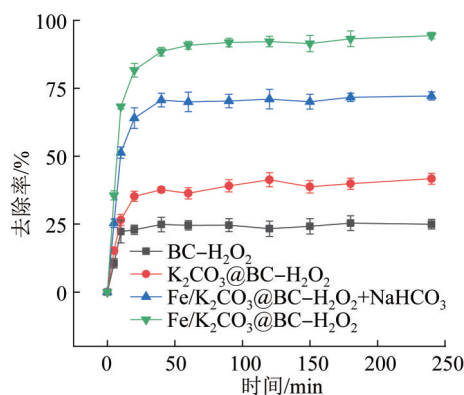


图4 不同体系对亚甲基蓝的去除效果

Fig. 4 Removal of methylene blue by different systems

于普通  $\text{BC-H}_2\text{O}_2$  体系,  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2$  体系的去除率更高, 原因在于活化后生物质炭的比表面积更大, 孔结构更多, 吸附能力更强。而  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2$  体系对亚甲基蓝的去除率远远强于其他体系, 是因为生物炭负载的  $\text{Fe}$  颗粒可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成大量的羟基自由基, 将亚甲基蓝完全氧化成小分子  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ , 促进亚甲基蓝的降解。在  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2$  体系中添加  $\text{NaHCO}_3$  作为羟基自由基的捕获剂, 结果显示  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2+\text{NaHCO}_3$  体系对亚甲基蓝的去除率降至 72.13%。证明  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 体系能高效降解亚甲基蓝的原因在于活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子, 使其产生表面羟基自由基。

## 2.6 溶液 pH 的影响

在反应温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、亚甲基蓝初始质量浓度为  $100\text{ mg/L}$ 、 $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  投加量为  $1\text{ g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $10\text{ mmol/L}$  的条件下反应  $240\text{ min}$ , 考察溶液 pH 对亚甲基蓝去除率的影响, 如表 2 所示。

表2 溶液 pH 对亚甲基蓝去除率的影响

Table 2 Effect of solution pH on removal methylene blue

溶液 pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10
去除率/%	86.87	91.13	95.36	88.17	86.23	74.19	71.47	68.13	66.57

由表 2 可见, 溶液 pH 为 4 时,  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 体系对亚甲基蓝的去除率最高; 酸性条件下微量  $\text{Fe}^{2+}$  从生物质炭表面浸出, 可促进溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  加速生成羟基自由基, 有利于亚甲基蓝的降解; 但  $\text{pH}<4$  时, 对亚甲基蓝的去除率有所降低, 原因在于溶液中的  $\text{H}^+$  浓度过高时, 与羟基自由基易结合重新生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 使羟基自由基利用率变低, 去除能力下降<sup>[15]</sup>。溶液  $\text{pH}>4$  时, 生物质炭表面负载的铁基颗粒

将形成铁的氢氧化物钝化层, 无法促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成羟基自由基, 导致亚甲基蓝去除率降低<sup>[16]</sup>。但从表 2 可见, 溶液 pH 在 2~6 时,  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC-H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 体系对亚甲基蓝的去除率均在 85% 以上, 表明该催化体系在较宽的 pH 范围内对亚甲基蓝都有较好的去除效果。

## 2.7 $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$ 投加量的影响

在温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、亚甲基蓝初始质量浓度为  $100\text{ mg/L}$ 、pH 为 4、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $10\text{ mmol/L}$  的条件下反应  $240\text{ min}$ , 考察  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  投加量对亚甲基蓝去除率的影响, 结果见表 3。

表3  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  投加量对亚甲基蓝去除率的影响Table 3 Effect of  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  dosage on removal effect

$\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$ 投加量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.2	0.5	1	1.5	2
去除率/%	45.53	72.57	95.36	98.24	99.27

由表 3 可见, 随着  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  的增加, 亚甲基蓝去除率不断提高, 但增幅逐渐减慢。  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  越多, 体系中能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为羟基自由基的活性位点数量随之增多, 生成更多羟基自由基, 使亚甲基蓝去除率增加。但  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  过多时,  $\text{Fe}$  颗粒将消耗一部分  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 降低  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率<sup>[17]</sup>。当  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  用量为  $1\text{ g/L}$  时, 对亚甲基蓝的去除率达到 95.36%, 此后继续增大用量, 去除率增长变得非常缓慢。因此,  $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  投加量以  $1\text{ g/L}$  为宜。

