

三氧化二铁负载白云石复合材料对孔雀石绿的降解与机制研究

杨鹏飞, 梁瑞雪, 陆万里, 蓝峻峰, 叶有明, 谢雪珍, 陈燕萌, 韦世菊

(广西科技师范学院 化学与材料工程学院 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室, 广西 来宾 546100)

摘要:研究了采用球磨—煅烧法制备三氧化二铁负载白云石复合材料(DFC)并用于降解水中的孔雀石绿(MG),考察了 DFC 的降解性能及其作用机制。结果表明:DFC 对 MG 具有较好的降解能力,其降解率受 DFC 添加量、溶液初始 pH、温度及共存阴离子的影响;在 DFC 添加量 30 mg、溶液初始 pH=7、温度 40 °C 的优化条件下, MG 降解率可在 10 min 内达 96%。自由基捕集试验表明,超氧自由基($\cdot O_2^-$)为主导活性物种,羟基自由基($\cdot OH$)起协同作用;中间体分析显示, MG 主要经过去甲基化、发色团破坏及芳环断裂等过程实现深度降解。该研究可为天然矿物基铁氧化物复合材料在染料废水治理中的应用提供一定技术参考。

关键词:三氧化二铁;白云石;降解;孔雀石绿;废水

中图分类号:TF803.2;X703

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)04-0537-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.010

随着水产养殖、印染及相关化工行业的规模化生产,含染料废水仍是许多地区水环境治理的难点之一^[1]。其中,孔雀石绿(malachite green, MG)作为典型的阳离子三苯甲烷类染料,分子结构中共轭体系发达、化学稳定性高,在自然条件下不易被快速转化或矿化,往往表现出“脱色相对容易、深度降解困难”的问题^[2];此外, MG 及其代谢/还原产物可能在水环境与生物体内发生残留与富集,从而带来潜在生态毒理风险^[3]。因此,针对 MG 的高效降解与机制阐释具有重要的环境意义,符合当前的现实需求。

目前,针对 MG 等难降解染料污染问题,主要处理工艺路线包括吸附分离、混凝沉淀、生物处理、光催化与高级氧化(AOPs)等^[4-7]。其中, AOPs 通过原位产生强氧化性活性物种(如 $\cdot OH$ 、 $SO_4 \cdot^-$ 等)实现有机污染物断键与深度转化,是实现染料“深度降解/矿化”的有效路径

之一。近年来,已有一些关于不同体系对 MG 的降解机制、活性物种贡献及中间产物演化规律的研究,形成的共识是对 MG 的有效治理不仅要关注表观脱色,还应构建反应路径与关键活性物种的证据链^[8]。在众多 AOPs 催化材料中,铁基材料因成本低和环境友好备受关注。铁氧化物(如 Fe_2O_3 、 $FeOOH$ 、 Fe_3O_4 等)可通过异相活化氧化剂(H_2O_2 、过硫酸盐等)或在光照条件下促进活性物种生成,显著提升染料降解速率^[9]。近期研究进一步表明,不同形貌/结构的铁氧化物对 MG 有较好的降解活性,通过机制分析可明确主要活性物种及中间产物转化特征,为铁基体系降解 MG 提供试验依据^[10]。但从应用视角看,单一铁氧化物存在颗粒团聚所致的活性位点暴露不足、传质效率下降制约反应动力学,以及长期运行中活性衰减等问题;同时,部分体系还因铁浸出与稳定性评价不充分而制约其可持续应用^[11]。为解

收稿日期:2026-02-04; **修订日期:**2026-04-09

基金项目:2024 年国家自然科学基金面上项目(52470181);2025 年度广西科技师范学院教师科研基金项目(GXKS2025ZD021);2024 年来宾市科学研究与技术开发计划项目(20241624);广西科技师范学院校级创新团队(GXKS2024QNTD13);2025 年度广西科技师范学院教师科研基金项目(GXKS2025ZD019)。

第一作者简介:杨鹏飞(1993—),男,硕士,讲师,主要研究方向为资源环境。

通信作者简介:韦世菊(1986—),男,硕士,讲师,主要研究方向为资源环境。E-mail:1522079917@qq.com。

决上述问题,常见的策略是构建“活性组分/载体”型复合材料。合适的载体不仅可抑制活性组分团聚、提高分散度,还可通过表面官能团与酸碱位调控局部微环境,进而影响 MG 的吸附富集与后续氧化降解过程,如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /多孔骨架复合体系的构建,实现了吸附-光催化协同作用,使 MG 降解率显著提升^[12]。但此类载体普遍存在制备工艺复杂、成本较高等问题,且在真实水体条件下的稳定性与可推广性仍有待验证。相比之下,天然矿物材料因来源广泛、成本低廉、结构稳定,在环境修复领域具有现实吸引力。白云石作为典型碳酸盐矿物,兼具一定孔隙结构与碱性特征:一方面可作为载体改善铁活性相分散与稳定性;另一方面其碱性位点可能影响溶液微环境与污染物界面行为,从而对氧化过程产生耦合影响。近年已有研究将改性白云石用于 Fenton 过程降解典型染料(如甲基橙),结果表明,白云石支撑铁活性相用于氧化在技术上具有可行性^[13]。但对于 MG 的降解,铁氧化物负载白云石体系的降解行为及机制仍缺乏系统研究,现有报道更多停留在降解率层面,对关键活性物种与中间体降解过程缺乏充分证据链,这限制了材料设计的可解释性与可迁移性。

