

双功能气凝胶吸附-降解协同处理染料废水

王文涛^{*,a} 赖欣婷^a 闫士全^a 朱雷^a 姚玉元^a 丁黎明^{*,b}

(^a 浙江理工大学 材料科学与工程学院 杭州 310018)

(^b 国家纳米科学中心 北京 100190)

摘要 针对吸附法处理染料废水易产生二次污染和基于过一硫酸氢盐(PMS)的高级氧化技术降解有机污染物易受水体复杂成分影响的问题,设计构筑具有吸附和活化 PMS 功能的铁掺杂纤维素纳米纤维/还原氧化石墨烯气凝胶(CNFs/RGO/Fe)用于吸附-降解协同处理染料废水。CNFs/RGO/Fe 对阳离子染料具有良好的选择性吸附功能,其对亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B (RhB)和结晶紫(CV)的最大吸附容量分别高达 655.1 mg/g、696.5 mg/g 和 962.1 mg/g,吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型。将吸附染料的 CNFs/RGO/Fe 置于 PMS 溶液中,可以促进 PMS 活化产生大量 $\cdot\text{OH}$,实现对吸附质的降解和气凝胶的再生。经 5 次吸附-降解循环后, CNFs/RGO/Fe 对染料去除率仍保持在 75%以上,表现出良好的重复使用性。本研究有望为去除复杂水体中有机污染物提供新思路。

关键词 吸附; 降解; 气凝胶; 高级氧化技术; 染料废水

Synergistic Treatment of Dye Wastewater by the Adsorption-Degradation of a Bifunctional Aerogel

Wang, Wentao^{*,a} Lai, Xinting^a Yan, Shiquan^a Zhu, Lei^a Yao, Yuyuan^a Ding, Liming^{*,b}

(^a School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(^b National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract Dye wastewater with high toxicity and poor biodegradability poses a considerable threat to human health and the ecosystem. Although the adsorption effectively removes organic pollutants from wastewater, the pollutants are merely transferred from liquid phase to solid adsorbents. Destroying the adsorbed pollutants and regenerating adsorbents require additional treatments, which may cause secondary harm to the environment. In addition to the removal of organic pollutants by adsorption, the pollutants can be oxidatively degraded by oxidative radicals that are generated in peroxymonosulfate (PMS)-based advanced oxidation technology. However, the degradation efficiency of organic pollutants treated by advanced oxidation technology may be affected by complex components of dye wastewater. Herein, Fe-doped cellulose nanofiber/reduced graphene oxide aerogel (CNFs/RGO/Fe) was prepared and served as both adsorbent and catalyst in advanced oxidation process for dyes wastewater treatment. The morphology and chemical composition of the composite aerogel were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was proved that CNFs/RGO/Fe possessed layered porous structures, which are beneficial for the transport, diffusion, and adsorption of pollutants. The uniform loading of Fe⁰ and Fe₃O₄ particles on the aerogel skeleton contributed to the efficient activation of PMS. The results of the adsorption experiment showed that the CNFs/RGO/Fe exhibited excellent selective adsorption for cationic dyes. The maximum adsorption capacity of methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), and crystal violet (CV) on CNFs/RGO/Fe were 655.1 mg/g, 696.5 mg/g, and 962.1 mg/g, respectively. The pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isothermal model fitted well with the adsorption process of CNFs/RGO/Fe for cationic dyes. After adsorption, the CNFs/RGO/Fe was immersed in PMS solution separately to study the degradation performance for the adsorbate. The results showed that CNFs/RGO/Fe could promote the activation of PMS to generate a large amount of $\cdot\text{OH}$, leading to the degradation of adsorbate and the regeneration of adsorbent. In addition, the synergistic adsorption-degradation process established by CNFs/RGO/Fe achieved over 75% removal of dyes even after 5 cycles, indicating CNFs/RGO/Fe had good repeatability. The study on the synergistic treatment of dye wastewater by adsorption-degradation is expected to provide a new perspective for the removal of organic pollutants in complex water.

Keywords adsorption; degradation; aerogel; advanced oxidation technology; dye wastewater

* E-mail: wtwang@zstu.edu.cn; ding@nanoctr.cn

Received January 12, 2023; published February 27, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22178324, 21908201), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (No. LY21B060011) and China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M671793).

国家自然科学基金(Nos. 22178324, 21908201)、浙江省自然科学基金(No. LY21B060011)和中国博士后科学基金(No. 2020M671793)资助。

1 引言

染料废水通常具有毒性大、色度高、降解难等特点,是难处理的工业废水^[1-3],开发高效、环保的染料废水处理方法是水环境治理领域的重要研究方向.在众多染料废水处理中,吸附法因操作简单、成本低及应用范围广等优点被认为是最经济有效的方法之一^[4-7].石墨烯气凝胶,具有大的比表面积、丰富的活性位点及易分离回收的特点^[8-9],在吸附处理染料废水方面表现出巨大的应用潜力.但仅由石墨烯组装而成的气凝胶力学强度较差,且石墨烯片层间易过度堆叠导致比表面积下降^[10-11],从而影响吸附性能.针对上述问题,研究者们开发了不同改性石墨烯气凝胶用于染料吸附,如制备再生纤维素/氧化石墨烯复合气凝胶^[12]、聚乙烯醇/氧化石墨烯复合气凝胶^[13]等增强气凝胶力学强度的同时减少石墨烯片层间的堆叠,从而有效提高处理染料废水的性能.然而,以上改性石墨烯气凝胶用于染料废水处理仅是将污染物从液相转移至固相,去除被吸附污染物和吸附剂再生仍需进一步处理,容易造成二次污染.

基于过一硫酸氢盐(PMS)的高级氧化技术可产生强氧化性自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等)使难降解有机污染物氧化分解甚至完全矿化,是一种新型染料废水处理技术^[14-16].该技术的关键是活化 PMS 使其产生强氧化性自由基.在众多活化 PMS 的方法中,非均相铁基催化剂,具有催化活性高、pH 适用范围广及重复使用性能好等优势^[17-18],是活化 PMS 的理想途径. Zhang 等^[19]开发出 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ /生物炭复合催化剂活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,用于亚甲基蓝(MB)的降解,反应 60 min 后去除率可达 99.9%,且在宽 pH (3~11)范围仍表现出高催化活性. Chen 等^[20]制备了 MnFe_2O_4 磁性纳米颗粒用于促进 PMS 活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 快速降解罗丹明 B (RhB), 20 min 内可达 99% 的去除率,催化剂经 5 次使用后仍表现出良好

的稳定性. Wang 等^[21]通过热解法制备了 LiFePO_4 催化剂用于活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$, 实现 MB 的降解,去除率可达 95% 以上.虽然上述非均相铁基催化剂活化 PMS 可以实现有机污染物的降解,但染料废水通常成分复杂,常含有大量杂质离子等,这会导致产生的自由基失活,从而影响降解效率.