## 2.8 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量的影响

在反应温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、亚甲基蓝初始质量浓度为  $100\text{ mg/L}$ 、pH 为 4、 $\text{Fe/K}_2\text{CO}_3\text{@BC}$  投加量为  $1\text{ g/L}$  的条件下反应  $240\text{ min}$ , 考察不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量下亚甲基蓝的去除率, 结果见表 4。

表4  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对亚甲基蓝去除率的影响Table 4 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage on methylene blue removal

$\text{H}_2\text{O}_2$ 用量/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	2	5	10	15	20
去除率/%	40.55	69.77	89.49	95.36	91.75	82.62

由表 4 可见, 不添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  时未构成类 Fenton 体系, 仅依靠生物质炭的吸附作用, 亚甲基蓝去除率低;  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为  $2\text{ mmol/L}$  时, 亚甲基蓝去除率显著增大, 继续增大  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量至  $10\text{ mmol/L}$ , 亚甲基蓝去除率达到最大值, 此时整个体系的羟基自由基浓度达到最大; 之后继续增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量, 亚甲基蓝去除率

降低。羟基自由基是反应体系中降解亚甲基蓝的主要活性物质,当 $\text{H}_2\text{O}_2$ 较少时,生成的羟基自由基少,去除率较低;但 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量超过10 mmol/L后,反而会消耗反应体系中的羟基自由基,使 $\cdot\text{OH}$ 转变成氧化能力远低于 $\cdot\text{OH}$ 的 $\text{HO}_2\cdot$ ,对亚甲基蓝的降解效果减弱。综合考虑 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的最佳用量为10 mmol/L。

## 2.9 反应温度对吸附性能的影响

在亚甲基蓝初始质量浓度为100 mg/L、pH为4,  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 投加量为1 g/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量为10 mmol/L的条件下,考察温度对 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$ 类Fenton体系降解亚甲基蓝的影响,结果如图5所示。

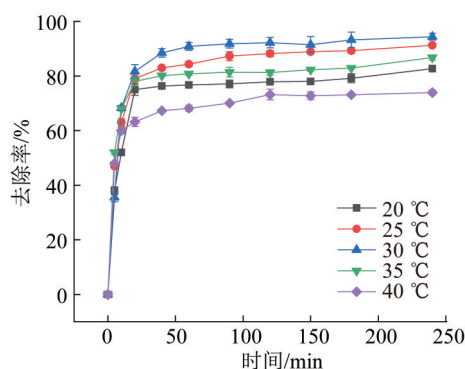


图5 温度对去除亚甲基蓝的影响

Fig. 5 Effect of temperature on removal of methylene blue

由图5可见,反应温度分别为20、25、30、35、40 °C时, $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$ 类Fenton体系对亚甲基蓝的去除率分别为82.67%、91.28%、95.36%、86.75%和73.96%;反应温度由20 °C升至30 °C,亚甲基蓝去除率呈上升趋势,因为升温可加剧分子的热运动,增大反应组分的碰撞概率,使 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子被快速活化生成羟基自由基,促进对亚甲基蓝的降解。但温度继续从30 °C升到40 °C时,去除率反而呈下降趋势,原因是较高的温度下, $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子可能会分解生成 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2$ 而失效,使生成的羟基自由基数量减少,从而影响类Fenton体系对亚甲基蓝的去除效果。综上, $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$ 类Fenton体系对亚甲基蓝的降解温度在30 °C下较适宜。

## 2.10 吸附动力学

在反应温度分别为25、30、35 °C时,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型,对 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$ 类Fenton体系的降解动力学数据进行研究。图6为准二级动力学模型拟合曲线<sup>[18]</sup>,计算得到的动力学参数如表5所示。