试验以白云石为载体,研究构建了三氧化二铁负载复合材料并用于降解水中的 MG。通过材料结构表征与反应体系参数考察,分析了 MG 的降解行为。结合活性物种捕获/对比试验等手段,阐明了三氧化二铁与白云石之间可能存在的协同作用及其对反应路径的影响。以期为低成本天然矿物基铁氧化物复合材料的理性设计及染料废水深度处理提供参考。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与仪器

试验原料及试剂:白云石,由宝丰矿业有限公司提供; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,由山东科源生化有限公司提供;孔雀石绿,天津中联化学试剂有限公司;氢氧化钠,成都金山化工有限公司;盐酸,四川西陇化工有限公司;对苯醌,上海麦克林生化科技股份有限公司;叔丁醇、无水磷酸二氢钠,山东科源生化有限公司。所有试验溶剂均为去离子水。

主要仪器:X 射线衍射仪(XRD,日本,Ulti-

maIV 型);场发射扫描电镜(SEM,捷克,MIR-ALMS 型);傅里叶变换红外光谱(FT-IR,美国,Thermo Fisher Scientific Nicolet iN10);X 射线光电子能谱(XPS,美国,Thermo Scientific K-Alpha);能量色散光谱(EDS,捷克,TESCAN MIRALMS);超高效液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS,美国,Ultra-Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry);紫外-可见分光光度计(UV-Vis,日本,UV-2600)。

1.2 复合材料 DFC 的制备

将白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 按质量比 100 : 1 加入乙醇介质中,在持续搅拌条件下充分混合后,以 200 r/min 的转速球磨 2 h。球磨结束后,通过离心分离降解乙醇,将所得固体样品置于 60 °C 下干燥至恒重。随后,将干燥后样品置于马弗炉中,在 500 °C 条件下煅烧 4 h,最终得三氧化二铁负载白云石复合材料,记为 DFC。

1.3 复合材料 DFC 的表征

材料的官能团用傅里叶变换红外光谱仪进行检测;微观形态用扫描电镜进行分析;元素分布用能量色散光谱进行评估;比表面积和孔径分布用 BET(Micromeritics ASAP 2460)分析法进行测定;晶体结构用 XRD 进行评估;表面元素组成和化学状态用 XPS 检测,MG 降解中间体用 UPLC-MS 进行监测。

1.4 MG 在 DFC 中的降解

MG 的降解试验在 200 mL 锥形烧瓶中进行。将一定量 DFC 添加至 100 mL、初始质量浓度为 200 mg/L 的 MG 溶液中,在恒速振荡条件下反应一定时间,以确保体系充分达到吸附/解吸平衡。在反应过程中,按设定时间间隔迅速取出 3 mL 溶液样品,经离心分离降解 DFC 固体颗粒后,收集上清液。上清液中 MG 浓度通过 UV-Vis,在其最大吸收波长 617 nm 处测定。在最优反应条件下,进一步考察常见无机阴离子对 MG 降解过程的影响,并开展自由基捕集试验以探讨反应机制。

2 试验结果与讨论

2.1 DFC 的表征

2.1.1 XRF 和 XRD 分析

通过 XRF 分析 DFC 中白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)的化学元素组成,结果见表 1。可知:镁、钙质量

分数分别为 12.78% 和 31.08%,表明 DFC 样品主要由碳酸镁和碳酸钙组成,这符合白云石的化学成分特征。图 1 为 DFC 复合材料的 XRD 图谱。可知:白云石的衍射峰出现在 30.78° 、 41.08° 和 50.58° 处,分别与 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的(104)、(110)和(113)晶面有关^[14];未检测到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的独特衍射峰,这可能是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量较低,其信号可能被白云石较强的衍射峰所掩盖所致。