针对吸附法处理染料废水易产生二次污染和基于 PMS 的高级氧化技术降解有机污染物易受水体复杂成分影响的问题,本工作设计构筑了一种具有吸附和活化 PMS 功能的铁掺杂纤维素纳米纤维(CNFs)/还原氧化石墨烯(RGO)复合气凝胶(CNFs/RGO/Fe)用于吸附-降解协同处理染料废水.利用 CNFs/RGO/Fe 吸附富集有机物特性实现有机污染物从染料废水中分离,进而将经吸附后的复合气凝胶置于 PMS 溶液中,利用其活化 PMS 功能产生自由基实现吸附的有机污染物降解.本工作对 CNFs/RGO/Fe 处理染料废水的吸附性能及机理、降解有机物性能及机理、重复使用性能等进行了研究,该吸附-降解协同处理染料废水的研究将为去除复杂水体中有机物提供新思路,对提升有机废水的治理效率具有重要意义.

2 结果与讨论

2.1 CNFs/RGO/Fe 的表征

图 1(a)为 CNFs/RGO/Fe 气凝胶置于花瓣上的数码照片,从图中可以看出,花瓣可牢固支撑气凝胶而不发生弯曲变形,表明 CNFs/RGO/Fe 具有轻质特性,计算其密度为 13.15 mg/cm^3 .从扫描电子显微镜(SEM)照片可以看出,气凝胶由层状多孔结构组成(图 1(b)),金属纳米颗粒均匀分布在 CNFs/RGO 复合片层上(图 1(c)). CNFs/RGO/Fe 的元素映射图(图 1(d)~1(f))显示,气凝胶中 C、O、Fe 元素分布比较均匀.通过电感耦合等离

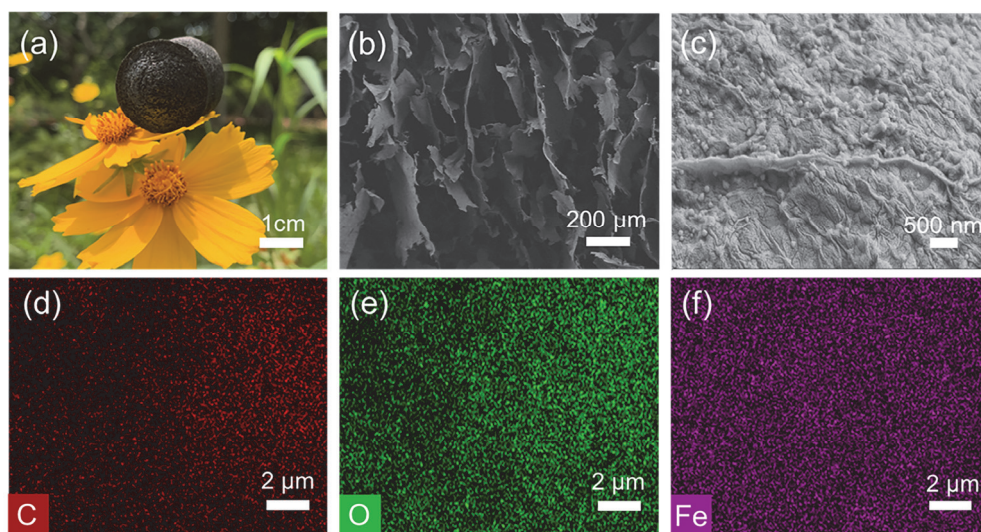


图 1 CNFs/RGO/Fe 气凝胶的(a) 数码照片; (b, c) SEM 图和(d~f) 元素映射图

Figure 1 (a) Digital photo, (b, c) SEM images and (d~f) element mappings of CNFs/RGO/Fe aerogel

子体发射光谱仪(ICP-OES)测试得出 CNFs/RGO/Fe 气凝胶中 Fe 的质量分数为 19.5%。

图 2(a)为不同气凝胶的压缩应力-应变曲线, 由图可知, CNFs/RGO/Fe 气凝胶被压缩至应变为 70%时, 应力为 16.4 kPa, 明显高于 CNFs、RGO 气凝胶。这是由于引入 CNFs 和 Fe 后, 促进了 RGO 凝胶化, 从而使复合材料机械强度提高。图 2(b)为制备的 CNFs/RGO/Fe 的 X 射线衍射(XRD)图, 从图中可以看出, CNFs/RGO/Fe 在 $2\theta=22.71^\circ$ 处出现较宽的 C(002)晶面衍射峰, 对应片层间距为 0.39 nm^[22]。位于 30.10° 、 35.42° 、 43.14° 、 57.38° 和 62.51° 处出现的衍射峰与 Fe₃O₄ (JCPDS No.19-0629)相匹配, 分别对应于 Fe₃O₄ 的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面^[23], 表明 CNFs/RGO/Fe 中含有 Fe₃O₄。此外, CNFs/RGO/Fe 在 2θ 为 45.78° 、 53.38° 和 78.87° 处出现微弱的衍射峰, 可分别对应于 Fe (JCPDS No.88-2324)的(111)、(200)和(220)晶面^[24], 表明 CNFs/RGO/Fe 中还含有少量 Fe⁰。

采用 X 射线光电电子能谱(XPS)进一步对 CNFs/RGO/Fe 的化学组成及其存在形式进行表征。从其 XPS 全谱图可知(图 2(c)), CNFs/RGO/Fe 中主要含有 C、O、Fe 元素。图 2(d)为 Fe 2p 的高分辨 XPS 谱图, 由图可知, 在结合能为 709.3 eV 和 722.9 eV 处分别出现了

对应于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的特征峰^[25]。将 Fe 2p 峰的 XPS 进行分峰拟合为 Fe⁰ (706.5 eV)、Fe²⁺ (722.5 eV 和 709.1 eV)、Fe³⁺ (725.5 eV 和 712.4 eV)和卫星峰(717.8 eV 和 731.4 eV), 表明 CNFs/RGO/Fe 中 Fe 元素以 Fe⁰、Fe²⁺、Fe³⁺ 的形式存在。

2.2 CNFs/RGO/Fe 的吸附性能

图 3(a)为不同气凝胶对 MB 的吸附去除曲线, 由图可知, CNFs、RGO、CNFs/RGO 和 CNFs/RGO/Fe 气凝胶与 MB 反应 60 min 后, 去除率分别为 72.6%、96.4%、98.8%和 97.1%。结果表明, CNFs 和 RGO 复合有利于 MB 吸附, 但引入少量 Fe 后, 吸附性能轻微下降。这可能是由于 CNFs 增大了 RGO 的片层间距, 使复合后气凝胶比表面积提高, 从而提升了对 MB 的吸附能力, 而 Fe²⁺ 会占据气凝胶表面部分吸附位点(如羧基、羟基), 因此引入 Fe 后吸附性能有略微下降。图 3(b)为吸附剂用量对吸附性能的影响, 从图中可以看出 MB 去除率随着 CNFs/RGO/Fe 用量的增大而增大, 当 CNFs/RGO/Fe 用量增大到 1 g/L 后, 继续增大其用量对 MB 去除率无明显提升。从温度变化对 CNFs/RGO/Fe 吸附 MB 的影响结果可知, 当温度从 298 K 升高到 328 K 时, MB 去除率由 97.1%降低到 92.6%(图 3(c)), 说明升高温度不利于吸附进行。根据图 3(d)中拟合曲线计算得到热力学参数 ΔH° 、

