

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM _{2.5} 各组分污染特征及来源分析	安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)
基于时空混合效应模型的京津冀 PM _{2.5} 浓度变化模拟	范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)
2000~2018 年京津冀城市群 PM _{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联	赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)
海-陆大气交汇作用下青岛冬季大气 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)
硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟	张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)
省会城市不同功能区大气 PM _{2.5} 化学组分季节变化及来源分析	孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)
太原市冬季不同污染程度下 PM _{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势	任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)
郑州市冬季大气 PM _{2.5} 金属元素来源及健康风险评价	姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)
淄博市冬季 PM _{2.5} 载体金属元素污染特征、生态风险评价及来源分析	白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)
承德市 PM _{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评价	贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)
珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移	付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)
华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源	张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡尧, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)
基于模式过程分析技术天津地区 PM _{2.5} 污染气象成因分析	郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)
基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制	陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)
基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征	菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)
基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测	陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)
基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进	蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)
基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法	石耀耀, 胡京南, 褚咏昕, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)
重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估	曾景海, 王灿 (2436)
黄河流域水污染风险分区	周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)
黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征	李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)
黄河沉积物重金属时空分布与污染评价	王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)
APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源	沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)
河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系	肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)
太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析	胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)
洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性	胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)
富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹	郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)
基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析	马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)
暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析	张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)
鄱阳湖流域水葫芦 (<i>Eichhornia crassipes</i>) 对水体微塑料的吸附截留效应	李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)
太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评价	刘舒娇, 丁剑楠, 石波哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)
骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量	姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)
太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示	蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)
辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析	李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李青乾, 郑娜 (2586)
面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变	薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)
微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响	李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)
白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建	张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)
人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响	高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)
鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征	江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)
负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO ₂ -Sb-Ni 电极电催化氧化双酚 A	符远航, 刘安迪, 黄伟斌, 唐彬彬, 张进忠 (2640)
磁性 Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ 催化 H ₂ O ₂ 降解亚甲基蓝效能及机制	徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)
两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响	蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)
AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素	张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)
三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响	卢英源, 董小琦, 彭星星, 贾晓珊 (2685)
污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析	李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)
基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析	张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)
铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价	陈航, 王颖, 王澍 (2719)
典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响	周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)
两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤	孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)
基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测	王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)
紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征	徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)
不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价	邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)
木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响	申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)
生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响	郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)
戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素	何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)
模拟增温和降雨增加对撂荒草地土壤胞外酶活性及计量特征的影响	王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)
中国主要城市的城市化对局地增温的贡献	李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)
《环境科学》征订启事 (2293)	
《环境科学》征稿简则 (2426)	
信息 (2585, 2672, 2708)	

磁性 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 催化 H_2O_2 降解亚甲基蓝效能及机制

徐冬莹, 余静*, 郝旗, 杨迎春, 方淑红

(成都信息工程大学资源环境学院, 成都 610225)

摘要: 为制备易固液分离和稳定性好的高效非均相类 Fenton 催化剂, 利用正硅酸乙酯水解对 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒 (SF-MNPs) 进行功能化修饰, 制备得到 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (MZF@ SiO_2) 磁性纳米复合物催化剂, 采用透射电镜、X 射线光电子能谱和振动样品磁强计等对 MZF@ SiO_2 进行了表征, 以难生物降解偶氮染料亚甲基蓝 (MB) 为目标污染物, 考察了不同初始 pH 对 MZF@ SiO_2 催化效能的影响, 在近中性条件下 (pH = 6.5) 研究了 H_2O_2 用量、MZF@ SiO_2 投加量和温度等对 MB 去除率的影响, 及 MZF@ SiO_2 的稳定性和循环使用性能, 推测了催化反应机制. 结果表明, 无定形 SiO_2 将 SF-MNPs 完全包裹, MZF@ SiO_2 具有“核-壳”结构; 磁核 SF-MNPs 的结晶度好, 具有尖晶石结构; MZF@ SiO_2 的饱和磁化强度为 $18.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 剩磁和矫顽力均较低, 在水中的分散性和固液分离性能均较好. 当反应时间为 120 min, 温度为 303 K, MZF@ SiO_2 投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 的利用率为 74.50%, MB 的去除率可达 94.76%, 一级反应速率常数为 0.0466 min^{-1} , MZF@ SiO_2 具有较好的稳定性和循环使用性能. 该降解过程的速率控制步骤为固液界面反应, MZF@ $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的活化氧化物主要为 $\cdot\text{OH}$; 包覆层 SiO_2 能加速电子传递, 与 SF-MNPs 存在正协同作用; SF-MNPs 中存在氧空位, 有利于反应过程中的电子转移. 所制备的 MZF@ SiO_2 可磁分离, 催化效率高, 稳定性好, 可重复使用, 在实际印染废水处理中具有很好的应用前景.

关键词: 磁性催化剂; 非均相; 类 Fenton; 亚甲基蓝 (MB); 降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)05-2650-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108251

Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H_2O_2 Catalyzed by Magnetic $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$

XU Dong-ying, YU Jing*, HAO Qi, YANG Ying-chun, FANG Shu-hong

(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: To prepare high-efficiency heterogeneous Fenton catalysts with easy solid-liquid separation and good stability, $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles (SF-MNPs) were functionally modified through hydrolysis of tetraethylorthosilicate, and $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (MZF@ SiO_2) magnetic nanocomposite (MNC) catalysts were prepared. MZF@ SiO_2 was characterized using transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and a vibrating sample magnetometer. The effect of different initial pH on the catalytic performance of MZF@ SiO_2 was investigated using methylene blue (MB) refractory azo dye as the target pollutant. Under the initial near-neutral pH condition (pH = 6.5), the effects of H_2O_2 dosage, MZF@ SiO_2 dosage, and temperature on the removal efficiency of MB were investigated. The stability and recycling performance of MZF@ SiO_2 were studied, and the catalytic reaction mechanism was speculated. The results showed that SF-MNPs were completely encapsulated by amorphous SiO_2 , and MZF@ SiO_2 had a “core-shell” structure. Magnetic core SF-MNPs had good crystallinity with a spinel structure. The saturation magnetization of MZF@ SiO_2 was $18.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, and the remanence and coercivity were low. The dispersibility and solid-liquid separation performance of MZF@ SiO_2 were excellent in water. Under the condition of neutral pH, the utilization rate of H_2O_2 was 74.50%, and the removal rate of MB reached 94.76%. When the reaction time was 120 min, the temperature was 303 K, and the dosage of MZF@ SiO_2 was $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The first-order reaction rate constant was 0.0466 min^{-1} , and MZF@ SiO_2 had good stability and recycling performance. The solid-liquid interface reaction was the rate control step of the process. The reactive oxygen species in the MZF@ $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ system were $\cdot\text{OH}$ radicals. The coating layer SiO_2 could accelerate the electron transfer rate, and there was a positive synergistic effect between SiO_2 and SF-MNPs. The existence of oxygen vacancies in SF-MNPs was also conducive to the electron transfer in the heterogeneous Fenton-like reaction. The as-prepared MZF@ SiO_2 MNC catalysts had a superior catalytic activity with good stability, and they had the advantages of easy magnetic separation and reusability. Thus, MZF@ SiO_2 MNC catalysts have a wider range of potential applications in actual printing and dyeing wastewater treatment.

Key words: magnetic catalyst; heterogeneous; Fenton-like; methylene blue (MB); degradation

印染加工包括预处理、染色、印花和整理这 4 个工序, 每个工序排出的废水混合后即印染废水, 是除漂白之外的综合废水. 印染废水具有碱度高 (pH 常为 6.0 ~ 10.0)、水量大、COD 高、色度高和难降解等特点, 是难处理的工业废水之一. 常用的染料有偶氮染料、蒽醌染料和三苯甲烷类染料等, 其中偶氮染料占整个染料市场的 70%, 具有较强的生物毒性和致畸、致癌和致突变等作用^[1~4], 是典

型的难降解有机物. 偶氮染料对生态平衡与人类健康造成了极大威胁, 如何更好地处理废水中的偶氮染料是急需解决的问题.