表 1 DFC 中白云石的化学元素组成
Table 1 Chemical element composition of dolomite in DFC %

O	Ca	Mg	其他
55.871	31.082	12.784	0.263

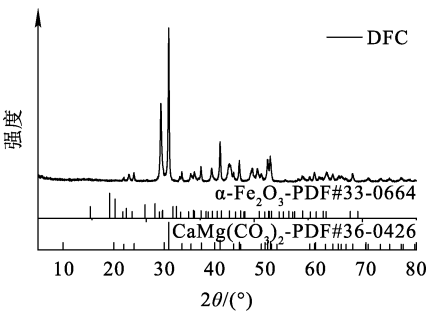


图 1 DFC 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of DFC

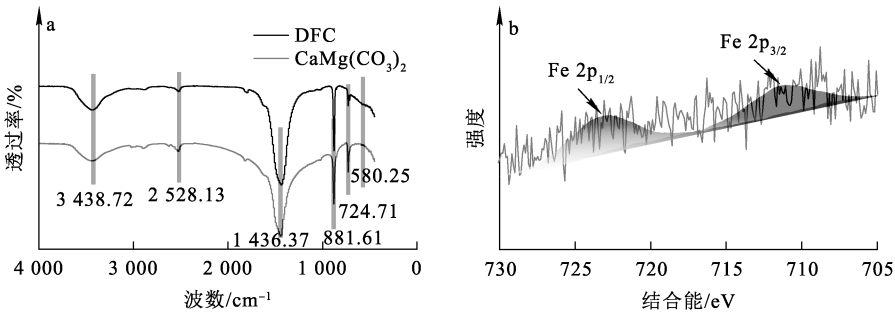


图 2 DFC 的 FT-IR (a) 及 XPS (b) 图谱
Fig. 2 FT-IR (a) and XPS (b) spectra of DFC

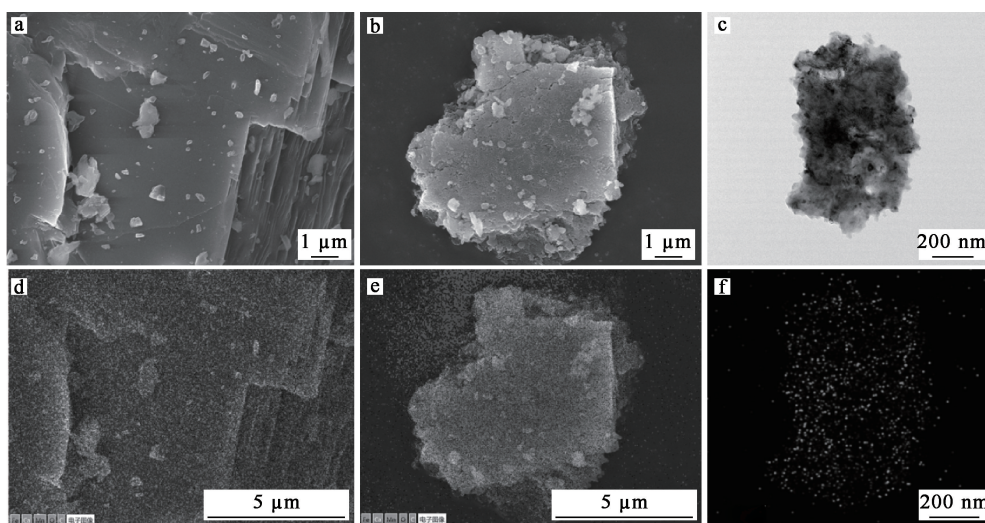
2.1.3 SEM 和 TEM 分析

白云石和 DFC 的 SEM 和 TEM 分析结果如图 3 所示。由图 3 (a)可知,白云石表面呈现出光滑的纹理,具有特有的层状结晶特征。相比之下,改性 DFC 复合材料(图 3 (b))的表面比白云石

2.1.2 FT-IR 和 XPS 分析

DFC 的 FT-IR 及 XPS 图谱如图 2 所示。分析图 2 (a)的纯白云石的 FT-IR 图谱可知:对于纯白云石, 3438.72 cm^{-1} 附近的吸收峰通常归属于样品表面吸附水分子的 O—H 伸缩振动^[15]; 2528.13 和 1436.37 cm^{-1} 处的峰分别归属于碳酸盐中 C=O 的共振振动和 CO_3^{2-} 的不对称伸展振动;此外 881.61 cm^{-1} 和 724.71 cm^{-1} 处的峰是面内弯曲,后者是面外弯曲^[16-17]。分析图 2 (a)中 DFC 复合材料的 FT-IR 图谱可知: 724.71 cm^{-1} 处的峰强较纯白云石的低,这可能是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的加入引起了白云石晶格的畸变或缺陷,从而影响了 CO_3^{2-} 的振动模式^[18];此外, 580.25 cm^{-1} 处的峰增强,这是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Fe—O 振动引起^[19]。分析 DFC 的 XPS 图谱(图 2 (b))可知:样品表面的 Fe 2p 光电子谱图信号可分解为 Fe 2p_{3/2} (约 710 eV)和 Fe 2p_{1/2} (724 eV) 2 个特征峰,表明 Fe 主要以 Fe^{3+} 形式存在,进一步验证了 Fe_2O_3 的形成^[20];在图谱中未检测到 Fe^{2+} 信号,这表明在负载过程中没有发生明显的氧化还原反应。 Fe^{3+} 的存在引入了潜在的活性位点,而负载后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 稳定的化学状态确保了改性 DFC 复合材料具有良好的结构稳定性和功能特性。

粗糙,这主要是由于表面沉积了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。TEM 分析结果(图 3 (c))和元素分布(图 3 (d)~(f))证实了铁元素均匀分布,表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在复合材料中分散良好,无明显颗粒聚集。这种均匀分散对提高材料的性能至关重要。



a—白云石, SEM; b—DFC, SEM; c—DFC, TEM; d~f— DFC, 元素面分布

图 3 白云石和 DFC 的 SEM 和 TEM 分析结果

Fig. 3 SEM and TEM analysis results of dolomite and DFC

2.2 各因素对 MG 降解的影响

2.2.1 DFC 添加量对 MG 降解的影响

在溶液初始 pH=7、MG 初始质量浓度为 200 mg/L、温度为 40 ℃、降解时间为 1 h 条件下, DFC 添加量对 MG 降解的影响如图 4 所示。

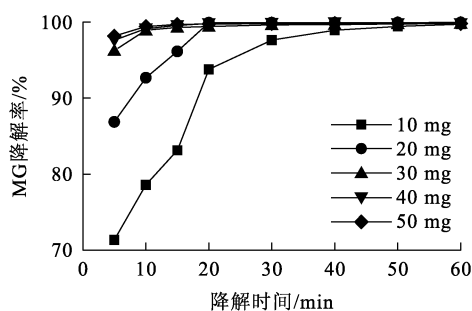


图 4 DFC 添加量对 MG 降解的影响

Fig. 4 Effect of DFC dosage on degradation of MG

由图 4 看出:DFC 添加量对 MG 降解速率有显著影响,但对最终降解率几乎没有影响;随 DFC 添加量增加,MG 降解速率呈加快趋势;在较低 DFC 添加量(10 mg)条件下,MG 降解速率较慢,反应初期降解率有限,需较长时间方可接近稳定;当 DFC 添加量增至 20~30 mg 时,MG 在反应初期即可实现快速降解,体系在较短时间内能达到较高降解水平,表明活性位点数量的增加能显著促进 MG 的吸附富集及后续降解过程;但 DFC 添加量进一步增至 40~50 mg 时,MG 降解