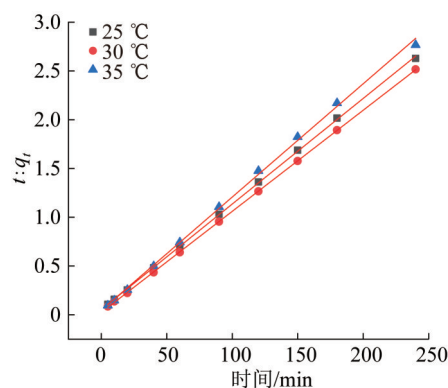


图6 准二级动力学拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve of quasi second order dynamics

表5  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 降解亚甲基蓝动力学模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of kinetic model for methylene blue degradation by  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$

$T/^\circ\text{C}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
25	23.67	$1.59\times 10^{-2}$	0.866	92.59	$2.21\times 10^{-3}$	0.999
30	16.02	$2.71\times 10^{-2}$	0.882	96.15	$4.56\times 10^{-3}$	0.999
35	15.54	$9.14\times 10^{-3}$	0.644	86.21	$2.97\times 10^{-3}$	0.999

通过比较可知, $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$ 类Fenton体系对亚甲基蓝的降解反应更适合准二级动力学模型,表明氧化还原反应是降解亚甲基蓝过程的主导因素<sup>[19]</sup>。

## 2.11 催化剂的循环使用

由2.4可知,催化剂 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 具有较好的耐酸耐碱性。将反应后的 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 进行磁分离,浸泡在0.5 mol/L NaOH溶液中12 h充分解吸,用蒸馏水洗涤、干燥后,在相同实验条件下(30 °C, pH=4,  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 投加量1 g/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量10 mmol/L,反应240 min)重复处理100 mg/L亚甲基蓝废水,实验结果见表6。

表6  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 循环使用特征

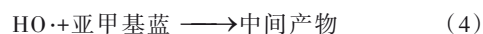
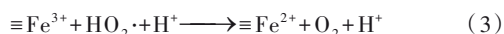
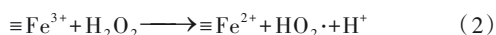
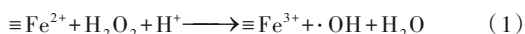
Table 6  $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$  recycling feature

$\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 循环次数	0	1	2	3	4	5
去除率/%	95.36	93.13	92.24	88.28	87.16	85.71

由表6可见,经过5次循环使用后, $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}-\text{H}_2\text{O}_2$ 类Fenton体系对亚甲基蓝的去除率略有降低,可能是由于 $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{BC}$ 解吸得不彻底,仍有部分亚甲基蓝占据活性位点<sup>[20]</sup>,但对亚甲基蓝的去除率仍>85%,表明该催化剂可循环多次使用。

### 3 机理分析

Fe/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>类 Fenton 体系对亚甲基蓝的降解过程可能为:改性生物质炭 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC 从溶液中吸附部分亚甲基蓝分子,加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后,Fe/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC 表面发生非均相类 Fenton 反应,催化剂表面的≡Fe<sup>2+</sup>与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应生成·OH和≡Fe<sup>3+</sup>[见式(1)];≡Fe<sup>3+</sup>在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和·OOH作用下可重新转化为≡Fe<sup>2+</sup>(固液相),实现催化剂表面≡Fe<sup>2+</sup>和≡Fe<sup>3+</sup>的催化循环<sup>[21-22]</sup>[见式(2)、(3)];在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC 较大的表面积和表面负电荷作用下,≡Fe<sup>2+</sup>富集在 Fe/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC 表面与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应生成·OH,但在酸性条件(pH=4)下,微量的≡Fe<sup>2+</sup>可能发生溶蚀形成 Fe<sup>2+</sup>扩散到溶液中,与分散在溶液中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应生成·OH。亚甲基蓝在·OH强氧化作用下,降解为中间产物,甚至矿化成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O[见式(4)、(5)]。



### 4 结论

Fe/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC 中的物种 Fe 主要以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>形式存在,附着在改性生物质炭表面,具有较好的耐酸碱性,不会造成二次污染。Fe/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@BC 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组成类 Fenton 体系,可高效降解废液中的亚甲基蓝,在较宽的 pH 范围内对亚甲基蓝有较好的去除效果,且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量少。催化剂循环使用 5 次后,对亚甲基蓝的去除率仍可达 85% 以上。降解反应更符合准二级动力学模型,表明 Fenton 氧化反应是去除亚甲基蓝的主要因素。