高级氧化技术 (advanced oxidation process,

收稿日期: 2021-08-23; 修订日期: 2021-09-28

作者简介: 徐冬莹 (1995 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 171918340@qq.com

* 通信作者, E-mail: yujing@cuit.edu.cn

AOPs) 能利用活性极强的自由基, 例如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{Cl}^-$ 等, 通过电子转移、氢键加成或取代等反应, 使难生物降解的有机物的化学键断裂, 甚至将 C 和 H 最终氧化成为 CO_2 和 H_2O 。因偶氮染料难生物降解, 采用 AOPs 进行预处理能够提高偶氮染料废水的可生化性, 有助于提高后续的生物处理工艺的效果, 目前常用的 AOPs 主要有臭氧化技术^[5]、Fenton 技术^[6]、光催化技术^[7]、电化学技术^[8]和过硫酸盐氧化技术^[9]等。基于铁基或非铁基催化剂的非均相类 Fenton 技术可改善均相 Fenton 技术的不足^[10~12], 不易产生铁泥, 催化剂可重复利用, 是最常用的 AOPs 之一, 但非均相类 Fenton 技术存在反应速率低, 且大多数非均相催化剂的回收以过滤法为主, 存在催化剂分离周期较长和催化剂流失等问题, 大大增加了生产成本。因此, 制备可快速固液分离、稳定性强的高效催化剂是当前非均相类 Fenton 技术研究的重点之一。

将具有非均相类 Fenton 催化活性的磁性纳米颗粒(magnetic nanoparticles, MNPs)作为磁核, 构筑具有“核-壳”结构的磁性催化剂可借助磁分离实现催化剂的快速固液分离, 还可提高催化剂的稳定性。由于磁性催化剂在实际应用中需要借助于磁稳定床, 故需研发在磁场中易于磁化且具有适宜的饱和磁化强度、矫顽力小和去掉磁场时剩磁较低的磁性催化剂, 使其在使用中易于磁化形成稳定床层、并在磁场撤去后团聚程度较轻。而锰锌铁氧体($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) MNPs 分子中所含的 Fe 和 Mn 两种元素均具有优异的非均相类 Fenton 催化活性^[13, 14]; 且 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs 具有可调节的饱和磁化强度, 其饱和磁化强度随着锌含量 x 的增大而降低, 当 $x = 0.4$ 时, 即 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs, 饱和磁化强度最大^[15]; 此外, $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs 具有低矫顽力、低剩磁、极佳的化学稳定性和磁稳定性, 故可用 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs 为磁核构筑“核-壳”型非均相类 Fenton 磁性催化剂。

而选用和 MNPs 具有协同作用的壳层材料, 可加速过程的电子传递效率, 强化“核-壳”结构磁性催化剂的催化性能, 有助于制备高效的“核-壳”型磁性催化剂。 SiO_2 具有稳定的化学性质, 而且耐热、抗酸腐蚀和不易溶胀; SiO_2 具有可靠的生物相容性, 对生物机体无毒副作用, 对后续生化处理工艺中的微生物影响较小; 包覆了 SiO_2 外壳的磁性材料在水相溶液中分散性良好, 不易团聚; SiO_2 包覆层具有丰富的孔道结构及大量的硅羟基, 能富集浓缩污染物, 有利于污染物的降解; 有研究表明,

SiO_2 能加速过程的电子传递效率, 增强催化剂的活性^[16]。

本文以自制的锰锌铁氧体 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs (SF-MNPs) 为磁核, 利用正硅酸乙酯水解对 SF-MNPs 进行了功能化修饰, 制备得到“核-壳”型 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (MZF@ SiO_2) 磁性纳米复合物(magnetic nanocomposites, MNCs) 催化剂, 采用扫描电镜、透射电镜、X 射线光电子能谱和振动样品磁强计等对 MZF@ SiO_2 进行了表征, 以难生物降解的多环芳烃类偶氮染料亚甲基蓝(methylene blue, MB) 为目标污染物, 利用 MZF@ SiO_2 催化 H_2O_2 降解 MB, 探究了磁核 SF-MNPs 和壳层 SiO_2 之间的协同作用对催化效能的影响, 考察了不同初始 pH 值、 H_2O_2 用量、MZF@ SiO_2 投加量和反应温度等对 MB 去除率的影响; 确定了 MZF@ $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的活性氧化物, 推测了催化机制, 以期制备易固液分离、稳定性好和高效的非均相类 Fenton 催化剂提供切实可行的策略。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

亚甲基蓝(MB)、叔丁醇(TBA)、过氧化氢 [$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$]、正硅酸乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)、蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇(Ethanol)和香豆素($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$), 所用药品均为分析纯, 购于成都市科龙化工试剂厂; SF-MNPs(自制)。

UV-2250 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); SSA-4200 型孔隙及比表面积分析仪(北京比奥德电子技术有限公司); JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM, 日本 JEOL 公司); GENESIS 型能谱仪(EDS, 美国 EDAX 公司); JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司); BHV-525 型振动样品磁强计(VSM, 日本 Riken 公司); Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); ICPOES-725 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 安捷伦科技有限公司); JES FA200 型电子顺磁共振仪(EPR, 日本 JEOL 公司)。

1.2 MZF@ SiO_2 磁性催化剂的制备

实验前期利用溶胶-凝胶法已制备得到 SF-MNPs^[17], 将一定量的 SF-MNPs 加入柠檬酸溶液中, 调节 pH, 充分搅拌均匀, 然后加入一定量的氨水和正硅酸乙酯, 待反应完成后, 静置、冷却, 移去上层清液, 用无水乙醇和蒸馏水对沉淀进行 3 次抽滤洗涤, 然后在 333 K 下置于真空干燥箱内干燥 5 h, 制得 MZF@ SiO_2 MNCs^[18]。

1.3 实验方法

1.3.1 过氧化氢催化氧化实验

在一定温度下,将 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液(初始 pH 为 6.5)加入到 250 mL 锥形瓶中预热 30 min 后,加入一定量的 MZf@SiO_2 ,在一定温度、转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下吸附 60 min 后作为降解起点,然后加入一定量的 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 15\%$ 溶液并计时,利用紫外-可见分光光度计分析不同时刻降解液中的 MB 浓度^[19],采用快速消解分光光度法分析降解液中 COD 浓度^[20],采用钛盐分光光度法分析降解液中的 H_2O_2 浓度^[21]. MB 去除率、COD 去除率和 H_2O_2 利用率分别计算如下:

$$\text{MB 去除率} = [1 - (c_t/c_0)] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{COD 去除率} = \left[1 - \frac{c(\text{COD})_t}{c(\text{COD})_0}\right] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 利用率} = \left[\frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)_t}{c(\text{H}_2\text{O}_2)_0}\right] \times 100\% \quad (3)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为初始和不同时刻降解液中 MB 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{COD})_0$ 和 $c(\text{COD})_t$ 分别为初始和不同时刻降解液中 COD 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2)_0$ 和 $c(\text{H}_2\text{O}_2)_t$ 分别为初始和不同时刻降解液中的 H_2O_2 浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3.2 自由基淬灭实验

取 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液于 3 个 250 mL 锥形瓶中,在 303 K, 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下于恒温振荡器中预热 30 min 后,分别向锥形瓶中加入 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MZf@SiO_2 , 吸附 60 min 后,分别加入 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 15\%$ 溶液 4 mL 后,再分别加入 5 mL 叔丁醇、5 mL 糠醇($30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 5 mL 对苯醌($15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),降解 120 min 后,利用紫外-可见分光光度计分析降解液中的 MB 浓度.

1.3.3 pH 调节实验

取 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液于 250 mL 锥形瓶中,利用盐酸和氢氧化钠溶液调节 MB 溶液初始 pH 值分别为 3.5、4.5、5.5、6.5、7.5、8.5 和 9.5,然后加入 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MZf@SiO_2 ,在 303 K, 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下吸附 60 min 后作为降解起点,加入 4 mL 的 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 15\%$ 溶液后开始降解计时,利用紫外-可见分光光度计分析不同时刻降解液中的 MB 浓度.

1.3.4 稳定性及循环使用性能实验

(1)取 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液于 250 mL 锥形瓶中,在 303 K, 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下于恒温振荡器中预热 30 min 后,加入 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MZf@SiO_2 ,在 303 K, 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下吸附 60 min 后,加入 4 mL 的 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 15\%$ 溶液

后开始降解计时,利用 ICP 分析不同时刻降解液中 Mn、Zn 和 Fe 的浓度.

