钟金魁,何嘉文,王新昊,等.SiO_2 包覆 nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的降解 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4341-4353.
Zhong J K, He J W, Wang X H, et al. Degradation of azo dyes in sio$_2$coated nzvi@Fe_3O_4 Fenton-like system [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4341-4353.

SiO_2 包覆 nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的降解

钟金魁[1,2*],何嘉文[1],王新昊[1],张 尹[1],高原虎[1],朱彩亚[1],周鑫悦[1],王思倩[1] (1.兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃 兰州 730070；2.寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心,甘肃 兰州 730070)

摘要：通过液相还原法和 stőber 水解法合成了 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 复合材料,并采用 SEM-EDS、TEM、XRD、FTIR、VSM 和 XPS 对其微观结构和物相组成进行了分析和表征.以 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 为非均相催化剂与 H_2O_2 耦合构建类 Fenton 体系,考察该体系对偶氮类染料的降解性能.结果表明,SiO_2 包覆后 nZVI@Fe_3O_4 复合材料的分散性和抗氧化性得到提高,由其构建的类 Fenton 反应体系能促进 Fe^{2+}和 HO·的生成.在 25℃,pH3,H_2O_2 浓度为 15mmol/L,材料投加量为 0.6g/L 的条件下,刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率分别为 99.68%、98.14%和 99.35%.复合材料在循环利用 3 次后对 3 种污染物的去除率仍保持在 79%以上,表明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 材料具有良好的稳定催化性能. 活性氧物种淬灭实验和紫外-可见光谱分析表明,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的去除机理主要是通过 nZVI 的还原作用和 HO·的氧化作用.

关键词：nZVI@Fe_3O_4；SiO_2 包覆；类 Fenton；偶氮染料；降解
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4341-13

Degradation of azo dyes in sio$_2$coated nzvi@Fe_3O_4 Fenton-like system.

ZHONG Jin-kui[1,2*], HE Jia-wen[1], WANG Xin-hao[1], ZHANG Yin[1], GAO Yuan-hu[1], ZHU Cai-ya[1], ZHOU Xin-yue[1], WANG Si-qian[1] (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China；2.Ministry of Education Engineering Research Center of Water Resource Comprehensive Utilization in Cold and Arid Regions, Lanzhou 730070, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4341~4353

Abstract：SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 composites were successfully synthesized by liquid-phase reduction and stőber hydrolysis. The microstructures and physical phase compositions of SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 were analyzed by SEM-EDS, TEM, XRD, FTIR, VSM, and XPS. The degradation performance of azo dyes was investigated by using SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 as a non-homogeneous catalyst combined with $H_2O_2$to construct a Fenton-like system. The results showed that the SiO_2 coating improved the dispersion and oxidation resistance of nZVI@Fe_3O_4, and it was able to enhance the generation of Fe^{2+} and HO· in the Fenton-like reaction system. Under the conditions of 25℃, pH 3, H_2O_2 concentration of 15mmol/L, and material dosage of 0.6g/L, the removal efficiency of Congo red, Orange II and Acid Black 210 reached 99.68 %、98.14 % and 99.35 %. The composite material could still remove more than 79% of the three pollutants after recycling for three times, which has good stable catalytic performance. The removal of azo dyes by SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 combined with Fenton-like system was mainly through the reduction of nZVI and the oxidation of HO·, as demonstrated by reactive oxygen species quenching experiment and UV-visible spectral analysis.

Key words：nZVI@Fe_3O_4；SiO_2 coating；Fenton-like；azo dyes；degradation mechanism

偶氮类染料(ADs)是纺织印染工艺中应用最常见的高分子合成染料之一[1].ADs 废水具有色度大、成分复杂、COD 高和生物难降解等特性[2],不完全分解的 ADs 还能产生大量的致癌芳香胺[3-5].目前,ADs 废水的主要处理方法有吸附法[6-7]、膜处理[8]、化学还原法[9]、高级氧化法[10-12]和生物降解法[13-14]等.其中,高级氧化法中的类 Fenton 技术因其操作简单、环境友好以及处理效率高等优点受到广泛关注[15].