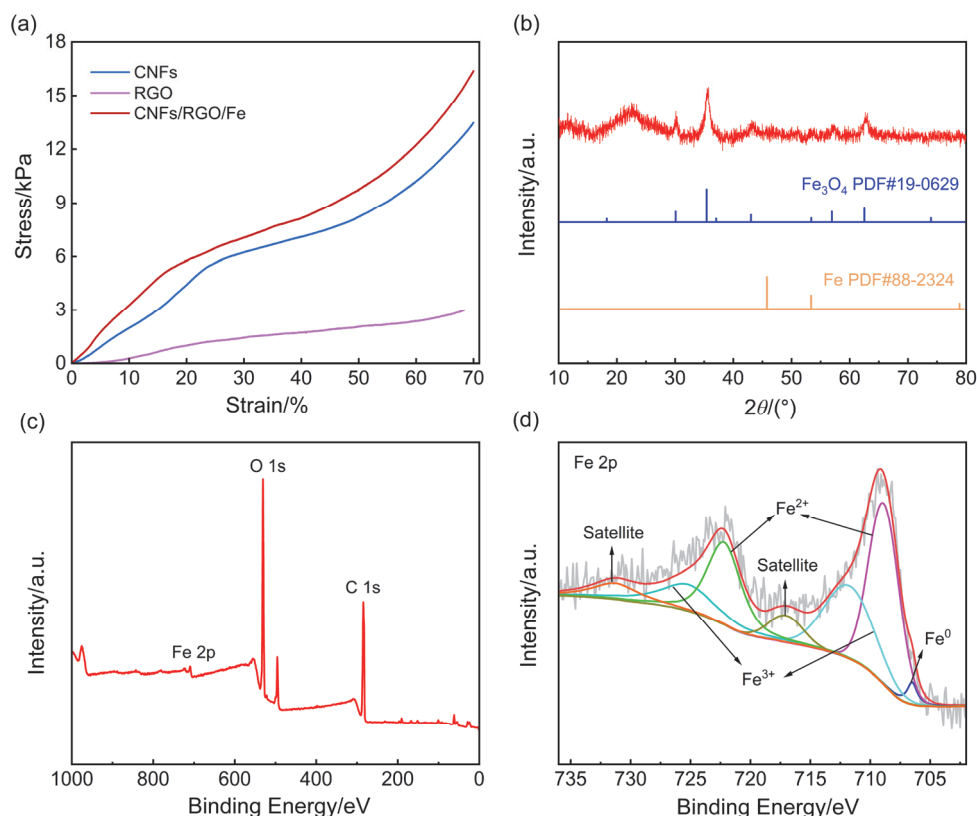


图 2 (a) CNFs、RGO 和 CNFs/RGO/Fe 气凝胶的压缩应力-应变曲线; CNFs/RGO/Fe 气凝胶的(b) XRD 谱图; (c) XPS 全谱图和(d) Fe 2p 高分辨 XPS 谱图

Figure 2 (a) Compression stress-strain curves of the CNFs, RGO and CNFs/RGO/Fe aerogels, (b) XRD patterns, (c) XPS full spectrum and (d) the high-resolution Fe 2p of CNFs/RGO/Fe aerogel

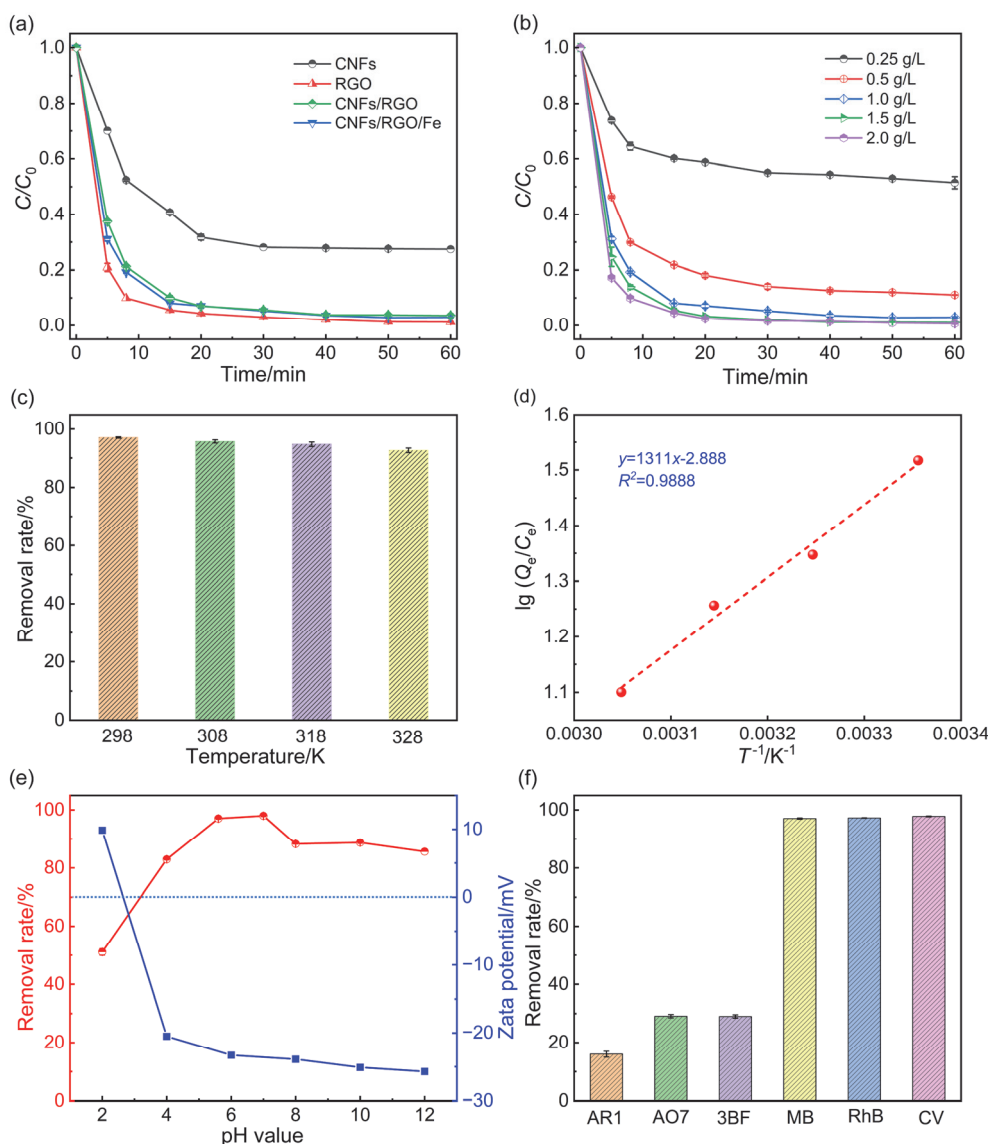


图3 (a) 不同吸附剂对 MB 的吸附($C_{\text{adsorbent}}=1$ g/L, $C_{\text{MB}}=200$ mg/L); (b) 吸附剂浓度和(c) 温度对 CNFs/RGO/Fe 吸附 MB 的影响; (d) 确定热力学参数的 $\lg(Q_e/C_e)$ 与 $1/T$ 的关系; (e) 初始 pH 值对 CNFs/RGO/Fe 吸附 MB 的影响; (f) CNFs/RGO/Fe 对不同染料的吸附($C_{\text{dye}}=200$ mg/L)