率曲线趋势基本一致,说明体系中活性位点已接近饱和,过量添加对降解效果没有明显促进作用。综合考虑 MG 降解速率及材料利用率,选取 30 mg 作为后续试验的最佳 DFC 添加量。

2.2.2 溶液初始 pH 对 MG 降解的影响

在 MG 初始质量浓度为 200 mg/L、温度为 40 ℃、降解时间为 1 h、DFC 添加量为 30 mg 条件下,溶液初始 pH 对 MG 降解的影响如图 5 所示。

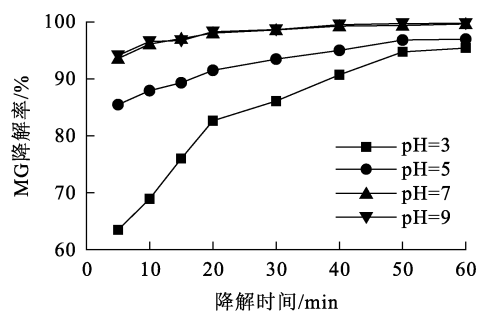


图 5 溶液初始 pH 对 MG 降解的影响

Fig. 5 Effect of solution initial pH on degradation of MG

由图 5 看出,溶液初始 pH 对 DFC 体系中 MG 的降解行为具有显著影响:在 pH=3~9 范围内,随降解时间延长,MG 降解速率加快,最终降解率逐渐提高;pH 从 3 升至 7,降解速率加快,最终降解率逐渐提高,但当 pH 从 7 升至 9,降解速率和最终降解率变化不明显。在酸性条件下

(pH=3 和 5),MG 降解速率相对较慢,说明低 pH 环境不利于 DFC 对 MG 的去除。除了酸性条件可能改变材料表面性质外,DFC 中白云石组分在酸性介质中还可能发生部分溶解,释放 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,并引起表面结构及界面反应环境的变化,这也可能是导致 MG 降解效率降低的重要原因之一。相比之下,在中性和弱碱性条件(pH=7 和 9)下,MG 降解速率更快,在较短时间内即可得到较高降解率,2 条降解曲线趋势也较为接近,说明该体系在中性或者弱碱性环境中具有更优的反应活性。综合考虑 MG 的降解效率、反应速率及实际水体条件的适用性,确定选取溶液初始 pH=7 作为后续试验的最优反应条件。

2.2.3 温度对 MG 降解的影响

在溶液初始 pH=7、MG 初始质量浓度为 200 mg/L、降解时间为 1 h、DFC 添加量为 30 mg 条件下,温度对 MG 降解的影响如图 6 所示。

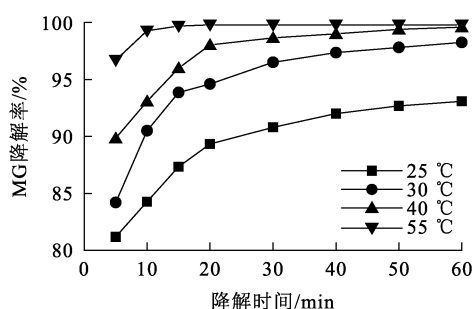


图 6 温度对 MG 降解的影响

Fig. 6 Effect of temperature on degradation of MG

由图 6 看出,温度对 MG 的降解性能具有显著影响:随温度升高,MG 降解速率呈加快趋势;较低温度(25 °C)下,MG 降解过程相对缓慢,而当温度升至 30~40 °C 时,降解速率明显加快,体系可在较短时间内达到较高降解率,表明适度升温有利于促进反应动力学过程;但当温度进一步升至 55 °C 时,MG 降解率提升幅度有限,未表现出明显优势。综合考虑降解效率、能耗及实际水体条件的适用性,确定选取 40 °C 作为后续试验的最优温度。

2.2.4 Cl^- 浓度对 MG 降解的影响

在溶液初始 pH=7、MG 初始质量浓度为 200 mg/L、温度为 40 °C、降解时间为 1 h、DFC 添加量为 30 mg 条件下, Cl^- 浓度对 MG 降解的影响如图 7 所示。

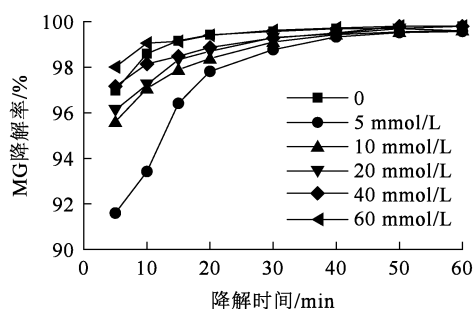


图 7 Cl^- 浓度对 MG 降解的影响

Fig. 7 Effect of Cl^- concentration on degradation of MG

由图 7 看出, Cl^- 浓度对 MG 降解过程有一定影响:在低浓度 Cl^- 条件下,MG 在反应初期的降解速率随 Cl^- 浓度升高而略有降低,这可能是 Cl^- 对体系中高活性自由基的竞争性消耗,生成了氧化能力相对较弱的氯基自由基,进而导致 MG 降解速率下降;随 Cl^- 浓度增大,该抑制效应被有效逆转,体系中 MG 降解速率明显升高,并在较短时间内接近完全降解,这主要是较高浓度 Cl^- 生成了更多具有氧化能力的氯基活性物种,从而促进了 MG 的降解。总体而言,DFC 在较宽 Cl^- 浓度范围内均能保持较高的 MG 降解率,表明其对 Cl^- 具有良好的耐受性,在复杂水体条件下具有一定应用潜力。