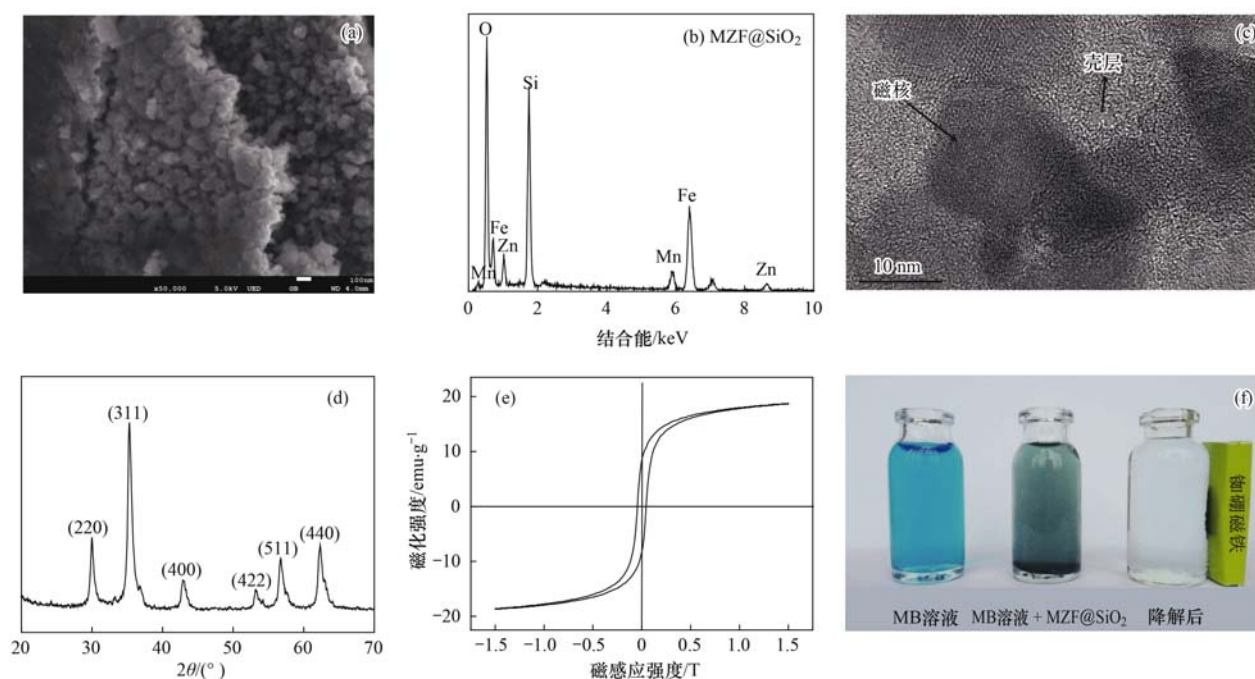
(2)取 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液于 250 mL 锥形瓶中,在 303 K, 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下于恒温振荡器中预热 30 min 后,加入 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MZf@SiO_2 ,在 303 K, 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下吸附 60 min 后,加入 4 mL 的 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 15\%$ 溶液降解 120 min,将使用过的催化剂通过外加磁场分离后,用去离子水水洗 3 次,然后再次重复上述步骤,如此循环 4 次,计算每一个循环的 MB 去除率.

2 结果与讨论

2.1 MZf@SiO_2 的表征

由图 1(a)可见, MZf@SiO_2 的表面粗糙,蓬松多孔,呈颗粒状, BET 分析结果表明, MZf@SiO_2 的比表面积、孔容和最可几孔径分别为 $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 3.0 nm , 其较大的比表面积和孔容,有利于 MB 吸附污染物,提高降解效率;由图 1(b)可知 MZf@SiO_2 由 O、Si、Mn、Zn 和 Fe 组成,根据 MZf@SiO_2 的能谱分析(EDS)结果可得各元素含量分别为 33.96%、20.79%、6.19%、6.57% 和 32.49%. 在图 1(c)中,深色部分为磁核 SF-MNPs,浅色部分为无定形的 SiO_2 壳层, SF-MNPs 被包裹在 SiO_2 壳层中, MZf@SiO_2 具有“核-壳”结构. 图 1(d)为 MZf@SiO_2 的 XRD 谱图,未发现晶态 SiO_2 特征衍射峰存在,说明壳层 SiO_2 以无定形的形态存在;在 29.7° 、 35.0° 、 42.5° 、 52.7° 、 56.2° 和 61.7° 处的衍射峰分别对应于 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 的晶面反射,且与具有尖晶石结构的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 标准图谱(JCPDS74-2401)相一致, XRD 谱图中各衍射峰尖锐、强度大且无其它杂相的衍射峰,表明所制备的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs 的纯度较高,结晶度好,具有尖晶石结构;利用 (311) 晶面对应衍射峰的 FEHM,通过谢乐公式估算得到平均晶粒尺寸为 13.5 nm . 图 1(e)为 MZf@SiO_2 的磁滞回线,其饱和磁化强度为 $18.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,适宜的饱和磁化强度可保证磁分离效果;剩磁和矫顽力分别为 $8.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.044 T ,较低的剩磁和矫顽力,可保证 MZf@SiO_2 在多次使用后,仍具有较好的分散性. 图 1(f)为 MZf@SiO_2 的磁分离效果, MZf@SiO_2 只需轻微振荡即可在溶液中均匀分散,且磁分离效果极佳.

图 2(a)为 MZf@SiO_2 的 XPS 全谱扫描图,位于 1021.6、711.0、641.7、532.4 和 103.2 eV 处的电子结合能 (BE) 峰分别对应于 Zn 2p、Fe 2p、



(a) SEM 图, (b) EDS 谱图, (c) HRTEM 图, (d) XRD 谱图, (e) 磁滞回线, (f) 磁分离

图 1 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 的表征

Fig. 1 Characterizations of $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$

$\text{Mn } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Si } 2p$, 表明样品 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 由 Mn 、 Zn 、 Fe 、 O 和 Si 组成, 与 EDS 的结果相吻合。

图 2(b) 为 $\text{Fe } 2p$ 高分辨的 XPS 图谱, 其中 2 个主峰的 BE 分别为 711.5 eV 和 725.5 eV, 分别对应于 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$, 同时 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 分别在 719.4 eV 和 733.5 eV 有两个卫星峰, 表明 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 中存在 Fe(III) [22]。 $\text{Fe } 2p$ 高分辨的 XPS 图谱拟合结果表明, 711.4 eV 和 725.3 eV 处的峰分别对应于 Fe(II) , 713.3 eV 和 726.9 eV 的峰分别对应于 Fe(III) [23,24]。

如图 2(c) 所示, $\text{Mn } 2p$ 高分辨的 XPS 图谱在 BE 为 642.2 eV 和 653.9 eV 处的两个峰, 分别对应于 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$, 且 $\text{Mn } 2p$ 的自旋轨道分裂能为 11.7 eV, 表明 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 中存在 Mn(III) 和 Mn(IV) [25,26]。 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 峰在 642.2 eV 处可拟合为 3 个峰, 640.8 eV 处的峰表明 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 中存在 Mn(II) , 而 641.8 eV 和 642.9 eV 两处的峰分别对应于 Mn(III) 和 Mn(IV) [27]; $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 在 653.9 eV 处的峰可拟合为 3 个峰, 652.7 eV 处的峰对应于 Mn(II) , 而在 653.8 eV 和 654.9 eV 处的峰分别对应于 Mn(III) 和 Mn(IV) [28]。

图 2(d) 为 $\text{Zn } 2p$ 高分辨的 XPS 图谱, BE 为 1 022.3 eV 和 1 045.1 eV 处的两个峰分别对应于 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn } 2p_{1/2}$ [29]。 位于 1 022.3 eV 处的 BE 峰表明 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 中 Zn 主要以 Zn(II) 的化合态形式存在; 此外, $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 峰中心显示出非常好的对称

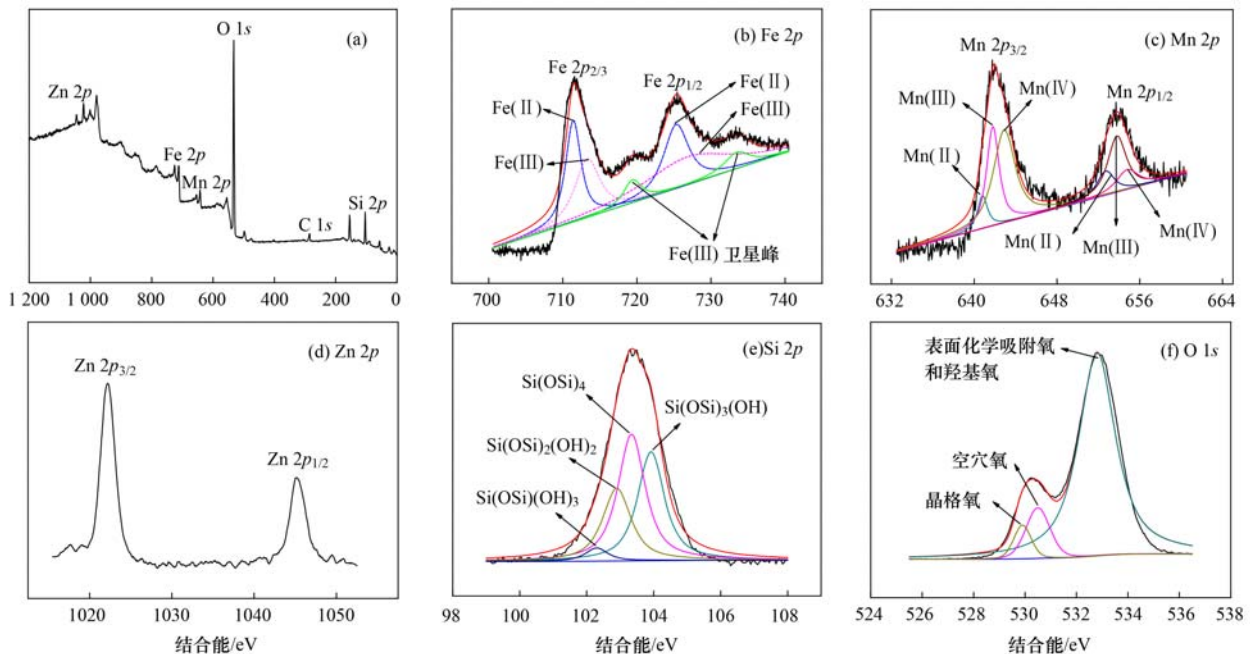
性, 说明 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 没有多余的锌存在 [30]。