Figure 3 (a) The adsorption of MB by different adsorbents ($C_{\text{adsorbent}}=1$ g/L, $C_{\text{MB}}=200$ mg/L); (b) effects of adsorbent dosage and (c) temperature on adsorption of MB by CNFs/RGO/Fe; (d) the relationship between $\lg(Q_e/C_e)$ and $1/T$ of determining thermodynamic parameters; (e) effect of initial pH on adsorption of MB by CNFs/RGO/Fe; (f) the adsorption of different dyes by CNFs/RGO/Fe ($C_{\text{dye}}=200$ mg/L)

ΔS^0 和 ΔG^0 并列于表 S1(支持信息), 由表可知, ΔG^0 为负值, ΔH^0 为负值, 表明 CNFs/RGO/Fe 对 MB 的吸附是自发进行的放热过程. ΔS^0 为负值, 说明吸附过程中固液界面无序度降低^[26-27].

溶液 pH 值是影响吸附剂表面电荷和吸附质离子化程度的重要因素之一. 如图 3(e)所示, pH=7 和 pH=5.68(自然状态, pH 未调节)时, CNFs/RGO/Fe 对 MB 具有高吸附能力, MB 去除率分别达到 98.2% 和 97.1%. 这可归因于气凝胶与染料之间的强静电吸引力有利于吸附反应. 当 pH 减小时, CNFs/RGO/Fe 对 MB 去除率降低, 其原因是低 pH 条件下溶液中过多的 H^+ 与阳离子染料 MB 间发生竞争吸附, 不利于 MB 在气凝胶表面富集. 当 pH 增大时, MB 去除率亦呈下降趋势, 这是由于碱性

溶液中过多的 OH^- 通过静电作用与 MB 结合^[28], 从而阻碍了 CNFs/RGO/Fe 对 MB 的吸附. 以上结果表明, CNFs/RGO/Fe 吸附去除 MB 无需调节溶液 pH. 同时, 研究了不同阴离子(Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-})和阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+)对 CNFs/RGO/Fe 吸附 MB 的影响, 结果如图 S1(支持信息)所示. 从图中可以看出, 除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外, 其余离子对 MB 吸附几乎无影响, 这是由于二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与表面带负电荷的 CNFs/RGO/Fe 之间存在较强的静电引力, 占据了部分吸附位点所致. 此外, 探究了 CNFs/RGO/Fe 对不同染料的吸附性能, 从图 3(f)中可以看出, 气凝胶对阳离子染料 MB、RhB 和结晶紫(CV)具有良好的吸附效果, 染料去除率均在 95% 以上, 而对阴离子染料酸性红 1

(AR1)、酸性橙 7 (AO7)和活性红 195 (3BF)只存在少量的吸附,表明 CNFs/RGO/Fe 对阳离子染料具有选择性吸附.

2.3 吸附动力学和吸附等温线

图 4(a)~4(c)为 CNFs/RGO/Fe 对 MB、RhB 和 CV 的吸附容量随时间变化曲线,从图中可以看出,在 10 min 内, CNFs/RGO/Fe 对 MB、RhB 和 CV 的吸附容量快速增加,然后缓慢上升,直至达到平衡.采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,相关参数列于表 S2(支持信息).从表中可以看出,吸附数据与准二级动力学模型较为吻合,其相关系数 R^2 均高于准一级动力学模型,表明 CNFs/RGO/Fe 对 MB、RhB 和 CV 的吸附过程受化学作用的控制^[29-30].

本工作采用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型对 CNFs/RGO/Fe 吸附平衡数据进行拟合,结果如图 4(d)~4(f)和表 S3(支持信息)所示.由结果可知,与 Freundlich 等温模型相比,Langmuir 等温模型拟合更佳,其相关系数 R^2 更接近于 1,表明 CNFs/RGO/Fe 对 MB、RhB 和 CV 的吸附属于单分子层吸附^[31-32].此外,根据 Langmuir 模型计算得到 MB、RhB 和 CV 的最大吸附容量分别为 655.1 mg/g、696.5 mg/g 和 962.1 mg/g,该吸附容量高于已报道的大多数气凝胶吸附剂(表 S4,支持信息),表明 CNFs/RGO/Fe 是去除阳离子染料理想吸附材料.

2.4 CNFs/RGO/Fe 催化降解吸附质性能

利用 CNFs/RGO/Fe 吸附富集有机染料后从废水中分离,进而将其置于 PMS 溶液中对有机吸附质进行催化降解,并实现气凝胶的再生,用于下一次吸附实验.从图 5(a)可以看出,吸附 MB 后的 CNFs/RGO/Fe 置于 PMS 溶液中,溶液中 MB 浓度呈先上升后下降的趋势.这是由于吸附有 MB 的 CNFs/RGO/Fe 置于呈酸性的 PMS 溶液(pH 约为 2.7)中时会因离子交换作用发生部分解吸^[33],随后又被氧化降解.随着 PMS 浓度增大, CNFs/RGO/Fe 对 MB 降解速率增大.当 PMS 浓度增大至 1.5 g/L 时,60 min 内溶液中 MB 几乎被完全去除,且经氧化降解处理后的 CNFs/RGO/Fe 用于再次吸附 MB,可以获得 97.7%的再生效率(图 5(b)).因此,用于催化降解吸附质的 PMS 最佳浓度为 1.5 g/L.此外,通过 ICP-OES 测试可知 PMS 溶液中铁离子含量为 4.92 mg/L,计算可得损失 Fe 含量占气凝胶中总 Fe 含量的 2.52%(质量分数),表明 CNFs/RGO/Fe 具有较高稳定性.图 5(c)为 CNFs/RGO/Fe 催化降解吸附质后的循环吸附效果图,从图中可以看出,经吸附-降解重复使用 5 次后, CNFs/RGO/Fe 对 MB、RhB 和 CV 的去除率仍可达 81.6%、76.9%和 83.6%,说明 CNFs/RGO/Fe 可有效降解吸附质而再生.此外,从图 5(d)可知,降解循环过程 PMS 溶液中染料残留浓度均不超过 8 mg/L,说明 CNFs/RGO/Fe 再生过程可有效避免高浓度二次废水的产生.