2.2.5 共存阴离子对 MG 降解的影响

在溶液初始 pH=7、MG 初始质量浓度为 200 mg/L、温度为 40 °C、降解时间为 1 h、DFC 添加量为 30 mg 条件下,共存阴离子对 MG 降解的影响如图 8 所示。

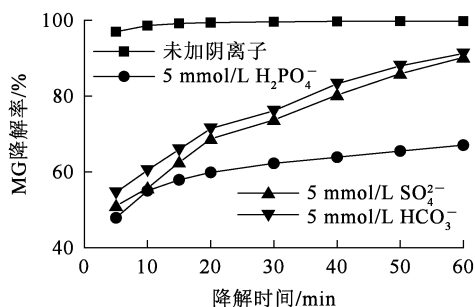


图 8 共存阴离子对 MG 降解的影响

Fig. 8 Effect of coexisting anions on degradation of MG

由图 8 看出:不同无机阴离子对 MG 的降解行为产生了明显影响。在无阴离子存在时,MG 可在较短时间内实现高效降解,表明 DFC 体系具有良好的降解活性;当体系中分别加入 5 mmol/L H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 后,MG 的降解速率和降解率均出现

不同程度的降低;其中, H_2PO_4^- 对MG降解的抑制作用最为明显,这可能与其对DFC表面活性位点的竞争吸附及对活性物种的猝灭作用有关^[21];相比之下, SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对MG降解的影响明显弱于 H_2PO_4^- ,体系仍能保持较好的降解能力,这表明二者对反应过程的干扰有限。其原因可能是, SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 与体系中活性位点、污染物分子及界面反应环境之间的相互作用较弱,对DFC降解MG过程的抑制作用相较其他阴离子而言并不明显。其中, HCO_3^- 的存在还可能通过影响溶液酸碱环境和表面反应条件,对降解过程产生一定影响,但总体抑制程度较小。总体而言,共存阴离子会不同程度影响MG降解效果,但DFC体系在含 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的条件下仍表现出较好的反应能力,说明其对一定复杂水体条件具有较好的适应性。

2.2.6 负载 Fe_2O_3 前、后对MG降解的影响

负载 Fe_2O_3 前、后的MG降解率对比结果如图9所示。可以看出:单独白云石对MG降解效果较弱,降解60 min时降解率仅约24%;单独 Fe_2O_3 虽表现出一定活性,但相同时间内降解率也仅约70%;相比之下, Fe_2O_3 负载于白云石的DFC在整个降解过程中对MG的降解率始终较高,降解60 min时基本达到100%。综上说明,DFC催化性能并非白云石和 Fe_2O_3 两种组分的简单叠加,二者产生了明显的协同增强作用:一方面,白云石作为载体有助于提高 Fe_2O_3 的分散性,减少活性组分团聚,暴露更多可参与反应的表面活性位点;另一方面,载体表面的孔隙结构与吸附能力有利于富集MG分子,使污染物更易接近催化活性中心,从而加快界面反应过程。因此,DFC对MG的降解性能显著优于单独白云石和单独 Fe_2O_3 ,说明制备复合催化剂是提高材料降解性能的有效途径。

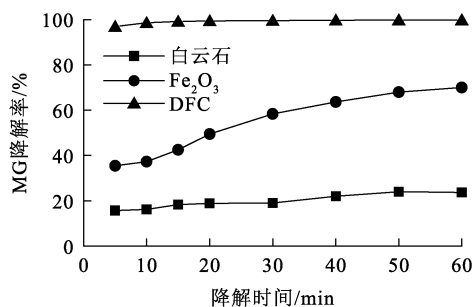


图9 负载 Fe_2O_3 前、后的MG降解率对比

Fig. 9 Comparison of MG removal rate before and after loading Fe_2O_3

2.2.7 模拟废水中MG的降解

自来水中通常含有一定浓度的常见无机离子,如 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等,这些共存组分可能通过活性物种猝灭、竞争吸附位点或改变界面反应环境等方式影响MG的降解过程。因此,试验以自来水为基质,配制质量浓度为200 mg/L的MG模拟废水,并在上述最优反应条件下,用DFC去除其中MG,以进一步探究在较接近实际水体环境背景条件下,初步评价DFC对MG的降解性能。试验结果如图10所示。

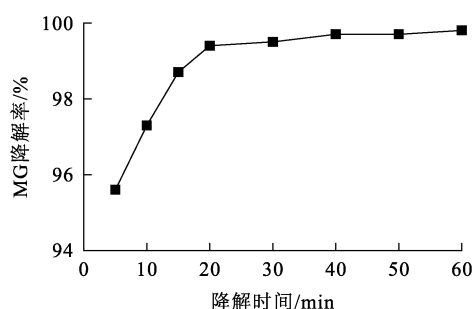


图10 自来水体系中DFC对MG的降解性能

Fig. 10 Degradation performance of DFC toward MG in tap water

由图10看出:反应初期MG降解率已达95%左右,并在20~60 min内稳定提升至100%左右,说明MG在自来水体系中仍可被DFC高效降解。即使在含有多种背景离子及可能微量有机组分的实际水体中,DFC仍保持了优异的降解活性,催化性能并未因复杂背景的存在而发生明显衰减。结合前面对单一阴离子影响的分析,可以认为实际水体中各类共存组分对反应体系的综合干扰相对有限,DFC具有较好的环境适应性和抗基质干扰能力。在更接近实际应用场景中,该结果验证了DFC在有机染料废水处理中的应用潜力,也为其后续在真实湖泊水、工业废水等更复杂体系中的深入研究提供了技术参考。