由正硅酸乙酯水解得到的 SiO_2 含有 4 种聚合度不同的硅: $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3(Q_1)$ 、 $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2(Q_2)$ 、 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})(Q_3)$ 和 $\text{Si}(\text{OSi})_4(Q_4)$ [31], 且不同聚合度的硅的相对含量由小到大的顺序为: $Q_1 < Q_2 < Q_3 < Q_4$ [32]。 图 2(e) 为 $\text{Si } 2p$ 高分辨的 XPS 图谱, 根据 102.3、102.9、103.9 和 103.3 eV 各拟合峰的峰面积计算得到硅含量分别为 3.5%、23.5%、33.3% 和 39.7%, 即各拟合峰分别对应: $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ 和 $\text{Si}(\text{OSi})_4$, 该结果进一步表明 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 表面具有丰富的硅羟基, 有利于富集 MB, 提高催化降解底物的浓度, 从而提高催化效能。

由图 2(f) 可见, $\text{O } 1s$ 高分辨的 XPS 图谱可拟合得到结合能分别为 529.9、530.5 和 532.8 eV 这 3 个峰, 其中 532.8 eV 对应于表面化学吸附氧及羟基氧 [33], 529.9 eV 可归属于磁核 SF-MNPs 中的晶格氧, 而 530.5 eV 对应为 SF-MNPs 中的空穴氧 [34], 而晶体中氧空位的存在, 对催化过程中的电子转移具有强化作用。

2.2 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 活化 H_2O_2 去除 MB 的效能

当反应 120 min, 只加入 H_2O_2 时, MB 去除率为 10.64%; 不加 H_2O_2 , 只加入 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 或 SF-MNPs 时, MB 去除率分别为 20.94% 和 16.38%, 前者对 MB 的去除效果好于后者, 这是由于此时主要依靠材料的吸附作用去除 MB [35], 而 $\text{MZF}@ \text{SiO}_2$ 具

图2 MZF@SiO₂ 的XPS谱图Fig. 2 XPS spectra of MZF@SiO₂

有较大的比表面积, 且其表面有丰富的硅羟基^[36, 37], 因此MZF@SiO₂对MB的去除效果强于SF-MNPs; 在SF-MNPs + H₂O₂体系中MB去除率为34.17%, 而在MZF@SiO₂ + H₂O₂体系中, MB去除率可达94.76%, 这表明SF-MNPs催化分解H₂O₂的能力较弱, 而MZF@SiO₂能有效活化H₂O₂产生活性氧化物(ROS), 使得MB分解或矿化, 从而提高了MB的去除率。

在MZF@SiO₂ + H₂O₂体系中, 当分别加入淬灭剂叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)和对苯醌(*p*-BQ)后, MB去除率从94.76%分别降至73.94%、92.00%和92.18%, 表明MZF@SiO₂ + H₂O₂体系中产生的ROS以羟基自由基($\cdot$ OH)为主, MZF@SiO₂能有效活化H₂O₂产生 $\cdot$ OH; 而体系中单线态氧(¹O₂)、超氧自由基(HO₂ $\cdot$)或超氧阴离子($\cdot$ O₂⁻)非主要的ROS, 对MZF@SiO₂ + H₂O₂体系降解MB的贡献不大。

为进一步验证MZF@SiO₂ + H₂O₂体系中生成了 $\cdot$ OH, 可借助自由基捕获剂5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)与 $\cdot$ OH形成DMPO-OH加合物, 而DMPO-OH具有峰强度为1:2:2:1的EPR特征图谱, 由图3可见, 当仅有DMPO和H₂O₂时, EPR图谱有微弱的DMPO-OH的特征信号, 主要是H₂O₂自身分解产生的 $\cdot$ OH被DMPO捕获所致; 当DMPO加入MZF@SiO₂ + H₂O₂体系后, 5 min和10 min的EPR图谱均出现了峰强度为1:2:2:1的特征信号, 且随着时间的增加, DMPO-OH的EPR特征信号逐渐增强, 进一步证实MZF@SiO₂确能催化分

解H₂O₂产生 $\cdot$ OH, 与淬灭实验结果相吻合。

与SF-MNPs + H₂O₂体系相比较, 在MZF@SiO₂ + H₂O₂体系中, MB去除率显著提高, 表明SiO₂包覆层对于提高MZF@SiO₂的催化效能具有非常重要的作用, 一方面可能是由于SiO₂包覆层具有较大的比表面积和丰富的硅羟基, MB和H₂O₂极易聚集或吸附在MZF@SiO₂的表面, 反应底物浓度提高, 有利于提高化学反应速率; 另一方面, 可能是由于包覆层SiO₂能加速电子传递速率, 有利于提高 $\cdot$ OH的利用率, 从而促进MB的降解。为探究MZF@SiO₂中包覆层SiO₂是否能加速电子传递速率, 本文以MB作为电活性探针, 以甘汞电极作为参比电极, 分别用MZF@SiO₂、SiO₂和SF-MNPs对玻碳电极(GCEs)进行修饰, 采用循环伏安法得到了各自对应的循环伏安曲线。前期实验测得未修饰的GCEs的还原电位约为0.2 V, 由图4可以看出, 经MZF@SiO₂修饰的GCEs比未修饰的GCEs具有较低的还原电位^[38], 表明MZF@SiO₂在MB的降解过程中具有催化活性; 经MZF@SiO₂修饰的GCEs比分别用SiO₂和SF-MNPs修饰的GCEs具有更负的还原峰电位和更高的还原峰电流^[39], 说明SiO₂与SF-MNPs之间存在正协同作用, MZF@SiO₂具有更快的电子传递速率, 能促进在其表面发生的氧化还原反应, 有利于MB的降解, 这也与其它文献中的结论相一致^[16]。

2.3 初始pH对MB去除的影响

pH是影响Fenton反应的重要因素之一, 如图

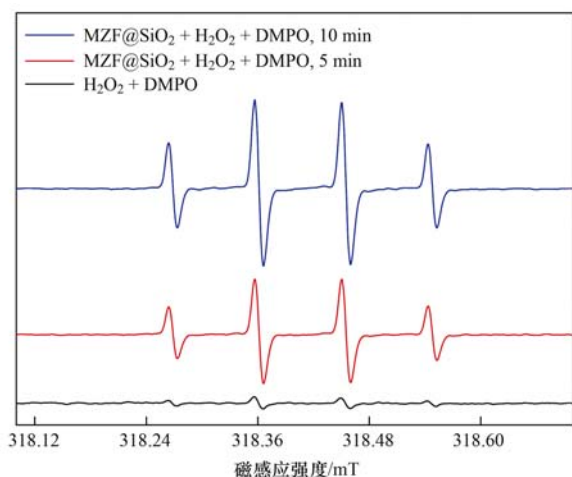
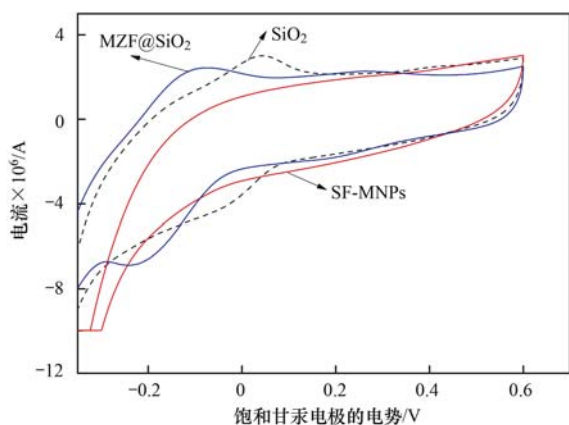
图3 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ 加合物的 EPR 谱图

Fig. 3 EPR spectra of $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ adducts in the $\text{MZF} @ \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ system



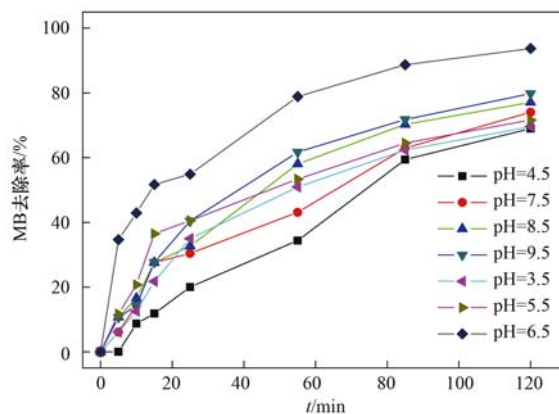
MB 浓度: $0.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaCl 电解液浓度: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图4 循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curve

5 所示, 当初始 pH 值在 3.5 ~ 9.5 范围内, $\text{MZF} @ \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 MB 均具有较好的去除效果, $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 的催化活性受 pH 值影响不大, 表明催化活性中心位于 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 的表面, MB 的催化降解应该发生在固液界面^[16, 40]; 当反应时间为 120 min, 初始 pH 为 6.5 时, MB 的去除率最高, 可达 94.76%, 这说明 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 在近中性 pH 条件下具有优异的催化性能. 这可能是由于具有“核-壳”结构的 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 具有较大的比表面积, 其等电点 (pH_{PZC}) 为 2.5, 当初始 pH 值在 3.5 ~ 9.5 范围内时, $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 表面带负电荷, 而 MB 为阳离子型偶氮染料, 故 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 对 MB 的富集效果好, 提高底物浓度有利于降解; 有研究表明, Mn 在近中性的条件下具有优异的非均相类 Fenton 催化活性^[41], 加之 SiO_2 可加速电子传递速率, 因此在近中性条件下 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 具有较高的 MB 去除率.