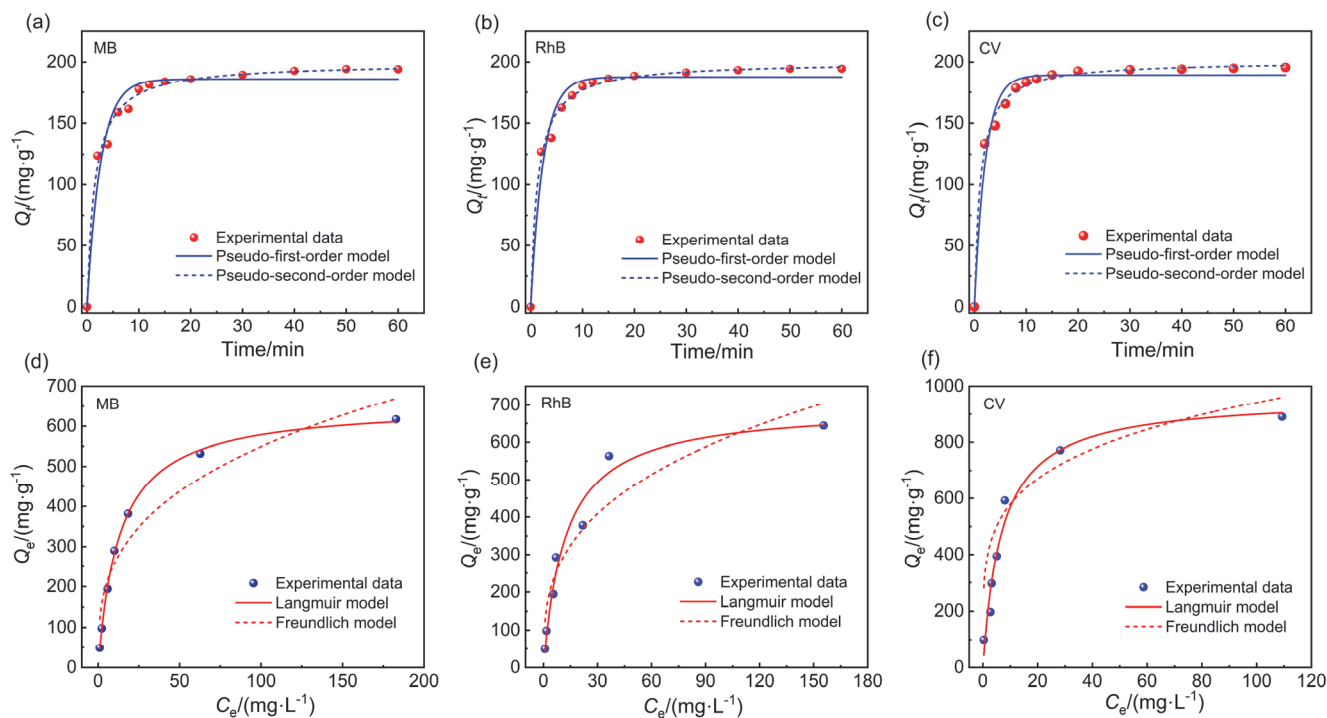


图 4 (a) MB, (b) RhB 和 (c) CV 吸附的准一级和准二级动力学模型拟合; (d) MB, (e) RhB 和 (f) CV 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合
Figure 4 Fits of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for the adsorption of (a) MB, (b) RhB and (c) CV; fits of Langmuir and Freundlich isotherm models for the adsorption of (d) MB, (e) RhB and (f) CV

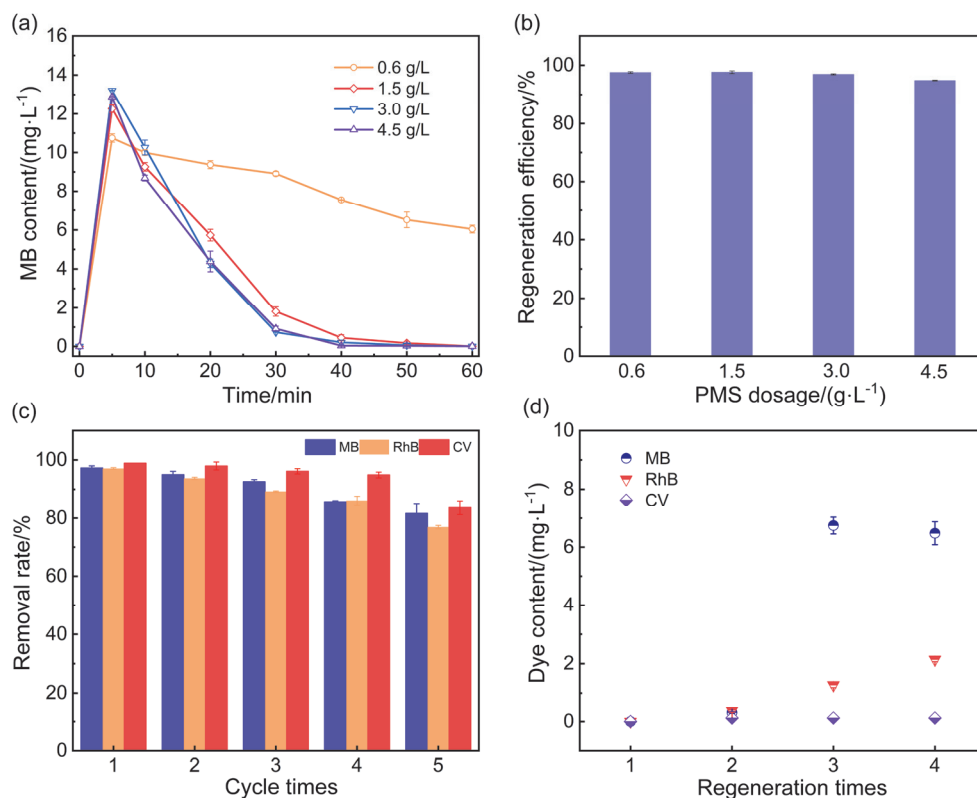


图5 PMS浓度对(a)解吸至溶液中MB降解和(b)CNFs/RGO/Fe再生效率的影响($C_{\text{CNFs/RGO/Fe}}=1\text{ g/L}$, $C_{\text{MB}}=100\text{ mg/L}$); (c)CNFs/RGO/Fe对MB、RhB和CV的循环吸附($C_{\text{CNFs/RGO/Fe}}=1\text{ g/L}$, $C_{\text{MB}}=100\text{ mg/L}$, $C_{\text{PMS}}=1.5\text{ g/L}$); (d)循环降解过程PMS溶液中MB、RhB和CV的残留浓度