2.2.8 DFC的循环稳定性

为考察DFC材料的循环使用稳定性,在最优条件下重复使用该材料5次,MG降解率变化如图11所示。可知,DFC在连续使用5次后对MG仍保持较高降解能力,降解率仍可达90%,说明该材料具有较好的可重复使用性和运行稳定性。图12为DFC降解MG前、后的XRD图谱。可以看出:降解MG前、后,谱线中主衍射峰位置基本

一致,未出现明显的新衍射峰,原有特征峰也未发生偏移或消失,表明 DFC 在降解过程中,主体晶相结构保持稳定,未发生明显的晶体结构破坏或相变;仅个别峰强可能存在轻微变化,这可能源于表面附着物、结晶度细微变化。综上说明,DFC 在 MG 降解过程中催化活性较高,且具有较好的结构稳定性与重复使用潜力。

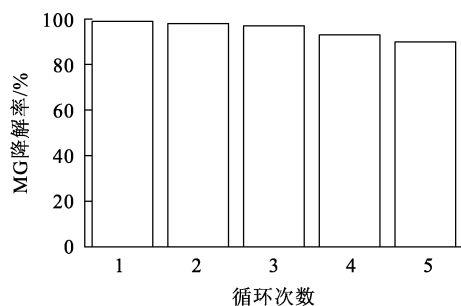


图 11 DFC 循环使用次数对 MG 降解率的影响
Fig. 11 Effect of reuse cycles on MG degradation rate by DFC

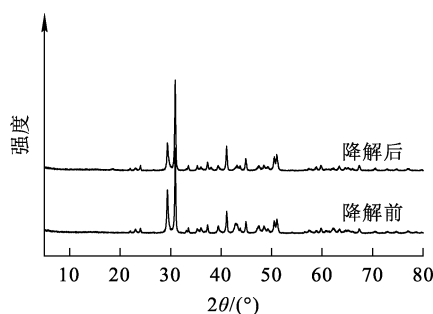


图 12 DFC 降解 MG 前、后的 XRD 图谱
Fig. 12 XRD patterns of DFC before and after MG degradation

2.3 降解机制和路径分析

为了解 DFC 体系中 MG 的降解机制,采用自由基捕获试验对降解过程中参与的活性物种进行分析。不同浓度的对苯醌(BQ)对 MG 降解的影响如图 13 所示。可以看出:加入 BQ 后,MG 降解率显著降低,且抑制作用随 BQ 浓度增大而增强,说明超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)在 MG 的降解过程中起主要作用;与此同时,加入叔丁醇(TBA)同样对 MG 的降解产生一定抑制(图 14),但其影响程度相对较弱,表明羟基自由基($\cdot\text{OH}$)在体系中发挥协同促进作用。DFC 反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的电子顺磁共振(EPR)图谱如图 15 所示。可以看

出:体系中检测到明显的 $\cdot\text{O}_2^-$ 特征信号,表明反应过程中生成了 $\cdot\text{O}_2^-$,这与 BQ 捕获试验所得结论一致。综上可知,DFC 体系中 MG 的降解并非由单一活性物种主导,而是由 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 等多种活性物种协同参与完成,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 为主导活性物种, $\cdot\text{OH}$ 起辅助作用,这一结果与前述反应条件及共存离子影响试验结果相吻合,进一步验证了 DFC 体系对 MG 的高效降解机制。

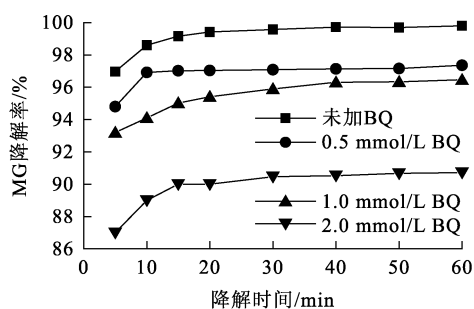


图 13 不同浓度的 BQ 对 MG 降解的影响
Fig. 13 Effect of different BQ concentrations on degradation of MG

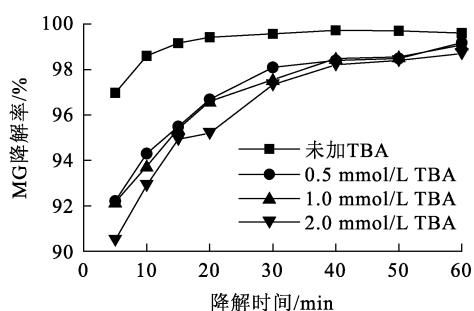


图 14 不同浓度的 TBA 对 MG 降解的影响
Fig. 14 Effect of different TBA concentrations on degradation of MG

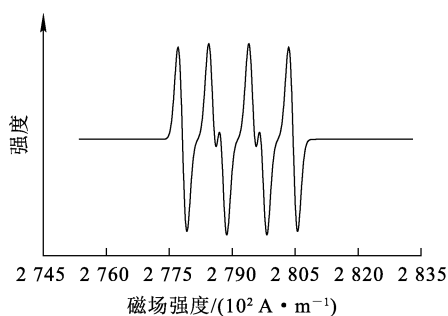


图 15 DFC 反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的电子顺磁共振(EPR)图谱
Fig. 15 EPR spectrum of $\cdot\text{O}_2^-$ in DFC reaction system