$\text{MZF} @ \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系在高 pH ($\text{pH} > 5.0$) 条件下仍具有高效的催化性能, 拓宽了 Fenton 体系的 pH 使用范围; 印染废水的 pH 通常在 6.0 ~ 10.0 之间, 若以 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 作为非均相类 Fenton 催化剂处理中性或碱性的印染废水, 无需调节废水的 pH, 可极大地节约生产成本.



MB 浓度: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量: $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度: $0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 303 K, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图5 初始 pH 值对 MB 去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on MB removal efficiency

2.4 H_2O_2 和 $\text{MZF} @ \text{SiO}_2$ 加入量对 MB 去除的影响

在非均相类 Fenton 技术中, H_2O_2 是直接参与降解反应的重要底物, 其浓度对降解反应具有重要影响^[42, 43], 同时也应尽可能提高 H_2O_2 的利用率, 降低生产成本. 由图 6(a) 可知, 当 H_2O_2 的加入量逐渐增加, MB 的去除率逐渐增加, 当 H_2O_2 的加入量为 $0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解 120 min, MB 的去除率最高, 可达 94.76%, 这是因为随着 H_2O_2 加入量的增加, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 量随之增加, 适宜的 H_2O_2 加入量, 可使得 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率与自由基的利用速率能有效协同, 有效提高体系的氧化能力及 H_2O_2 利用率, 从而使得 MB 的去除率随之增加; 但当 H_2O_2 的加入量增加至 $0.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MB 的去除率下降为 88.26%, 这是由于过多的 H_2O_2 会导致 H_2O_2 自身分解加剧, 也会导致 $\cdot\text{OH}$ 与 H_2O_2 反应生成活性较低的超氧自由基 ($\text{HO}_2 \cdot$), $\text{HO}_2 \cdot$ 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 H_2O 和 O_2 , 该过程对 $\cdot\text{OH}$ 有清除作用, 故导致 MB 的去除率下降. 当 H_2O_2 的加入量为 $0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解 120 min 时, 可计算得到 H_2O_2 的利用率为 74.50%^[44], 较高的 H_2O_2 利用率有助于保持较高的 MB 的去除率, 也有利于降低生产成本.

但是, H_2O_2 的加入也会对体系带来一些不利的影响, 比如残留的 H_2O_2 会导致废水的 COD 增加^[45, 46], 虽然这种 COD 对环境没有任何危害, 但有可能影响后续的生化处理中的微生物的活性, 还

有可能会使处理后的废水达不到排放标准. 如图 6 (b) 所示, 当 H_2O_2 的加入量为 $0.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率随降解时间的增加而增加, 当降解时间为 600 min 时, COD 去除率可达 90%, 此后 COD 去除率变化不大, 为消除残留的 H_2O_2 对废水或后续工段带来的不利影响, 可采用延长降解时间的方法.

由图 6(c) 可见, 当 MZF@SiO_2 投加量在 $0.4 \sim 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, MB 的去除率随着 MZF@SiO_2 投加量的增加而增加, 反应 120 min, MZF@SiO_2 投加量为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MB 的去除率为 46.43%; 当 MZF@SiO_2 投加量增加到 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MB 的去除率提高

至 94.76%, MZF@SiO_2 的投加量越多, 反应体系中的催化活性位点就越多, 催化效果就越好, 污染物的去除效率越高. 当 MZF@SiO_2 投加量为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MB 的去除率反而下降, 仅为 40.38%, 这可能是由于 MZF@SiO_2 投加量过多, 影响了 H_2O_2 在水相中的传质效率; MZF@SiO_2 投加量过多也可能导致部分活性位点被掩盖, 难以发挥催化作用. 故实验条件下最佳催化剂投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.5 温度对 MB 去除的影响

印染废水的温度常为 323 K 左右^[45], 故在 303 ~ 323 K 范围内, 考察了温度对 MZF@SiO_2 活化 H_2O_2 去除 MB 的影响. 由图 7(a) 所示, 随着温度升高, MB 的降解速率加快; 当温度分别为 303 K 和 323 K, 反应时间为 20 min, MB 的去除率分别为 55.0% 和 92.0%; 当反应时间超过 60 min, 温度对 MB 的去除率影响不大. 较高的反应温度, 除增加能耗外, 也有可能加剧 H_2O_2 分解或者使得 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率加快, 从而导致 H_2O_2 利用率降低, 因此, 最佳反应温度可选择为 303 K.

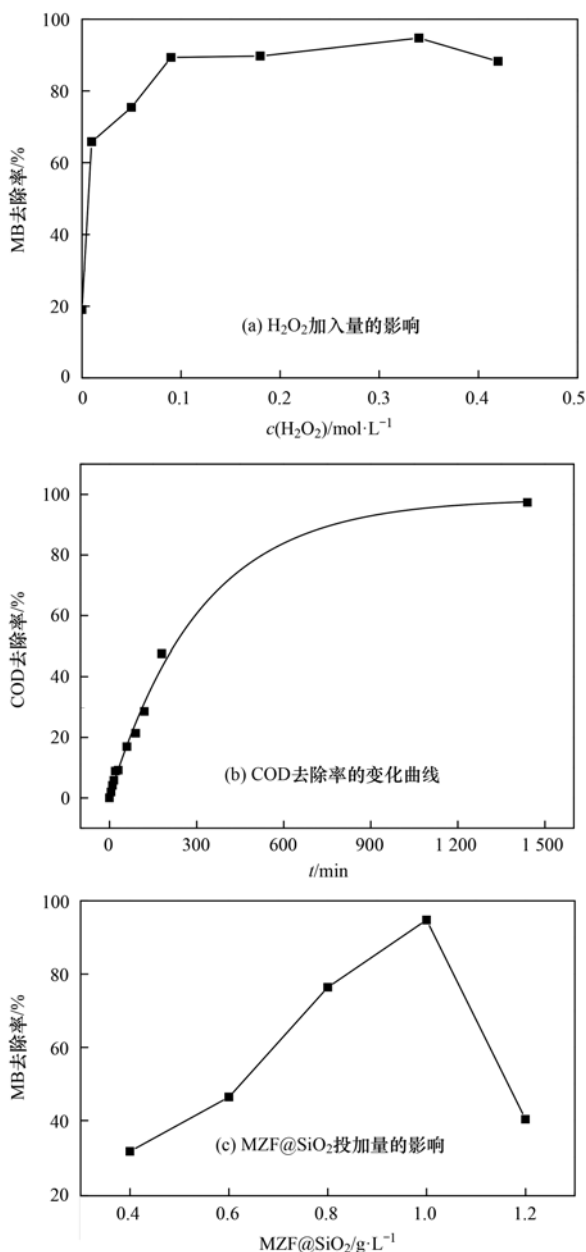
由图 7(a) 可知, 不同温度下, 反应 30 min 后, MB 的浓度变化不大, 实际过程中, 去除污染物的降解时段可选择不超过 30 min; 同时采用尝试法对降解 30 min 内的动力学数据进行了分析, 结果表明 MZF@SiO_2 活化 H_2O_2 降解 MB 可用一级反应动力学描述, 图 7(b) 为一级反应动力学模型的拟合结果, 反应速率常数(k_1) 如表 1 所示, k_1 随温度升高而逐渐增加, 意味温度升高, 降解反应速率加快, 这是因为温度增加, 可以提供更多的能量来克服反应的能垒^[45]. 根据 Arrhenius 方程可得式(4), 用不同温度下 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图, 拟合得一直线, 其斜率为 3557.63, 计算得到 MB 降解反应的表现活化能(E_a) 为 $29.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 通常, 对于扩散控制的化学反应过程, 活化能常在 $12 \sim 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内^[45, 47, 48], 因此 MB 降解过程不是扩散控制过程, 该过程的速率控制步骤为固液界面反应, 该结论也与上述研究结果相吻合.

$$\ln k_1 = \ln A - (E_a/RT) \quad (4)$$

式中, k_1 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子, min^{-1} ; E_a 为表面活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为热力学温度, K.