Figure 5 Effect of PMS dosage on (a) degradation of MB in desorption to solution and (b) regeneration efficiency of CNFs/RGO/Fe ($C_{\text{CNFs/RGO/Fe}}=1\text{ g/L}$, $C_{\text{MB}}=100\text{ mg/L}$); (c) the cyclic adsorption of CNFs/RGO/Fe for MB, RhB, and CV ($C_{\text{CNFs/RGO/Fe}}=1\text{ g/L}$, $C_{\text{MB}}=100\text{ mg/L}$, $C_{\text{PMS}}=1.5\text{ g/L}$); (d) residual content of MB, RhB and CV in PMS solution during cyclic degradation

2.5 吸附和降解机理

从pH值对吸附性能的影响结果可知, CNFs/RGO/Fe与染料分子间存在强静电相互作用. 为进一步研究有机染料在CNFs/RGO/Fe上可能的吸附机理, 对吸附前、后气凝胶进行红外光谱(FTIR)分析. 如图6(a)~6(c)所示, 吸附MB、RhB、CV后气凝胶分别出现了归属于各染料特征峰, 表明CNFs/RGO/Fe成功捕获了目标染料分子. 同时, CNFs/RGO/Fe位于 3445 cm^{-1} (O—H键)和 1634 cm^{-1} (C=C键)处特征峰在吸附染料后均发生蓝移现象, 表明CNFs/RGO/Fe与染料分子间发生氢键作用和 π - π 相互作用^[34-35]. 从PMS降解处理后的气凝胶FTIR光谱图可以看出, 归属于染料特征峰基本消失, 说明CNFs/RGO/Fe上吸附的染料经PMS处理后被成功去除. 为研究染料在PMS溶液中降解去除机理, 采用电子顺磁共振(EPR)技术对CNFs/RGO/Fe活化PMS产生的活性氧物种进行检测. 如图6(d)所示, 在CNFs/RGO/Fe-PMS体系中加入5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)用于捕获自由基, 谱图中出现强度比为1:2:2:1的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物信号峰, 且其强度明显高于单独的PMS体系, 表明CNFs/RGO/Fe促进PMS活化产生了大量 $\cdot\text{OH}$. 此外, 在降解吸附质过程中

加入叔丁醇(TBA)作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂^[36], CNFs/RGO/Fe经PMS溶液再生后对MB、RhB和CV的去除率分别从95.0%、93.8%、98.0%降低至57.2%、76.7%、65.5%(图S2, 支持信息), 这是由于 $\cdot\text{OH}$ 被淬灭, 吸附在CNFs/RGO/Fe上的染料大部分无法在PMS溶液中降解, 导致CNFs/RGO/Fe再生后的吸附容量降低. 以上结果表明, CNFs/RGO/Fe活化PMS催化降解染料的机理是该过程产生了大量 $\cdot\text{OH}$, 实现了对被吸附染料的降解.

2.6 CNFs/RGO/Fe处理模拟染料废水的性能

鉴于实际染料废水中含有多种助剂、无机盐等成分^[37-38], 本工作采用河水代替去离子水配制含100 mg/L MB、500 mg/L葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、1000 mg/L碳酸钠(Na_2CO_3)、1000 mg/L碳酸氢钠(NaHCO_3)、1500 mg/L氯化钠(NaCl)、500 mg/L氢氧化钠(NaOH)、200 mg/L氯化铵(NH_4Cl)、100 mg/L十二烷基硫酸钠(SDS)的模拟染料废水, 进一步对CNFs/RGO/Fe的适用性进行探究. 从图7中可以看出, CNFs/RGO/Fe第一次使用时对模拟染料废水中MB去除率为97.4%, 经5次吸附-降解循环后, MB去除率仍可达78.5%, 且降解吸附质循环过程PMS溶液中染料残留浓度均不超过10 mg/L(图S3, 支

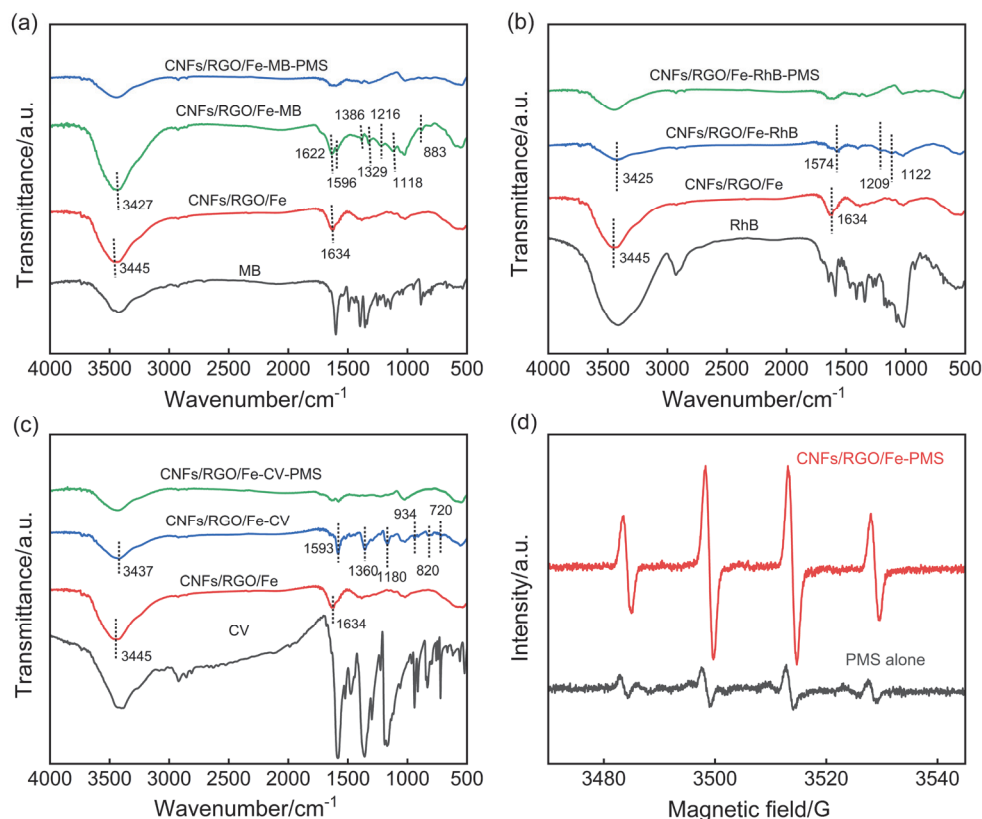


图6 (a) MB、CNFs/RGO/Fe 吸附 MB 前后及 PMS 处理后的 FTIR 谱图; (b) RhB、CNFs/RGO/Fe 吸附 RhB 前后及 PMS 处理后的 FTIR 谱图; (c) CV、CNFs/RGO/Fe 吸附 CV 前后及 PMS 处理后的 FTIR 谱图; (d) CNFs/RGO/Fe 活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 的 DMPO 自旋捕获 EPR 谱图

Figure 6 (a) FTIR spectra of MB, CNFs/RGO/Fe before and after adsorption of MB and after PMS treatment; (b) FTIR spectra of RhB, CNFs/RGO/Fe before and after adsorption of RhB and after PMS treatment; (c) FTIR spectra of CV, CNFs/RGO/Fe before and after adsorption of CV and after PMS treatment; (d) EPR spectra of DMPO- $\cdot\text{OH}$ in PMS activation by CNFs/RGO/Fe

持信息). 循环过程 CNFs/RGO/Fe 吸附性能轻微下降可归因于气凝胶中催化活性位点的少量损失不利于吸附质降解而导致的再吸附能力下降. 以上研究表明, CNFs/RGO/Fe 用于吸附-降解协同处理染料废水, 可实现复杂水体环境中有机污染物的有效去除.