利用 UPLC-MS 对 MG 降解中间体进行监测,基于这些降解中间体,提出了 DFC 体系中 MG 降解的 2 条可能途径,如图 16 所示。DFC 体系中 MG 的降解可能通过两条并行反应路径进行,整体过程以 MG 分子在活性氧物种作用下发生逐步去甲基化为起始步骤。MG (质荷比 $m/z=365$) 首先转化为去甲基化中间体 A1 ($m/z=329$),随后沿不同路径进一步演化:一方面,A1 继续发生去甲基化及分子骨架断裂,依次生成 A2 ($m/z=301$)、A4 ($m/z=255$),并逐步转化为 A5 ($m/z=185$)和 A7 ($m/z=155$)等低分子芳香化合物;另一方面,A1 经羟基化和进一步氧化形成 A3 ($m/z=343$)及酮类中间体 A6 ($m/z=226$),随后发生芳环断裂生成 A7 ($m/z=197$)等小分子产物。随反应持续进行,两条路径最终均生成小分子有机酸类中间体,如 A8 ($m/z=116$)和 A9 ($m/z=104$),并在进一步氧化作用下逐步矿化为 CO_2 和 H_2O ,表明 DFC 能通过多路径协同作用实现 MG 的深度降解。

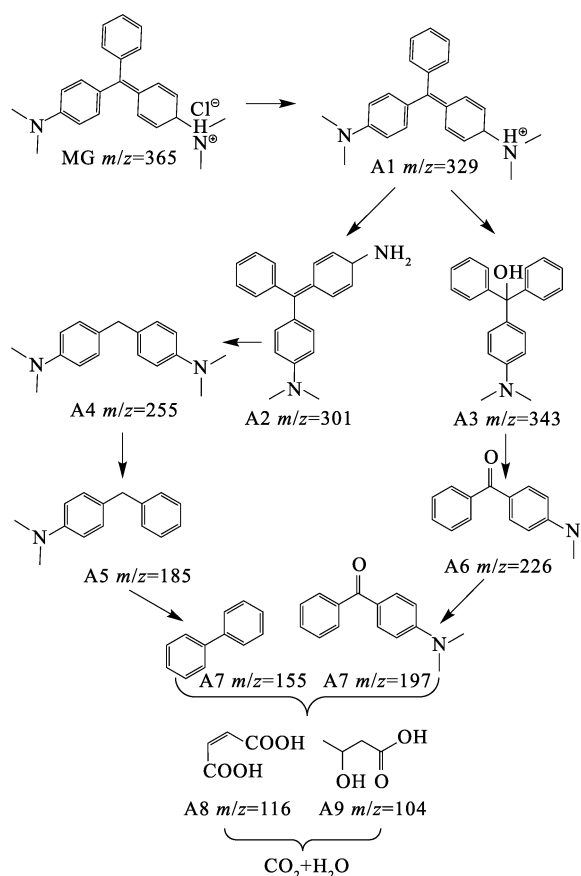


图 16 MG 在 DFC 中可能的降解途径

Fig. 16 Possible degradation pathways of MG in DFC system

3 结论

采用球磨—煅烧法制备三氧化二铁负载白云石复合材料(DFC)是可行的。该材料对水中孔雀石绿(MG)具有良好的降解性能与稳定性。MG 降解率主要受 DFC 添加量、溶液 pH、温度及共存阴离子影响,在 DFC 添加量 30 mg、pH=7、温度 40 °C 优化条件下可实现 MG 的高效降解。共存阴离子中, H_2PO_4^- 对 MG 降解表现出明显抑制作用,而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的影响相对较弱,表明该体系在一定程度上具备适应复杂水体条件的能力。自由基捕集试验表明,超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 为 MG 降解的主导活性物种,羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 起协同作用;中间体分析结果显示, MG 的降解可能经由逐步去甲基化、发色团破坏及芳环断裂等过程,最终转化为小分子有机产物。该材料在染料废水处理领域具有一定应用潜力。

参考文献:

- [1] Kallawar G A, Bhanvase B A. A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: challenges and future perspectives[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(2): 1748-1789.
- [2] Wilayat S, Fazil P, Khan J A, et al. Degradation of malachite green by UV/ H_2O_2 and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ processes; kinetics and mechanism [J]. Frontiers in Chemistry, 2024, 12: 1467438.
- [3] De Freitas L V P, Silveira J G F, Damaceno M A, et al. Evaluating the persistence of malachite green residues in tilapia and pacu fish[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2024, 106: 104382.
- [4] Dehmani Y, Bengamra Y, Aadnan I, et al. Efficient removal of malachite green dye onto nickel oxide-based adsorbent: experimental and theoretical approaches[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2024, 21(3): 3037-3052.
- [5] Ouzar A, Goutomo B T, Nam K J, et al. Enhanced removal of malachite green from wastewater using nonthermal plasma gliding arc discharge combined with ferrate oxidation[J]. Desalination and Water Treatment, 2024, 320: 100743.
- [6] Lü Guoying, Zhang Zuofa, Shen Yingyue, et al. Biodegradation of malachite green by pleurotus eryngii: a study on decolorization, mechanism, toxicity, and enzyme[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(13): 20084-20092.
- [7] Pramanik D D, Garg P, Ganesan D, et al. Removal of malachite green from an aqueous environment using chitosan-