纳米零价铁(nZVI)因其比表面积大、反应活性高和价格低廉等特点,被认为是一种新型环境友好材料,被广泛用于去除水中污染物[16-17].nZVI 主要通过还原反应去除偶氮染料,将 Fe^0 氧化为 Fe^{2+}离子,破坏 ADs 分子中的偶氮双键[18],同时还可以通过静电和配位作用吸附去除水中的 ADs[19].但 nZVI 本身具有易团聚、易氧化的缺点,因此需要对其进行改性来提高其稳定性和抗氧化性.目前,对 nZVI 改性和修饰的方法有 Ni 修饰[20]、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)表面活性剂改性[21]、生物炭负载[22-24]、壳聚糖包覆[25]和硫化改性[26]等,这些方法都有效提高了 nZVI 的分散性和抗氧化性.Fe_3O_4 作为 nZVI 的载体可改

收稿日期：2025-01-22
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22166022);甘肃省科技计划项目(20JR2RA002);兰州交通大学创新创业项目(DC2510732CX0874);高校科研创新平台重大培育项目(2024CXPT-14)
* 通讯作者, 教授, zhongjk@mail.lzjut.cn

善 nZVI 团聚性和抗氧化性.郑博文[27]和谢欣卓等[28]成功通过共沉淀法和液相还原法结合制备了易于磁回收的 Fe_3O_4-nZVI 材料,结果表明, Fe_3O_4-nZVI 颗粒的分散性和催化活性显著提高,与 H_2O_2 构建的类 Fenton 体系后提升了羟基自由基的产量,促进了有机污染物的降解.但 Fe_3O_4@nZVI 作为类 Fenton 体系中的可持续性催化材料仍存在 nZVI 易氧化失活的问题,有待进一步探究.李品华[29]和 Hasanin 等[30]研究结果表明 SiO_2 作为一种稳定无害的包覆材料具有保护内部纳米 Fe 使其化学性质稳定的特点,SiO_2 改性零价铁具有更好的稳定性、分散性及更大的比表面积.综上所述,Fe_3O_4 和 SiO_2 可单独作为 nZVI 的改性材料.但利用 SiO_2 修饰 Fe_3O_4@nZVI 制成非均相催化剂构建类 Fenton 体系降解偶氮染料方面的研究较少.

本研究首先通过液相还原法和 stőber 水解法合成 SiO_2 包覆 Fe_3O_4@nZVI 磁性复合材料 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4,并用扫描电子显微镜联合 X 射线能谱(SEM-EDS)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X-射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和振动样品磁强计(VSM)对其进行表征.然后,以 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 为催化剂与 H_2O_2 耦合构建非均相类 Fenton 体系,选取 3 种偶氮键数量不同的偶氮染料(刚果红、橙黄Ⅱ、酸性黑 210)作为目标污染物,考察 H_2O_2 浓度、材料投加量、pH 值、污染物初始浓度等因素对降解效果的影响,通过活性氧(ROS)淬灭和紫外-可见吸收光谱分析 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 技术对偶氮染料的降解机理,为难降解染料废水的处理提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料

刚果红、橙黄Ⅱ、酸性黑 210、纳米四氧化三铁(上海麦克林生化科技公司);七水合硫酸亚铁(上海阿拉丁生化科技股份公司);硼氢化钠、过氧化氢(天津市大茂化学试剂厂);盐酸、氢氧化钠(国药集团化学试剂公司);正硅酸四乙酯(TEOS)、L-组氨酸(上海中泰化学试剂公司);无水乙醇、甲醇、乙酸乙酯(天津利安隆博华医药化学公司);丙酮(北京化工厂);无水乙酸钠(天津市百世化工公司); 1,10-菲咯啉、盐酸羟胺(西陇科学股份有限公司).刚果红和橙黄Ⅱ为化学纯,甲醇为优级纯,其余试剂均为分析纯.高纯氮气(咸阳伟丽气体制造公司).