2.6 MZF@SiO_2 的稳定性及循环使用性能

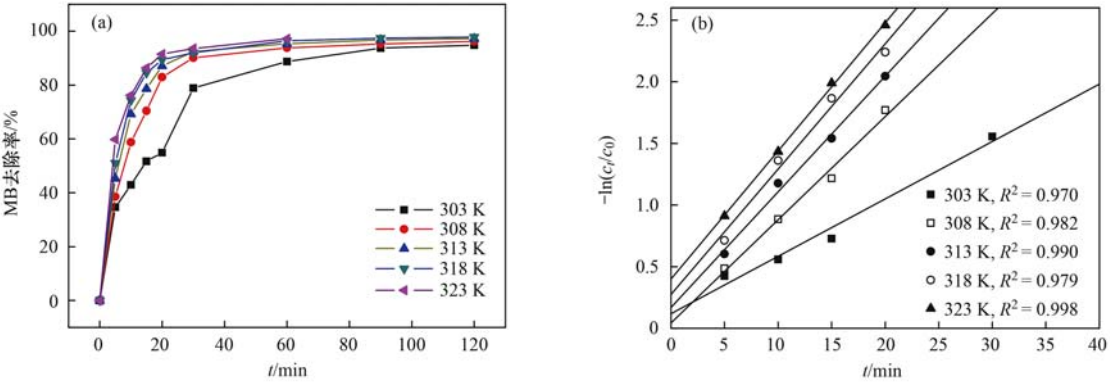
为了考察催化降解过程中 MZF@SiO_2 的稳定性, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析了不同时刻的降解液中 Fe、Mn 和 Zn 的浓度. 如表



MB 浓度: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投加量: $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 H_2O_2 浓度: $0.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=6.5, 303 K, $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

图 6 不同反应条件对 MB 降解的影响

Fig. 6 Effect of various conditions on MB removal efficiency



(a) 温度对 MB 去除率的影响, (b) 不同温度的一级反应动力学模型的拟合结果; MB 浓度: $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投加量: $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度: $0.34\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.5$, 303 K , $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

图 7 温度对 MB 降解的影响

Fig. 7 Effect of temperature on MB degradation

2 所示, 30 min 和 60 min 的降解液中均未检测出 Fe, 90 min 时 Fe 的浓度为 $0.030\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此后降解液中 Fe 的浓度变化不大; 而降解液中 Mn 和 Zn 的浓度随着降解时间的增加而逐渐增加, 降解 120 min, 降解液中 Mn 和 Zn 的浓度仍符合《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的要求. 根据 120 min 的降解液中 Fe、Mn 和 Zn 的浓度, 可计算得到此时溶出的锰锌铁占加入催化剂质量的 0.86%, 因此, MZF@SiO_2 具有较好的稳定性. 虽然降解过程中溶出了少量的铁, 有文献指出, 当溶液中总铁的浓度小于 $3.920\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 一般类 Fenton 反应仍以界面反应为主^[49], 因此 MZF@SiO_2 催化 H_2O_2 是以固液界面

反应为主, 与前述实验结果相吻合. 新鲜 MZF@SiO_2 的 MB 去除率为 94.76%, 当 MZF@SiO_2 循环使用到第 3 次时, MB 的去除率仍能达到 92.37%; 从第 4 次循环开始, MB 的去除率下降为 76.06%, 有可能是因为降解产物沉积在催化剂表面所致, 具体原因有待进一步研究. 表 3 为不同磁性类 Fenton 催化剂降解 MB 的性能对比, 本文所制备的 MZF@SiO_2 具有较高的反应速率常数, 降解反应速率快, 催化效率高, 循环使用性能佳, 稳定性强, 具有广阔的应用前景.

表 2 不同时刻降解液中 Fe、Mn 和 Zn 的浓度

Table 2 Concentrations of Fe, Mn and Zn in the degradation liquid at different time

降解时间/min	$c(\text{Fe})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Mn})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Zn})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
30	ND	3.289	3.541
60	ND	3.583	4.077
90	0.030	3.759	4.434
120	0.033	3.888	4.653

表 1 不同温度下一级反应动力学常数 (k_1)

Table 1 Value of kinetic constant of the first order reaction (k_1) at different temperatures

T/K	303	308	313	318	323
k_1/min^{-1}	0.046 6	0.083 7	0.093 8	0.101 7	0.103 9

表 3 不同磁性催化剂降解 MB 的性能对比

Table 3 Degradation performances of MB with different magnetic catalysts

催化剂	k_1/min^{-1}	稳定性	重复使用性	文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PCC}$	0.028 0	总铁溶出浓度 $0.62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	循环 6 次仍有 99.70%	[50]
nZVI/LF	0.011 3	pH 从 3.0 ~ 9.0, 总铁浓度从 $0.103 \sim 0.044\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	循环 4 次仍有 77.94%	[51]
羟基铁柱撑蒙脱土- $\delta\text{-MnO}_2$ 复合材料	0.001 3	未提及	3 次循环后有 58.70%	[52]
ZIF-8	0.017 0	稳定	未提及	[53]
$\text{Fe}^0\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO}$	0.007 2	浸出铁浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5 次循环使用后仍有 68.80%	[54]
MZF@SiO_2	0.103 9	降解 120 min, Fe、Mn 和 Zn 溶出浓度仅有 0.033、3.888 和 $4.653\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4 次循环后有 76.06%	本研究

2.7 催化机制

如前所述, MZF@SiO_2 具有优异的非均相类 Fenton 催化活性, 其催化活性中心位于 MZF@SiO_2 的表面, 过程的速率控制步骤为固液界面反应, $\cdot\text{OH}$ 是主要的 ROS, 结合 MZF@SiO_2 的 XPS 分析结

果, 提出了如下的 MZF@SiO_2 活化 H_2O_2 的可能机制. 图 8 为 MZF@SiO_2 催化 H_2O_2 降解 MB 的机制示意.

MZF@SiO_2 中的 Fe(II) 被 H_2O_2 氧化为 Fe(III) , 同时生成 $\cdot\text{OH}$ 和 OH^- [式 (5)];

Mn(II) 可被 H_2O_2 氧化为 Mn(IV) 和 Mn(III) , 并生成 $\cdot\text{OH}$ 和 OH^- [式(6)和式(7)], 而 Mn(III) 一部分很容易被 H_2O_2 氧化为 Mn(IV) , 并生成 $\cdot\text{OH}$ 和 OH^- [式(8)], 另一部分则被 Fe(III) 氧化成 Mn(IV) , 而 Fe(III) 被还原为 Fe(II) [式(9)], Fe(II) 则继续被 H_2O_2 重新氧化成 Fe(III) [式(5)], Fe(II) 完成一个价态循环. Mn(IV) 是一种强氧化剂, 可直接将 MB 转化为氧化产物^[55,56], 而 Mn(IV) 被还原为 Mn(II) [式(10)], Mn(II) 完成一个价态循环; Mn(II) 、 Mn(III) 和 Mn(IV) 之间的氧化还原循环在 MZF@SiO_2 降解 MB 的过程中具有非常重要的作用. 最终, MB 被 Mn(IV) 和 $\cdot\text{OH}$ [式(10)~(12)] 分解, 形成中间产物、无机盐、 CO_2 和 H_2O . 此外, 有研究表明, 该过程能生成 $\text{HO}_2\cdot$ [式(12)和式(13)]^[57~59], 但是, $\text{HO}_2\cdot$ 的氧化性弱于 $\cdot\text{OH}$, 并且在水中极不稳定, 易发生歧化反应^[60], 因此 $\text{HO}_2\cdot$ 对 MB 降解的影响很小.

虽然 Zn(II) 不具有非均相类 Fenton 催化活性, 但 Zn(II) 为 Lewis 酸, 估计能为 Fe(II) 和 Mn(II) 提供所需的 pH 微环境, 故 MZF@SiO_2 能在 3.5~9.5 的 pH 范围内具有出色的催化活性, 且其在近中性 (pH = 6.5) 条件下具有优异的催化活性, 但 Zn(II) 在该催化反应中的作用有待进一步的实验研究. 最后, MZF@SiO_2 优异的催化性能也归因于 SiO_2 壳层和 SF-MNPs 中的氧空位均能促进非均相类 Fenton 反应过程中的电子转移.