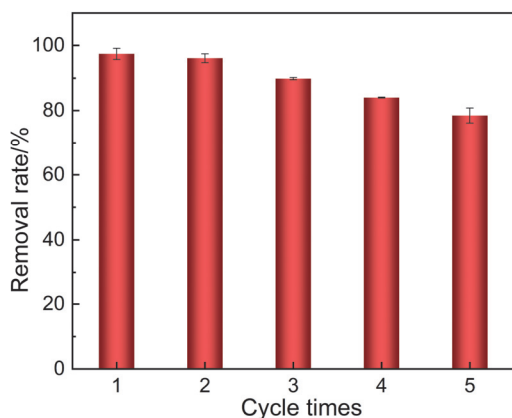


图7 CNFs/RGO/Fe 对模拟染料废水中 MB 的循环吸附($C_{\text{CNFs/RGO/Fe}} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{MB}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PMS}} = 1.5 \text{ g/L}$)

Figure 7 The cyclic adsorption of CNFs/RGO/Fe for MB in simulated dye wastewater ($C_{\text{CNFs/RGO/Fe}} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{MB}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PMS}} = 1.5 \text{ g/L}$)

3 结论

本工作利用纤维素纳米纤维和氧化石墨烯络合 Fe^{2+} , 制备了具有吸附和催化降解双重功能的铁掺杂纤维素纳米纤维/还原氧化石墨烯气凝胶(CNFs/RGO/Fe). 研究表明, CNFs/RGO/Fe 对阳离子染料 MB、RhB 和 CV 表现出优异的吸附性能, 其最大吸附容量分别为 655.1 mg/g 、 696.5 mg/g 和 962.1 mg/g . 吸附过程可用准二级动力学进行描述, 吸附等温数据符合 Langmuir 等温模型. 吸附机理表明 CNFs/RGO/Fe 与染料分子之间存在静电作用、 π - π 作用和氢键作用. 更重要的是, 吸附后 CNFs/RGO/Fe 可以活化 PMS 产生大量 $\cdot\text{OH}$, 在 PMS 溶液中实现对染料的降解去除和气凝胶的再生. 这一过程不仅有效减少了再生过程中二次污染的产生, 还使 CNFs/RGO/Fe 获得较好的重复使用性能. 该吸附-降解协同处理染料废水的研究为去除复杂水体中有机污染物提供了新的策略和方向.

4 实验部分

4.1 实验试剂和实验仪器

实验试剂和实验仪器见支持信息.

4.2 CNFs/RGO/Fe 的制备

4.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

氧化石墨烯的制备见支持信息.

4.2.2 CNFs/RGO/Fe 的制备

将 0.2 g CNFs 粉末均匀分散在 50 mL 水中, 在氮气氛围下依次加入 5.7143 g GO 分散液(质量分数为 1.75%)和 50 mL 0.036 mol/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 搅拌 30 min 后逐滴加入 80 mL 0.225 mol/L NaBH_4 溶液, 反应 60 min 后离心并用去离子水洗涤多次得到凝胶状物质. 将凝胶状物质置于模具中并在冰箱冷冻 12 h, 再经冷冻干燥 48 h 后, 得到 CNFs/RGO/Fe 气凝胶. 此外, 采用相同条件制备 CNFs 气凝胶、RGO 气凝胶和未添加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 CNFs/RGO 气凝胶.

4.3 吸附实验

称取 0.04 g CNFs/RGO/Fe 气凝胶加入到 40 mL 染料溶液中, 在 25 °C、130 r/min 条件下进行吸附实验. 在一定时间间隔内, 取出等量上清液, 然后采用紫外-可见吸收光谱仪测定染料浓度. CNFs/RGO/Fe 对染料的吸附容量和去除率计算公式分别如 Eq. (1)和 Eq. (2)所示:

$$Q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (1)$$

$$\text{Removal rate (\%)} = (C_0 - C_t)/C_0 \quad (2)$$

式中, Q_t (mg/g)表示 t 时刻吸附容量, C_0 和 C_t (mg/L)分别表示染料初始浓度和 t 时刻染料浓度, V (L)表示染料体积, m (g)表示气凝胶质量.

通过吸附热力学研究来探究吸附过程能量变化, 其方程表达式如下:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

$$\lg \frac{Q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (4)$$

式中, ΔG^0 (kJ/mol)为吉布斯自由能, ΔH^0 (kJ/mol)为焓变, ΔS^0 (kJ·mol⁻¹·K⁻¹)为熵变, R 为气体常数.

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行吸附动力学研究, 其方程表达式如下:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{1 + K_2 Q_e t}\right) \quad (6)$$

式中, Q_t 为 t 时刻的吸附容量, Q_e (mg/g)为吸附平衡时的吸附容量, K_1 (min⁻¹)和 K_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹)分别为准一级和准二级反应动力学方程速率常数.

采用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型对实验数据进行分析, 其方程表达式如下:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

式中, Q_e (mg/g)为平衡时吸附容量, Q_m (mg/g)为最大吸附容量, C_e (mg/L)为平衡浓度, K_L (L/mg)是与结合能有关的 Langmuir 常数, K_F 和 n 是分别代表吸附能力和强度的 Freundlich 常数.

4.4 降解吸附质和循环吸附实验

在 25 °C、130 r/min 条件下, 将吸附后的 CNFs/RGO/Fe 气凝胶置于 40 mL 1.5 g/L PMS 溶液中反应 60 min. 反应结束后, 取一定量的上清液, 采用紫外-可见吸收光谱仪测定 PMS 溶液中染料残留浓度. 然后, 将气凝胶从溶液中分离并用去离子水洗涤, 用于下一次吸附实验. CNFs/RGO/Fe 的再生效率计算公式如 Eq. (9)所示:

$$\text{Regeneration efficiency (\%)} = (Q_r/Q_0) \times 100\% \quad (9)$$

式中, Q_0 (mg/g)表示气凝胶初始的吸附容量, Q_r (mg/g)表示再生后吸附剂的吸附容量.