1.2 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的制备

采用液相还原法和 stőber 水解法[31],首先将一定量的 $FeSO_4·7H_2O$ 溶解于 150mL 去离子水,置于四口烧瓶中,然后加入相同物质的量的纳米 Fe_3O_4,通过超声搅拌使其均匀分散于溶液中,用恒压漏斗以 2 滴/s 的速度滴加过量的 $NaBH_4$ 溶液,滴加完毕后继续超声搅拌 30min,制得 Fe_3O_4@nZVI 悬浊液,再加入 10mL 1mol/L 的 NaOH 溶液和 5mL TEOS,超声搅拌 180min.利用磁选法将产物分离后依次用无水乙醇和去离子水洗涤后再次分散于水中,得到 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 复合材料分散液,以上步骤均在 N_2 保护条件下进行.反应见式(1)和(2):

$$Fe^{2+}+2BH_4^-+6H_2O \rightarrow Fe^0+2B(OH)_3+7H_2 \quad (1)$$

$$C_8H_{20}O_4Si+2H_2O \rightarrow 4C_2H_5OH+SiO_2 \quad (2)$$

1.3 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的表征

通过 tescan mira 型扫描电子显微镜(SEM)、S-4800 型 X 射线能谱仪(EDS)、Talos F200 型透射电子显微镜(TEM)、Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)、Nexsa 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)、ALPHA 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、7404 型振动样品磁强计(VSM)和 NOVA2000E 型介孔分析仪(BET)分析样品的微观形态、性质和物质组成.

1.4 偶氮染料的降解

采用批平衡实验法,于 50mL 具塞三角瓶中加入 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4、H_2O_2 以及偶氮染料,控制反应体系为 40mL,用 0.1mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节体系初始 pH 值后,在气浴恒温振荡箱中以 180r/min 振荡,在反应 10,20,30,60,90,120,150,180min 时取样,过 0.22μm 的聚醚砜滤膜,用 UV-1800PC 紫外-可见分光光度仪分别在 499,484 ,608nm 波长下测定滤液中刚果红、橙黄Ⅱ、酸性黑 210 的吸光度,根据标准曲线得到残余偶氮染料的浓度.

偶氮染料的去除率(η)根据式(3)计算.

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:C_0 为偶氮染料初始浓度,mg/L;C_t 为偶氮染料在反应 t 时刻的浓度,mg/L;η为偶氮染料的去除率,%.

采用邻菲啰啉分光光度法测定反应过程中的铁溶出浓度.分别于反应 10,30,60,90,180min 时取 2 组 2.0mL 待测样品于 10mL 比色管中,一组依次加入盐酸羟胺溶液、1,10−菲咯啉溶液和醋酸钠缓冲溶液,另一组依次加入 1,10−菲咯啉溶液和醋酸钠缓冲溶液,均使用去离子水定容,显色 15min 后,在波长为 510nm 处分别测定总铁和 Fe^{2+}的吸光度,根据标准曲线计算总铁和Fe^{2+}的浓度, Fe^{3+}浓度为总铁和Fe^{2+}的浓度差.

2　结果与讨论

2.1　SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 材料的表征

图 1(a)和(b)表明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 为球形颗粒,表面光滑,主要呈聚集形态,可能是由于磁偶极子作用和纳米尺寸效应所致[32].由图 1(c)可见,颗粒之间相互连接呈链状结构,这是由于在水解生成 SiO_2 时,相邻的 Fe_3O_4@nZVI 包覆层中的羟基结合,进而使材料粘连成链状.图 1(d)进一步证明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 材料以 nZVI@Fe_3O_4 为核,外层包裹的纳米级 SiO_2 膜的核壳结构.经过 SiO_2 的包覆处理后,复合材料分散较均匀,说明 Fe_3O_4 的支撑作用和 SiO_2 的包覆在一定程度上阻止了 nZVI 的无序团聚.

由图 2(a)EDS 可知,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 中主要含有 O、C、Fe 和 Si 等元素,其中 O(33.38%)和 C(27.21%)含量较大,是因为 O、C 元素会残留在 SiO_2 生成后形成的介孔结构中[33].同时,由于 Fe 原子核外层的电子向其他电子层跃迁激发出不同的能量,所以 Fe 存在 3 个不同的特征激发能量峰[34].