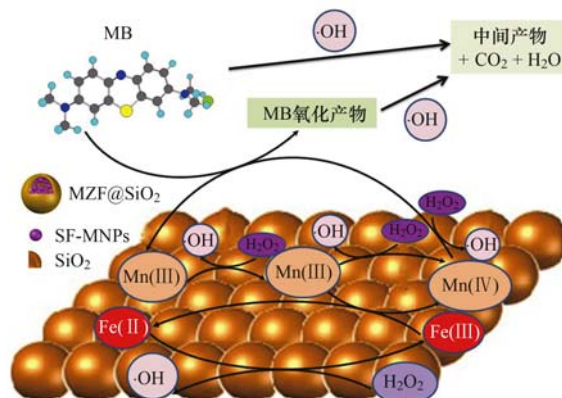
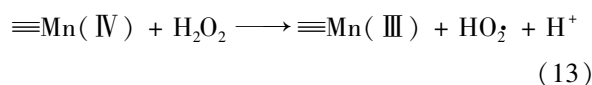
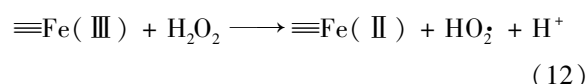
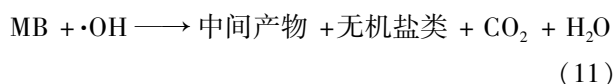
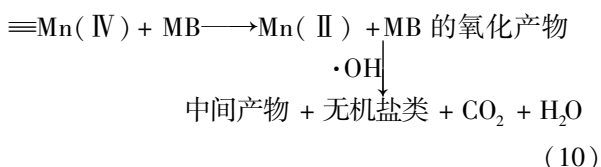
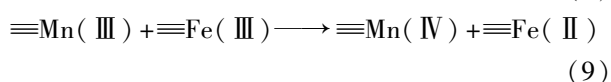
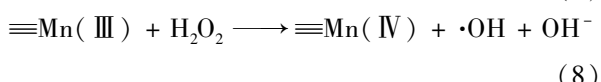
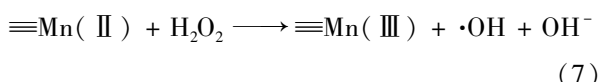
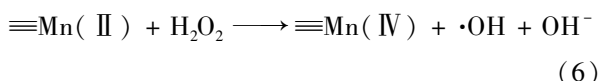
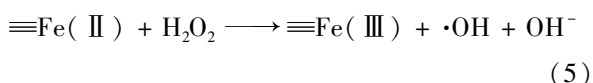


图8 MZF@SiO₂ 催化 H₂O₂ 降解 MB 的机制示意

Fig. 8 Proposed mechanism for MB degradation by MZF@SiO₂ MNCs activation of H₂O₂

3 结论

(1) 无定形的 SiO_2 壳层将磁核 SF-MNPs 完全包裹, MZF@SiO_2 具有“核-壳”结构, 其比表面积为 $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; MZF@SiO_2 的饱和磁化强度为 $18.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 剩磁和矫顽力均较低, 在水中具有优异的分散性和固液分离性能.

(2) MZF@SiO_2 在 pH 为 3.5 到 9.5 的范围内均具有较佳的催化性能, 且在近中性 (pH = 6.5) 条件下具有最佳的 MB 去除率, 当温度为 303 K, MZF@SiO_2 投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 加入量为 $0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 降解 120 min 时, MB 的去除率为 94.76%, 过氧化氢利用率为 74.50%, 一级反应速率常数为 0.0466 min^{-1} , 溶出的锰锌铁占加入催化剂质量的 0.86%, MZF@SiO_2 具有较好的稳定性; 循环使用到第 3 次时, MB 的去除率降低极少, 仍能达到 92.37%, 从第 4 次循环开始, MB 的去除率下降为 76.06%.

(3) 固液界面反应为 MB 降解过程的速率控制步骤, $\text{MZF@SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 催化体系中的 ROS 主要为 $\cdot\text{OH}$; 包覆层 SiO_2 能加速电子传递速率, 与 SF-MNPs 存在正协同催化作用; SF-MNPs 中存在氧空位, 也能促进非均相类 Fenton 反应过程中的电子转移.

参考文献:

- [1] 李立, 吴丽颖, 董正玉, 等. 高晶度 Mn-Fe LDH 催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料 RBK5 [J]. 环境科学, 2020, 41 (6): 2736-2745.
- Li L, Wu L Y, Dong Z Y, et al. Degradation of RBK5 by high crystallinity Mn-Fe LDH catalyst activating peroxydisulfate

- [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2736-2745.
- [2] Parida D, Moreau E, Nazir R, *et al.* Smart hydrogel-microsphere embedded silver nanoparticle catalyst with high activity and selectivity for the reduction of 4-nitrophenol and azo dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **416**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126237.
- [3] 毕晨, 施周, 周石庆, 等. EGCG 强化 Fe^{2+} /过硫酸盐体系降解金橙 G 的研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(10): 3722-3728.
- Bi C, Shi Z, Zhou S Q, *et al.* Degradation of orange G by Fe^{2+} /peroxydisulfate system with enhance of EGCG [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3722-3728.
- [4] 马红芳, 杨浩宇, 田委民, 等. 氨三乙酸强化零价铁/过一硫酸盐降解橙黄 G[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(4): 1597-1607.
- Ma H F, Yang H Y, Tian W M, *et al.* Degradation of orange G by Fe^0 /peroxymonosulfate with nitrilotriacetic acid enhancement [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(4): 1597-1607.
- [5] 于海斌, 刘强, 周立坤, 等. $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ 催化剂制备及催化臭氧氧化降解甲基橙[J]. *化工学报*, 2019, **70**(4): 1436-1445.
- Yu H B, Liu Q, Zhou L K, *et al.* Preparation of $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ catalyst and catalytic ozonation degradation of methylenorange [J]. *CIESC Journal*, 2019, **70**(4): 1436-1445.
- [6] Xu D Y, Sun X W, Zhao X, *et al.* Heterogeneous Fenton degradation of rhodamine B in aqueous solution using Fe-loaded mesoporous MCM-41 as catalyst [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, **229**(10), doi: 10.1007/S11270-018-3932-9.
- [7] 王斌, 王晓红, 刘哲林, 等. 表面活性剂@Weakley 型稀土多酸复合催化剂对甲基橙的光催化降解活性[J]. *无机化学学报*, 2020, **36**(10): 1865-1872.
- Wang B, Wang X H, Liu Z L, *et al.* Photocatalytic degradation activity of methyl orange by composite catalysts of surfactant@polyoxanions weakley type [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **36**(10): 1865-1872.
- [8] 陈峰, 周洋, 陈彦南, 等. 脱合金制备纳米多孔 Co 及其超级电容器和对偶氮染料的降解性能[J]. *材料研究学报*, 2020, **34**(12): 905-914.
- Chen F, Zhou Y, Chen Y N, *et al.* Fabrication of nano-porous Co by dealloying for supercapacitor and Azo-dye degradation [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2020, **34**(12): 905-914.
- [9] Huang C, Wang Y L, Gong M, *et al.* $\alpha\text{-MnO}_2$ /Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **230**, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115877.
- [10] 刘杰. 纳米 Fe_3O_4 及其复合材料催化过氧化物去除水中氯酚的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Liu J. Catalytic peroxide oxidation of chlorophenol in aqueous solution in presence of Fe_3O_4 nanoparticles or its composites [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [11] 刘兵, 周益名, 吴清珍, 等. 纤维素水凝胶包覆 Fe_3O_4 类 Fenton 纳米催化剂的制备及其催化降解性能[J]. *材料科学与工科学报*, 2017, **35**(1): 119-124.
- Liu B, Zhou Y M, Wu Q Z, *et al.* Preparation of Fe_3O_4 -cellulose hydrogels core-shell Fenton nano-catalyst for degrading of azo dyes [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2017, **35**(1): 119-124.
- [12] 郭小熙, 田鹏飞, 孙杨, 等. 工业有机废水深度处理: 非均相 Fenton 催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2021, **40**(2): 605-620.
- Guo X X, Tian P F, Sun Y, *et al.* Tertiary treatment of industrial organic wastewater: development of heterogeneous Fenton catalysts [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, **40**(2): 605-620.
- [13] Munoz M, De Pedro Z M, Casas J A, *et al.* Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation-a review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176-177**: 249-265.
- [14] Zhang S B, Zhao Y C, Yang J P, *et al.* Fe-modified $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ as the SCR catalyst for simultaneous removal of NO and mercury from coal combustion flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.037.
- [15] Arends I W C E, Sheldon R A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **212**(1-2): 175-187.
- [16] Yang S T, Zhang W, Xie J R, *et al.* Fe_3O_4 @ SiO_2 nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment [J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(7): 5458-5463.
- [17] Wang R, Yu J, Hao Q. Activated carbon/ $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of methylene blue from water [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, **132**: 215-225.
- [18] Yu J, Jiang D B, Hao Q, *et al.* Silica-coated magnetic nanocomposites as an adsorbent for the removal of methylene blue dyes from water: preparation and characterization [A]. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Manufacturing Science and Engineering* [C]. France: Atlantis Press, 2015. 669-675.
- [19] 王莉, 张建红, 韩永军, 等. Cu-CuO-MnO_2 核壳催化剂的制备及其催化降解亚甲基蓝的性能[J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(11): 5903-5908.
- Wang L, Zhang J H, Han Y J, *et al.* Preparation of core-shell structure Cu-CuO-MnO_2 catalysts and their performance of catalytic degradation of methylene blue [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(11): 5903-5908.
- [20] HJ/T 399-2007, 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].
- [21] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(4): 88-91.
- Jiang C C, Peng S Y, Ma J, *et al.* Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in Fenton reaction with titanium oxalate [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, **22**(4): 88-91.
- [22] Praveena K, Sadhana K, Murthy S R. Elastic behaviour of microwave hydrothermally synthesized nanocrystalline $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x$ ferrites [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**(4): 1096-1103.
- [23] Fan X L, Shao J, Xiao X Z, *et al.* Carbon encapsulated 3D hierarchical Fe_3O_4 spheres as advanced anode materials with long cycle lifetimes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(35): 14641-14648.
- [24] Wan L J, Yan D, Xu X T, *et al.* Self-assembled 3D flower-like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ architecture with superior lithium ion storage performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(48): 24940-24948.
- [25] 叶青, 霍飞飞, 王海平, 等. $x\text{Au}/\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂的结构及催化氧化 VOCs 气体性能[J]. *高等学校化学学报*, 2013, **34**(5): 1187-1194.