- xanthan gum coagulation system; a response surface methodology approach[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 65: 105896.
- [8] Song Xiaofei, Shan Yudong, Cao Longyu, et al. Decolorization and detoxication of malachite green by engineered *saccharomyces cerevisiae* expressing nove thermostable laccase from *trametes trogii* [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 399: 130591.
- [9] Roshni M, Anaina S, Jagadeesan D. Iron oxide-based nanocomposites and nanoenzymes: fundamentals and applications[J]. Cham: Springer International Publishing, 2024, 235-263.
- [10] Belattar S, Mameri Y, Abdessemed A, et al. Enhanced degradation of malachite green through heterogeneous processes using an iron oxide catalyst[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2024, 22(10): 1147-1160.
- [11] Xu Guorong, Liu Qian, Mai Zhaohuan, et al. Strategies for improving performance of iron-based catalysts in activating heterogeneous Fenton-like oxidation in pollutants degradation: from the perspective of materials structure design [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 190: 794-820.
- [12] Karelius K, Ediat R, Santoso E, et al. Synthesis of MIL-100 (Fe) derived α -Fe₂O₃ for fabrication of α -Fe₂O₃/ZIF-8 as photocatalyst of malachite green degradation[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2025: 101320.
- [13] Bellaouar A, Boukhemkhem A, Bellaouar N, et al. Modified dolomite as an efficient catalyst in the fenton process: kinetics, thermodynamics and modelling using central composite design [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235(5): 290.
- [14] Abdullah S F A, Saleh S S M, Mohammad N F, et al. Effect of thermal treatment on natural dolomite[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2080(1): 012009.
- [15] Silva M A, Hilliou L, de Amorim M T P. Fabrication of pristine-multiwalled carbon nanotubes/cellulose acetate composites for removal of methylene blue [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(2): 623-653.
- [16] Zhuravlev Y N, Atuchin V V. First-principle studies of the vibrational properties of carbonates under pressure [J]. *Sensors*, 2021, 21(11): 3644.
- [17] Xu Ben, Poduska K M. Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(33): 17634-17639.
- [18] Wang Xiang, Xu Xiaoxiang, Ye Yu, et al. In-situ high-temperature XRD and FTIR for calcite, dolomite and magnesite: anharmonic contribution to the thermodynamic properties [J]. *Journal of Earth Science*, 2019, 30(5): 964-976.
- [19] Arunkumar B, Jothibas M, Jeyakumar S J, et al. Analysis of the magnetic possessions of α -Fe₂O₃ and the stimulation of α -Fe₂O₃ by Zn doping at different weight ratios [J]. *Applied Physics A*, 2023, 129(10): 679.
- [20] Bagus P S, Nelin C J, Brundle C R, et al. Origin of the complex main and satellite features in Fe 2p XPS of Fe₂O₃ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24 (7): 4562-4575.
- [21] Li Ning, Wang Yanshan, Cheng Xiaoshuang, et al. Influences and mechanisms of phosphate ions onto persulfate activation and organic degradation in water treatment: a review [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118896.

Degradation and Mechanism of Malachite Green by Ferric Oxide-Loaded Dolomite Composite

YANG Pengfei, LIANG Ruixue, LU Wanli, LAN Junfeng, YE Youming, XIE Xuezheng,
CHEN Yanmeng, WEI Shiju

(Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials,
College of Chemistry and Materials Engineering,
Guangxi Science & Technology Normal University, Laibin, Guangxi 546100, China)

Abstract: The iron oxide loaded dolomite composite (DFC) was prepared by ball milling-calcination method and used to degrade malachite green (MG) in water. The degradation performance and mechanism of DFC were investigated. The results indicate that DFC has good degradation ability for MG, and the degradation rate is affected by the adding amount of DFC, solution initial pH, temperature, and coexisting anions. Under the optimal conditions of DFC adding amount of 30 mg, initial pH=7, and temperature of 40 °C, the degradation rate of MG can reach 96% within 10 min. Free radical trapping experiments show that superoxide radical ($\cdot O_2^-$) is the dominant active species, and hydroxyl radical ($\cdot OH$) plays a synergistic role. Intermediate analysis reveals that MG mainly

achieves deep degradation through demethylation, chromophore destruction, and aromatic ring breakage. This study can provide a technical reference for the application of natural mineral-based iron oxide composites in dye wastewater treatment.

Key words: ferric oxide; dolomite; degradation; malachite green; wastewater

+++++

《湿法冶金》编辑部关于仿冒虚假信息的严正声明

为防止不法分子仿冒《湿法冶金》编辑部或声称与我刊经营合作名义从事虚假快速发表文章宣传和诈骗活动,帮助作者、读者准确识别虚假网站和相关诈骗信息,现做如下严正声明:

一、《湿法冶金》编辑部未与任何其他公司、组织、机构或个人经营合作办刊,任何声称本刊“第二编辑部”“办事处”“工作联络站”或编辑部负责人信息的均为虚假信息,请作者切勿轻信!

二、本刊建立了科学、严谨、规范、自律的稿件审核制度,所有稿件均需初审、同行评议、复审、终审等流程才能决定是否录用,不存在所谓“内部推荐”“交钱速发”等学术不端行为,请作者切莫相信此类诈骗信息!

三、唯一网上投稿网址为 <https://sfyj.cbpt.cnki.net>,唯一邮箱为 shifayejin@cnmstc.com(企业邮箱)。

四、本刊不收取审稿费,作者如收到缴纳审稿费的通知即为虚假信息,切勿上当!

五、如发现仿冒本刊编辑部的虚假信息,本刊将向有关部门举报处理,请各位作者、读者提高警惕,谨防上当受骗!

六、地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部,电话:010-51675321,51674124。

《湿法冶金》编辑部