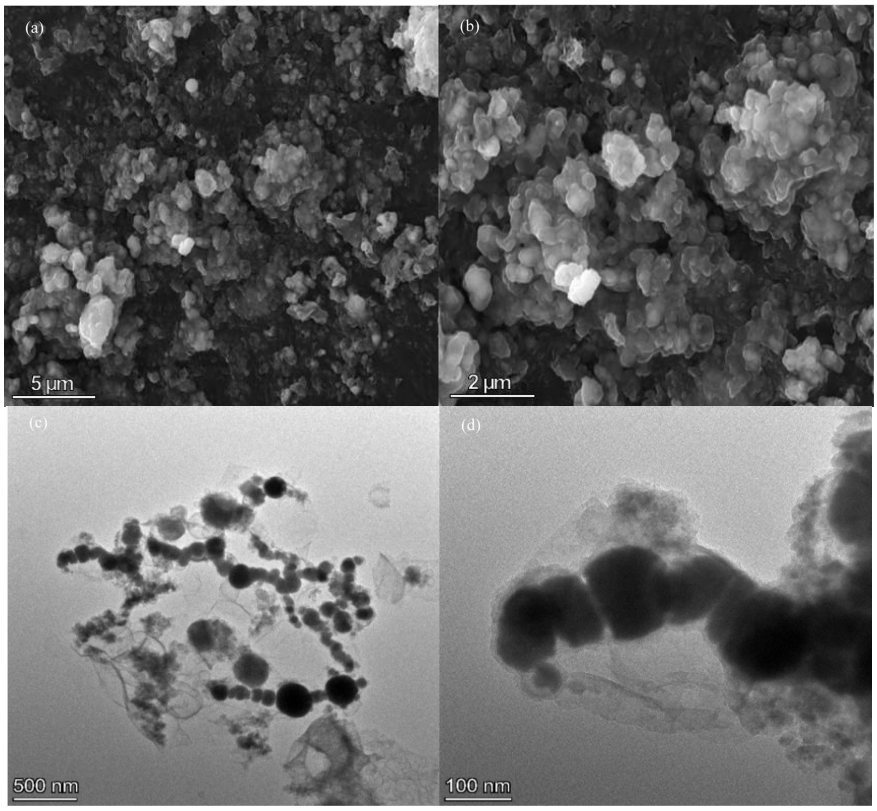


图 1　SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的,SEM 和,TEM 图

Fig.1　SEM and, TEM images of SiO_2@nZVI@Fe_3O_4

(a),(b)SEM; (c),(d)TEM

由图 2(b)XRD 看出,在 2θ=30.10,34.56,43.10,53.47,57.01,62.60°处出现特征衍射峰,分别对应 Fe_3O_4(PDF#11−0614)的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面,表明 SiO_2 的包覆和 nZVI 的负载均没有改变 Fe_3O_4 的晶体结构.此外,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 在 2θ=9.50°处出现了衍射宽峰,这可能是无定形硅的特征峰,是非晶态固体存在的特征,说明包覆在复合材料外层的 SiO_2 属于非晶态结构.相比于 nZVI, SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 无明显的特征峰,表明复合材料中合成的 Fe^0 呈无定形态[35],且

由于 SiO_2 的包覆进一步削弱了 Fe^0 的衍射峰.

如图 2(c)所示,3000~3600cm^{-1} 的宽吸收峰是由−OH 的伸缩振动产生,2977,2929,2894cm^{-1} 处的峰为饱和键−CH_2 和−CH_3 的伸缩振动峰,1484cm^{-1} 处对应 O−H 的弯曲振动峰,1392,468cm^{-1} 处的吸收峰对应−OH 和 C−H 的伸缩振动.1081cm^{-1} 处出现的强吸收峰对应 Si−O−Si 的反对称伸缩振动峰,970cm^{-1}, 795cm^{-1} 处的峰分别属于 Si−O 的非对称伸缩振动和 Si−O−Si 的对称伸缩振动,表明 SiO_2 成功地附着于材料表面.此外,在 580cm^{-1} 处形成的峰与 Fe−O 的伸缩振动有关,说明了 nZVI 的成功负载.

由图 2(d)的磁滞回线可知,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 展现出超顺磁性行为,无明显磁滞现象,在外加磁场下易实现磁回收利用.复合材料的饱和磁化强度为 22.04emu/g, 低于 nZVI (173.14emu/g) 和 Fe_3O_4 (81.5emu/g),具有弱磁性,一定程度避免了材料在水中的团聚现象.