- Ye Q, Huo F F, Wang H P, *et al.* $x\text{Au}/\alpha\text{-MnO}_2$ catalysts: structure and catalytic oxidation of benzene and toluene [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, **34**(5): 1187-1194.
- [26] Moulder J F, Chastain J, King R C. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data [J]. Chemical Physics Letters, 1992, **220**(1): 7-10.
- [27] Andreoli S, Deorsola F A, Pirone R. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature $\text{NH}_3\text{-SCR}$ [J]. Catalysis Today, 2015, **253**, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.036.
- [28] Ramírez A, Hillebrand P, Stellmach D, *et al.* Evaluation of MnO_x , Mn_2O_3 , and Mn_3O_4 electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118**(26): 14073-14081.
- [29] Chen M S, Liu D C, Deng Y F, *et al.* Tailoring the porosity of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composites for photocatalytic applications [J]. Ceramics International, 2017, **43**(17): 16027-16031.
- [30] 柯贤文. ZnO 薄膜的制备及其掺杂研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2011.
- Ke X W. Deposition and ion implantation of ZnO thin films [D]. Wuhan: Wuhan University, 2011.
- [31] 余锡宾, 吴虹. 正硅酸乙酯的水解、缩合过程研究 [J]. 无机材料学报, 1996, **11**(4): 703-707.
- Yu X B, Wu H. Studies on the hydrolysis and polycondensation process of TEOS [J]. Journal of Inorganic Materials, 1996, **11**(4): 703-707.
- [32] 赵文俞, 张清杰, 官建国, 等. Fe/SiO_2 核壳复合粒子表面的 XPS 谱研究 [J]. 硅酸盐通报, 2007, **26**(1): 38-42, 83.
- Zhao W Y, Zhang Q J, Guan J G, *et al.* XPS study on the surface of Fe/SiO_2 core-shell composite particles [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, **26**(1): 38-42, 83.
- [33] Joshi S, Kumar M. Influence of Co^{2+} substitution on cation distribution and on different properties of NiFe_2O_4 nanoparticles [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016, **29**(6): 1561-1572.
- [34] Liang Y C, Hsia H Y. Growth and crystallographic feature-dependent characterization of spinel zinc ferrite thin films by RF sputtering [J]. Nanoscale Research Letters, 2013, **8**(1), doi: 10.1186/1556-276X-8-537.
- [35] 姜德彬, 余静, 程庆峰, 等. 锰锌铁氧体/ SiO_2 复合磁性材料的制备和表征 [J]. 化工环保, 2015, **35**(5): 536-541.
- Jiang D B, Yu J, Cheng Q F, *et al.* Preparation and characterization of composite magnetic material Mn-Zn ferrite/ SiO_2 [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, **35**(5): 536-541.
- [36] 姜德彬, 余静, 叶芝祥, 等. 磁性纳米复合物对水中亚甲基蓝的吸附及其机理 [J]. 中国环境科学, 2016, **36**(6): 1763-1772.
- Jiang D B, Yu J, Ye Z X, *et al.* Adsorption and mechanism of methylene blue from water by magnetic nanocomposites [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(6): 1763-1772.
- [37] Xie H L, He W, Chen G. Preparation for magnetic nanoparticles Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ and heterogeneous Fenton catalytic degradation of methylene blue [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2015, **62**(12): 1144-1148.
- [38] 王海文, 王一丹, 茅潜龙, 等. 硫掺杂有序介孔碳材料作为燃料电池氧还原催化剂 [J]. 无机化学学报, 2019, **35**(3): 369-375.
- Wang H W, Wang Y D, Mao Q L, *et al.* Sulfur-doped ordered mesoporous carbon as fuel cell electrocatalyst for oxygen reduction [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, **35**(3): 369-375.
- [39] Ma Z C, Ren L M, Xing S T, *et al.* Sodium dodecyl sulfate modified FeCo_2O_4 with enhanced Fenton-like activity at neutral pH [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, **119**(40): 23068-23074.
- [40] Ma X J, Xia H L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(1): 386-390.
- [41] Watts R J, Sarasa J, Loge F J, *et al.* Oxidative and reductive pathways in manganese-catalyzed Fenton's reactions [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, **131**(1): 158-164.
- [42] 尹鹏, 陈海, 杨慧, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相类 Fenton 体系下降解 TCE 的研究 [J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 467-474.
- Yin P, Chen H, Yang H, *et al.* Degradation of TCE by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ heterogeneous Fenton-like system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(2): 467-474.
- [43] 林志荣, 赵玲, 董元华, 等. 针铁矿催化过氧化氢降解 PCB28 [J]. 环境科学学报, 2011, **31**(11): 2403-2408.
- Lin Z R, Zhao L, Dong Y H, *et al.* Degradation of PCB28 by goethite-catalyzed hydrogen peroxide [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(11): 2403-2408.
- [44] Xu L J, Wang J L. Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(18): 10145-10153.
- [45] Wang N N, Zheng T, Zhang G S, *et al.* A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, **4**(1): 762-787.
- [46] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing wastewater [J]. Water Research, 1997, **31**(8): 2050-2056.
- [47] Stumm W, Morgan J. Aquatic Chemistry (3rd ed.) [M]. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [48] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(10): 1417-1423.
- [49] 蒋胜韬, 祝建中, 管玉江, 等. 非均相类 Fenton 法降解硝基苯化工废水的效能及其机制 [J]. 化工学报, 2014, **65**(4): 1488-1494.
- Jiang S T, Zhu J Z, Guan Y J, *et al.* Performance of heterogeneous Fenton-like system for degradation of nitrobenzene-containing wastewater [J]. CIESC Journal, 2014, **65**(4): 1488-1494.
- [50] 华亚妮. 多酚- Fe_3O_4 类 Fenton 体系对有机污染物的降解研究 [D]. 重庆: 中国科学院大学 (中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2018.
- Hua Y N. Study on degradation of organic pollutants in polyphenol- Fe_3O_4 Fenton-like system [D]. Chongqing: University of Chinese Academy of Sciences (Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [51] 梁成. 丝瓜络功能化及其吸附、催化降解性能研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2020.
- Liang C. The functionalization for loopah fiber and its performance study on adsorption and catalytic degradation [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2020.
- [52] 石中亮, 王兴星, 姚淑华. 羟基铁柱撑蒙脱土- $\delta\text{-MnO}_2$ 复合体 Fenton 催化降解亚甲基蓝 [J]. 无机化学学报, 2015, **31**(4): 696-702.

- Shi Z L, Wang X X, Yao S H. Heterogeneous Fenton degradation of methylene blue by $\delta\text{-MnO}_2$ -coated Fe-pillared bentonite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, **31** (4): 696-702.
- [53] Jing H P, Wang C C, Zhang Y W, *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8[J]. RSC Advances, 2014, **4**(97): 54454-54462.
- [54] Yang B, Tian Z, Zhang L, *et al.* Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe_3O_4 /reduced graphene oxide[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, **5**: 101-111.
- [55] Kim E J, Oh D, Lee C S, *et al.* Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: crystal phase-dependent behavior[J]. Catalysis Today, 2017, **282**: 71-76.
- [56] Driehaus W, Seith R, Jekel M. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment [J]. Water Research, 1995, **29**(1): 297-305.
- [57] Dong G H, Huang L H, Wu X Y, *et al.* Effect and mechanism analysis of MnO_2 on permeable reactive barrier (PRB) system for the removal of tetracycline[J]. Chemosphere, 2018, **193**: 702-710.
- [58] Luo W, Zhu L H, Wang N, *et al.* Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(5): 1786-1791.
- [59] He F, Ji Y, Wang Y, *et al.* Preparation of bifunctional hollow mesoporous $\text{Fe}^0 @ \text{C} @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ as Fenton-like catalyst for degradation of Tetrabromobisphenol A[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, **80**: 553-562.
- [60] Liu J, Zhao Z W, Shao P H, *et al.* Activation of peroxymonosulfate with magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **262**: 854-861.



CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPSP) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.4} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)