#### 参考文献

- [1] 袁秦英. 梧桐树皮生物炭对亚甲基蓝的吸附性能研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2020.  
YUAN Qinying. Study on adsorption of menthylene blue by platanus orientails bark biochar[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2020.
- [2] 薛诚, 刘东方, 李松荣, 等. 壳聚糖的改性及其对亚甲基蓝废水吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 25-29.  
XUE Cheng, LIU Dongfang, LI Songrong, et al. Modification of chitosan and its adsorption performances for methylene blue wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(12): 25-29.
- [3] WANG Chongqing, CAO Yijun, WANG Hui. Copper-based catalyst from waste printed circuit boards for effective Fenton-like discoloration of rhodamine B at neutral pH[J]. Chemosphere, 2019, 230: 278-285.
- [4] 张森哈, 赵永华, 史兴浩, 等. 核桃壳生物炭负载铁催化降解亚甲基蓝性能研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(4): 897-903.  
ZHANG Senhan, ZHAO Yonghua, SHI Xinghao, et al. Catalytic degradation of methylene blue by iron supported on walnut shell biochar[J]. Chemical Research and Application, 2022, 34(4): 897-903.
- [5] 邢月, 张雯. 棉籽壳改性及其对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 新疆农业大学学报, 2021, 44(4): 7-12.  
XING Yue, ZHANG Wen. The study of modified cottonseed husk and its adsorption on methylene blue[J]. Journal of Xinjiang Agricultural University, 2021, 44(4): 7-12.
- [6] 朱兴慧. 不同原料生物质炭的制备及其吸附亚甲基蓝性能的研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2020.  
ZHU Xinghui. Study on preparation of biochars produced from different types of feedstocks and their adsorption properties for methylene blue[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2020.
- [7] 潘杰, 莫创荣, 任晓芳, 等. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>耦合过硫酸盐降解亚甲基蓝[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 122-126.  
PAN Jie, MO Chuangrong, REN Xiaofang, et al. Degradation of methylene blue by Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> coupling persulfate[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 122-126.
- [8] BELLO M M, ABDULAA, ASGHAR A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 126: 119-140.
- [9] JAIN B, SINGH AK, KIM H, et al. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes[J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(3): 947-967.
- [10] THANG N H, KHANG D S, HAI T D, et al. Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells[J]. RSC advances, 2021, 11(43): 23-46.
- [11] 杨俊晖, 张惠灵, 梁俊杰, 等. 壳聚糖/磁性榴莲生物炭对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(12): 7-12.  
YANG Junhui, ZHANG Huiling, LIANG Junjie, et al. Study on the adsorption of methylene blue by chitosan / magnetic durian biochar[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(12): 7-12.
- [12] 张学杨, 葛啸, 项玮, 等. 掺杂型生物炭的制备及其吸附亚甲基蓝特性研究[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 83-90.  
ZHANG Xueyang, GE Xiao, XIANG Wei. Preparation of doped biochar and its adsorption property to methylene blue[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(1): 83-90.
- [13] YANG Bo, ZHOU Peng, CHENG Xin, et al. Simultaneous removal of methylene blue and total dissolved copper in zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton system: kinetics, mechanism and degradation pathway[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 383-393.
- [14] 王建坤, 郭晶, 张昊, 等. 交联氨基淀粉粉对亚甲基蓝染料的吸附性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(11): 103-110.  
WANG Jiankun, GUO Jing, ZHANG Hao, et al. Adsorption proper-