References

- [1] Pavithra, K. G.; Kumar, P. S.; Jaikumar, V.; Raian, P. S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, 75, 1.
- [2] Vigneshwaran, S.; Sirajudheen, P.; Karthikeyan, P.; Meenakshi, S. *Surf. Interfaces* **2021**, 23, 100920.
- [3] Fang, J.; Zhao, W. J.; Zhang, M. H.; Fang, Q. R. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 186. (in Chinese). (方婧, 赵文娟, 张明浩, 方千荣, 化学学报, **2021**, 79, 186).
- [4] Zhang, Y.; Hong, X.; Cao, X. W.; Huang, X. Q.; Hu, B.; Ding, S. Y.; Lin, H. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2021**, 13, 6359.
- [5] Wang, W.; Zhao, Y. L.; Bai, H. Y.; Zhang, T. T.; Ibarra-Galvan, V.; Song, S. X. *Carbohydr. Polym.* **2018**, 198, 518.
- [6] Liu, Q. M.; Li, Y. Y.; Chen, H. F.; Lu, J.; Yu, G. S.; Möslang, M.; Zhou, Y. B. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 382, 121040.
- [7] Gao, H.; Li, H. F.; Jing, C. Y.; Wang, X. B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 319, 111068.
- [8] Kang, W. W.; Cui, Y.; Yang, Y. Z.; Guo, M. C.; Zhao, Z. B.; Wang, X. Z.; Liu, X. G. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 417, 126160.
- [9] Xu, R. Q.; Liu, W. J.; Cai, J. Y.; Li, Z. H. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 257, 117876.
- [10] Zhao, M. K.; Zhang, S. F.; Fang, G. G.; Huang, C.; Wu, T. *Polymers* **2020**, 12, 2219.
- [11] Lee, S.; Moon, B. J.; Lee, H. J.; Bae, S.; Kim, T.; Jung, Y. C.; Park, J. H.; Lee, S. H. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2018**, 10, 17335.
- [12] Ren, F.; Li, Z.; Tan, W. Z.; Liu, X. H.; Sun, Z. F.; Ren, P. G.; Yan, D. X. *J. Colloid Interf. Sci.* **2018**, 532, 58.
- [13] Xiao, J. L.; Zhang, J. F.; Lv, W. Y.; Song, Y. H.; Zheng, Q. *Carbon* **2017**, 123, 354.
- [14] Jegadeesan, G. B.; Amirthavarshini, S.; Divya, J.; Gunarani, G. I. *Adv. Powder Technol.* **2019**, 30, 2890.
- [15] Yang, L. M.; Chen, W. D.; Sheng, C. H.; Wu, H. L.; Mao, N. T.; Zhang, H. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 549, 149300.
- [16] Oh, W. D.; Ng, C. Z.; Ng, S. L.; Lim, J. W.; Leong, K. H. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 230, 115852.
- [17] Xiao, S.; Cheng, M.; Zhong, H.; Liu, Z. F.; Liu, Y.; Yang, X.; Liang, Q. H. *Chem. Eng. J.* **2020**, 384, 123265.
- [18] Li, X. R.; Liu, Z. H.; Zhu, Y. J.; Song, L.; Dong, Z. J.; Niu, S.; Lyu, C. *Sci. Total Environ.* **2020**, 749, 141466.
- [19] Zhang, Y. P.; Peng, X. S.; Tian, J. Y.; Li, F.; Fan, X. T.; Ma, L. R.; Zhang, R. J. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 106856.
- [20] Chen, D.; Li, Q.; Shao, L.; Zhang, F.; Qian, G. R. *Desalin. Water Treat.* **2016**, 1944.
- [21] Wang, P.; Lou, X. Y.; Chen, Q. Q.; Liu, Y. J.; Sun, X. H.; Guo, Y. G.; Zhang, X. J.; Wang, R. X.; Wang, Z. H.; Chen, S.; Zhang, L.; Zhang, R. Q.; Guan, J. *Environ. Res.* **2022**, 214, 113780.

- [22] Sinha, S.; Andia, K. C.; Devi, N. A.; Swain, B. P. *B. Mater. Sci.* **2022**, 45.
- [23] Yang, X. G.; Jin, B. S.; Yu, L. L.; Zhu, F. H.; Xu, Y. Y.; Liu, R. J. *Mater. Res. Express.* **2021**, 8, 025011.
- [24] Shi, S. K.; Zhou, X. Y.; Chen, W. M.; Chen, M. Z.; Nguyen, T.; Wang, X.; Zhang, W. *RSC Adv.* **2017**, 7, 44632.
- [25] Ma, Y. Y.; Lv, X. F.; Xiong, D. B.; Zhao, X. S.; Zhang, Z. H. *Appl. Catal., B* **2021**, 284, 119720.
- [26] Ishtiaq, F.; Bhatti, H. N.; Khan, A.; Iqbal, M.; Kausar, A. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 147, 217.
- [27] Alnajrani, M. N.; Alsager, O. A. *Sci. Rep.* **2020**, 10, 794.
- [28] Wei, Y. R.; Ma, J.; Yuan, T. T.; Jiang, J. W.; Duan, Y. L.; Xue, J. Q. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 494 (in Chinese). (位亚茹, 马晶, 袁婷婷, 姜嘉伟, 段银利, 薛娟琴, 化学学报, **2022**, 80, 494).
- [29] Manippady, S. R.; Singh, A.; Basavaraja, B. M.; Samal, A. K.; Srivastava, S.; Saxena, M. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 1571.
- [30] Li, K. R.; Zhou, M. H.; Liang, L.; Jiang, L. L.; Wang, W. *J. Colloid Interf. Sci.* **2019**, 546, 333.
- [31] Xu, S. Z.; Lv, Y. L.; Zeng, X. F.; Cao, D. P. *Chem. Eng. J.* **2017**, 323, 502.
- [32] Li, Z. T.; Liu, D. M.; Cai, Y. D.; Wang, Y. P.; Teng, J. *Fuel* **2019**, 257, 116031.
- [33] Lyu, W.; Li, J. Q.; Zheng, L. L.; Liu, H.; Chen, J.; Zhang, W. Y.; Liao, Y. Z. *Chem. Eng. J.* **2021**, 414, 128931.
- [34] Joshi, P.; Sharma, O. P.; Ganguly, S. K.; Srivastava, M.; Khatri, O. P. *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, 608, 2870.
- [35] Pang, X. N.; Sellaoui, L.; Franco, D.; Netto, M. S.; Georgin, J.; Luiz Dotto, G.; Abu Shayeb, M. K.; Belmabrouk, H.; Bonilla-Petriciolet, A.; Li, Z. *Chem. Eng. J.* **2020**, 391, 123617.
- [36] Zhang, M.; Xiao, C. M.; Yan, X.; Chen, S. S.; Wang, C. H.; Luo, R.; Qi, J. W.; Sun, X. Y.; Wang, L. J.; Li, J. S. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54, 10289.
- [37] Suhan, M. B. K.; Shuchi, S. B.; Anis, A.; Haque, Z.; Islam, M. S. *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.* **2020**, 14, 100335.
- [38] Li, Y. Y.; Cao, P.; Wang, S.; Xu, X. L. *Bioresour. Technol.* **2022**, 347, 126691.

(Cheng, B.)