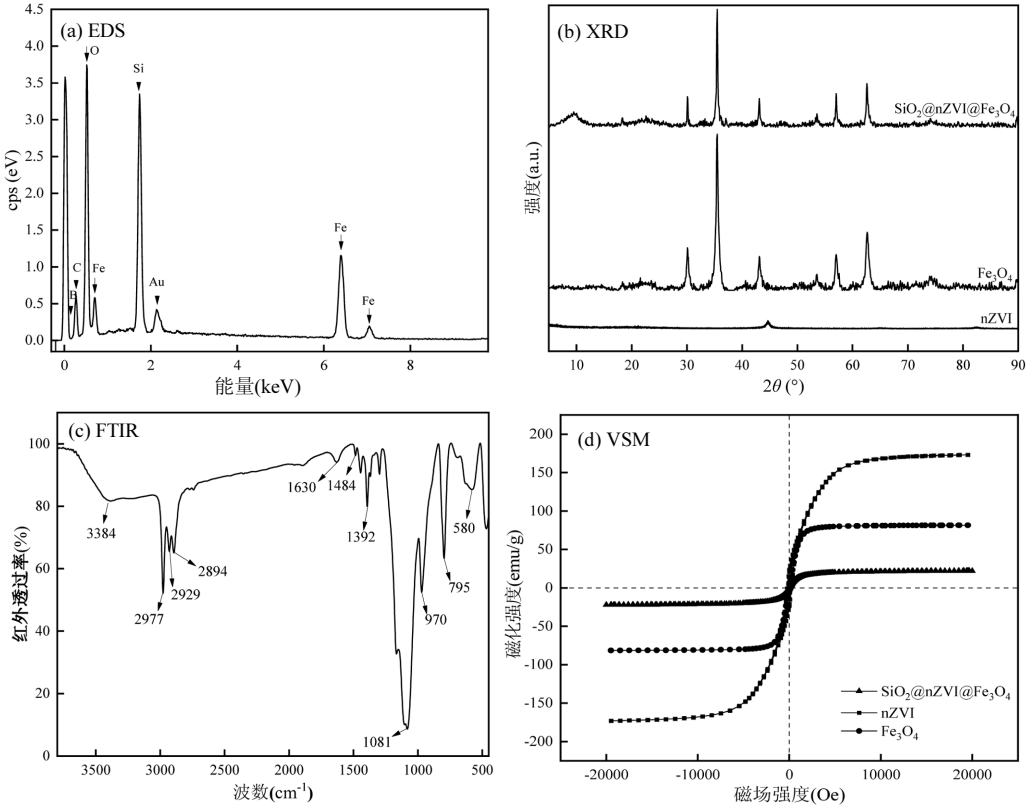


图 2 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的 EDS,XRD,FTIR,VSM 图

Fig.2 EDS, XRD, FTIR, VSM images of SiO_2@nZVI@Fe_3O_4

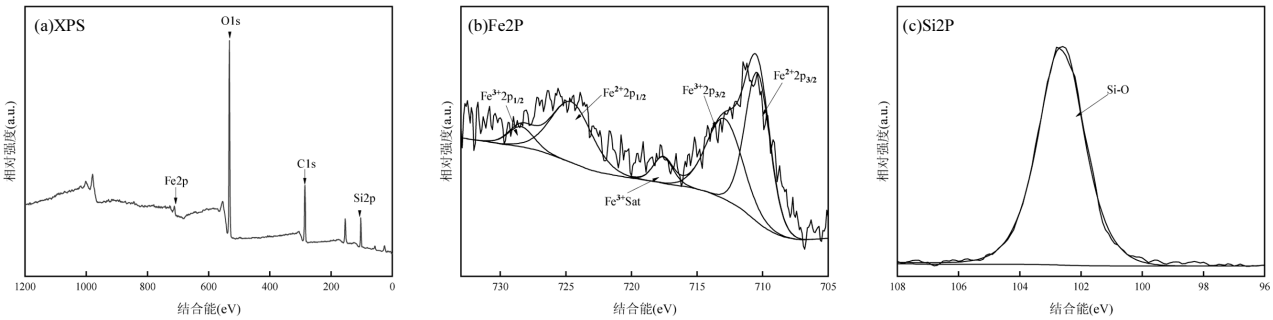


图 3 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的 XPS 图

Fig.3 XPS images of SiO_2@nZVI@Fe_3O_4

由图 3(a)可知,材料表面存在 Fe、O、C 和 Si 四种元素,且 Fe2p、O1s、C1s 和 Si2p 的结合能分别为 710.6、532.0、284.6 和 102.6eV.图 3(b)表明,Fe2p 的结合能包括 724.8 和 710.6eV,分别与 $Fe2p_{1/2}$ 和 $Fe2p_{3/2}$ 对应,是 Fe^{2+}和 Fe^{3+}的特征信号,表明材料中存在 Fe_3O_4[36].Fe^0 的峰不明显,可能是由于 nZVI 易被覆盖,在制备过程中发生氧化,使铁氧化物覆盖其表面导致.图 3(c)中,102.6eV 处存在 Si2p 的结合能峰,证明了复合材料表面存在 SiO_2.

由 BET 检测可知,nZVI 的比表面积为 32.27m^2/g, SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的比表面积为 42.42m^2/g,说明包覆改性增大了催化材料的比表面积,有利于反应的进行.

2.2　不同体系对偶氮染料去除的影响

由图 4 可知,在 25°C、溶液初始 pH 3、H_2O_2 浓度 10mmol/L、材料投加量 0.6g/L、偶氮染料初始浓度 100mg/L 的条件下,4 种材料体系(nZVI@Fe_3O_4、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4、nZVI@Fe_3O_4−H_2O_2 和 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4− H_2O_2)对刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除均有较好的效果.