- ties of cross-linked amino starch onto methylene blue[J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(11): 103-110.
- [15] YANG Xiaofei, CHEN Zupeng, XU Jingsan, et al. Tuning the morphology of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for improvement of Z-scheme photocatalytic water oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(28): 15285-15293.
- [16] 龚新怀, 李明春, 杨坤, 等. 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@茶渣/海藻酸钠磁性复合材料制备及其对亚甲基蓝的吸附性能与吸附机制[J]. 复合材料学报, 2020, 38: 1-14.
- GONG Xinhui, LI Mingchun, YANG Kun, et al. Preparation of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@tea waste/calcium alginate magnetic composited bead and its adsorption characteristics and mechanisms for methylene blue from aqueous solution[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 38: 1-14.
- [17] ZHAO Qiang, ZHANG Congcong, TONG Xiaoqiang, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NPs/orange peel composite as magnetic heterogeneous Fenton-like catalyst towards high-efficiency degradation of methyl orange[J]. Water science and technology, 2021, 84(1): 159-171.
- [18] YUAN Min, FU Xinxin, YU Jing, et al. Green synthesized iron-nanoparticles as highly efficient fenton-like catalyst for degradation of dyes[J]. Chemosphere, 2020, 261: 12-26.
- [19] 靳君, 张聪璐. 多壁碳纳米管/壳聚糖复合材料对水中染料的吸附[J]. 工业水处理, 2022, 42(4): 100-105.
- JIN Jun, ZHANG Conglu, et al. Adsorption of dyes in water by multiwall carbon nanotubes/chitosan composite[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(4): 100-105.
- [20] 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.
- [21] 王欣, 陈元涛, 张炜, 等. 改性埃洛石材料的制备及其对亚甲基蓝吸附行为的研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(6): 729-733.
- WANG Xin, CHEN Yuantao, ZHANG Wei, et al. Fabrication of modified halloysite nanotubes and their adsorption behavior for methylene blue[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(6): 729-733.
- [22] 王梓丞, 王骥, 汪浩, 等. 海藻酸钠包覆纳米铁类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 水处理技术, 2022, 48(3): 74-78.
- WANG Zicheng, WANG Ji, WANG Hao, et al. Degradation of methylene blue in Fenton-like systems using iron nanoparticles coated with calcium alginate[J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(3): 74-78.
- 
- [作者简介] 杨鑫宇(1995—), 讲师, 硕士, E-mail: xyang\_1995@163.com。通讯作者: 赵俭波, 教授, 博士, E-mail: laim\_1982@163.com。
- [收稿日期] 2023-03-16(修改稿)
- 
- \*\*\*\*\*
- (上接第 77 页)
- [15] 樊佳敏, 王磊, 刘婷婷, 等. 普伐他汀的光催化降解性能及机理研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(6): 2157-2166.
- FAN Jiamin, WANG Lei, LIU Tingting, et al. Performance and mechanism of photocatalytic degradation of Pravastatin[J]. China Environmental Science, 2018, 38(6): 2157-2166.
- [16] HU P, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 103-117.
- [17] WANG Z, YUAN R, GUO Y, et al. Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co<sup>2+</sup>/oxone reagent: kinetic analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 1083-1087.
- [18] SHEN Z, ZHOU H, ZHOU P, et al. Degradation of atrazine in water by Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and visible light activated Fe<sup>3+</sup>/peroxymonosulfate coupling system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127781.
- [19] LÜ Y, LIU Y, WEI J, et al. Bisphenol S degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on BiOI/B<sub>4</sub>C photocatalysts with Z-scheme heterojunction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129188.
- [20] HU L, ZHANG G, LIU M, et al. Enhanced degradation of bisphenol A (BPA) by peroxymonosulfate with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 300-310.
- [21] YAO J, CHEN Z, ZHANG H, et al. New insight into the regulation mechanism of visible light in naproxen degradation via activation of peroxymonosulfate by MOF derived BiFeO<sub>3</sub>[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 431: 128513.
- [22] CHEN L, YANG S, ZUO X, et al. Biochar modification significantly promotes the activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards heterogeneous activation of peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 856-865.
- [23] JAWAD A, LU X, CHEN Z, et al. Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(43): 10028-35.
- [24] LI N, LI R, DUAN X, et al. Correlation of active sites to generated reactive species and degradation routes of organics in peroxymonosulfate activation by co-loaded carbon[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(23): 16163-16174.
- [25] LIU G, YOU S, TAN Y, et al. In situ photochemical activation of sulfate for enhanced degradation of organic pollutants in water[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(4): 2339-2346.
- 
- [作者简介] 庞瑞林(1997—), 硕士, E-mail: 847986614@qq.com。通讯作者: 莫创荣, 博士, 副教授, E-mail: mochuanrong@163.com。
- [收稿日期] 2023-03-16(修改稿)