在 nZVI@Fe_3O_4 和 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 的材料体系中,复合材料主要通过的 nZVI 还原反应、材料的比表面积和孔隙结构吸附等作用去除水中的偶氮染料,由于 SiO_2 的包覆使复合材料形成介孔结构,增大了材料的比表面积.因此,相比 nZVI@Fe_3O_4,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 对 3 种偶氮染料的去除效果均有提高.

基于单一材料良好的传质吸附能力,将其构建类 Fenton 体系,通过 nZVI 被 H_2O_2 氧化为 Fe^{2+}产生 HO·对偶氮染料进行氧化降解.结果表明,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4−H_2O_2 体系的去除效果优于其他体系,对刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率分别达到了 99.55%、96.71%和 98.34%.对比单一材料体系,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4−H_2O_2 体系通过吸附、nZVI 还原以及 Fenton 氧化的协同作用,大大提高了偶氮染料的去除速率,快速达到反应平衡时间.与 nZVI@Fe_3O_4−H_2O_2 体系相比,偶氮染料的去除率也有大幅提升.这可能是由于在未包覆 SiO_2 的材料体系中,部分 nZVI 在团聚和氧化作用下失效,对污染物的降解能力大大减弱;而 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4−H_2O_2 体系在 SiO_2 包覆下更完好地保护了壳内的 nZVI,减少了 nZVI 在反应过程中的氧化消耗,大幅提升了 HO·的生成效率,从而提高了反应速率和去除率.

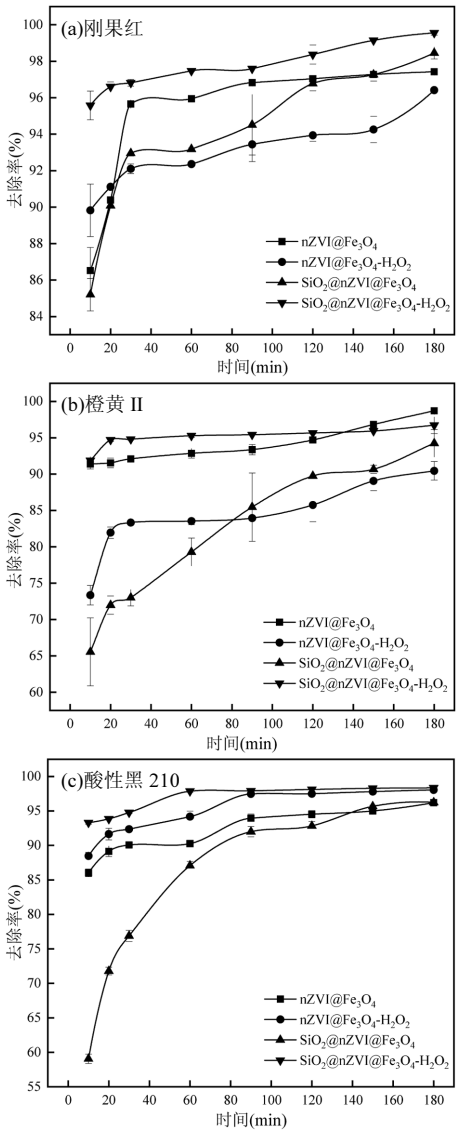


图 4　不同反应体系对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.4　Effects of different reaction systems on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210

2.3　H_2O_2 浓度的影响

图 5 显示,在 25°C、初始 pH 3、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、偶氮染料初始浓度为 100mg/L 的条件下,随着反应时间的推移,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的去除率逐渐增大,最终在 150min 左右趋于平衡.当 H_2O_2 浓度从 5mmol/L 增加至 15mmol/L 时,偶氮染料的去除率也随 H_2O_2 浓度的增加而增大.说明 H_2O_2 浓度的增加提高了 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 催化 H_2O_2 生成 HO·的效率,提升了氧化降解偶氮染料的效果.

在 H_2O_2 浓度为 15mmol/L,反应至 180min 时,刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率分别达到了 99.68%、98.14%和 99.35%.当 H_2O_2 浓度继续增加至 20mmol/L 时,除酸性黑 210 的去除率有略有增加外,刚果红和橙黄Ⅱ的去除率均出现下降.这是由于体系中的 H_2O_2 过量时,HO·会与 H_2O_2 反应生成过氧羟基自由基 HO_2·,造成 H_2O_2 无效分解,损耗了反应体系中的 HO[37],从而使偶氮染料去除率降低,如反应式(5)和(6)所示.

$$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (4)$$

$$HO_2\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2 \quad (5)$$

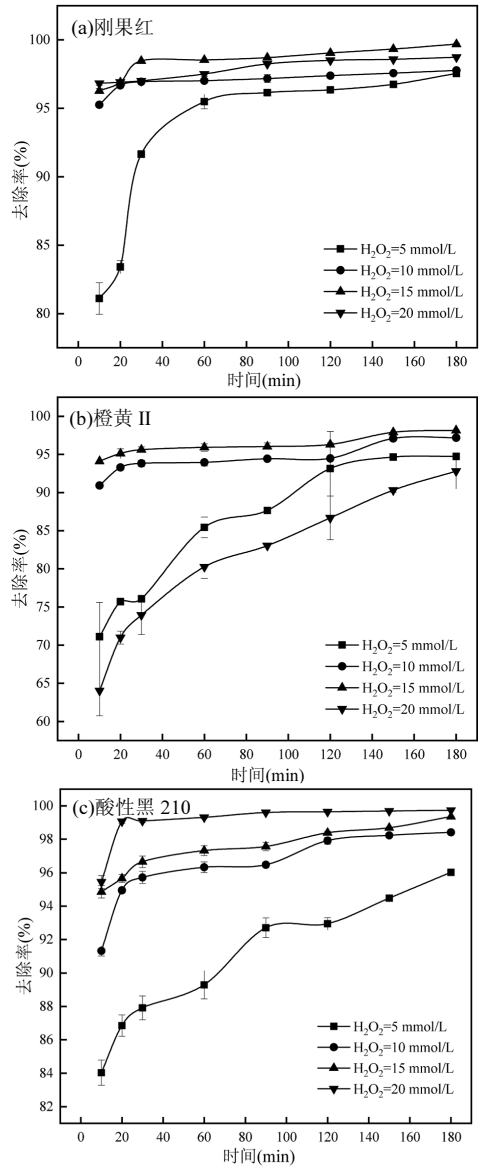


图 5 H_2O_2 浓度对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.5 Effects of H_2O_2 concentration on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210

2.4 材料投加量的影响

在 25°C、初始 pH 3、H_2O_2 浓度为 10mmol/L、偶氮染料初始浓度 100mg/L 的条件下,如图 6 所示,当 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量从 0.2g/L 增加至 0.8g/L 时,偶氮染料的去除率随复合材料投加量的增加而迅速升高,当材料投加量为 0.8g/L 时,刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率达到最大,分别为 96.89%、99.01%和 99.26%.但与投加量为 0.6g/L 相比,3 种偶氮染料的去除率并没有明显提高.这是由于随着投加量增加,参与反应的活性点位增多,可与 H_2O_2 结合产生大量的 HO·降解偶氮染料.此外,当 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量增大时,体系中的 Fe^0 在水中不断生成 Fe^{2+},进一步催化 H_2O_2 生成更多 HO·,提高了偶氮染料的去除率.但当 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加过量时,材料中溶出的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}会与 HO·和 HO_2·反应,促成 Fe^{2+}和 Fe^{3+}之间的循环转化[38-39],从而消耗 HO·,使得去除率不再继续增大,如式(7)~(9)所示.同时,Fe^{3+}含量的不断增大和 $Fe(OH)_3$ 沉淀的生成,也会阻碍反应进行[40].

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (6)$$

$$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (7)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (8)$$

2.5 初始 pH 值的影响

在 25°C、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、H_2O_2 浓度为 10mmol/L、偶氮染料初始浓度 100mg/L 的条件下,如图 7 所示,初始 pH 值对偶氮染料的去除率影响明显.当体系初始 pH 3 时,刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率达到最高值,分别为 99.73%、98.23%和 98.47%.随着 pH 值继续增大,3 种偶氮染料的去除率快速降低.当 pH≥7 时,偶氮染料的去除率已经下降至 40%以下.这是由于 pH 值对反应体系中 Fe 元素的存在形态、自由基的生成及其活性具有重要影响[41].在酸性条件下,nZVI 可以氧化腐蚀快速生成 Fe^{2+},同时体系中的 OH^-与 H^+相结合,有利于 Fe^{2+}的形成和维持,大大加快了偶氮染料的去除效率[42];当 pH 值不断升高至中性和碱性时,反应体系中的 H^+随之减少,溶液中溶出的 Fe^{2+}易被氧化成 Fe^{3+},进而生成铁的氢氧化物沉淀析出,加速材料钝化及其活性位点数量的降低[43].同时,体系中游离的铁离子明显减少,降低了 HO·的生成和氧化活性,导致类 Fenton 反应效率降低,使偶氮染料去除率显著下降[44].

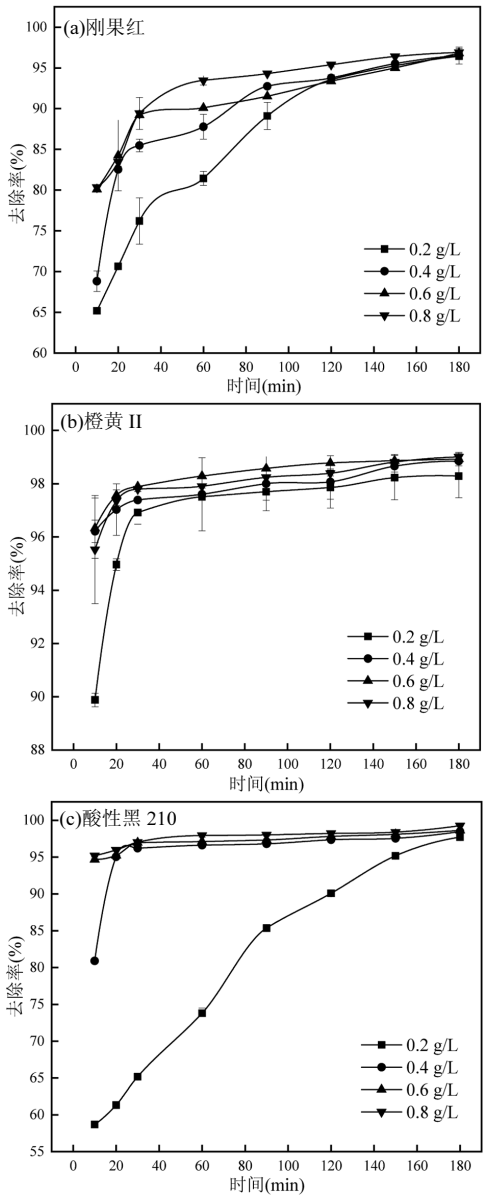
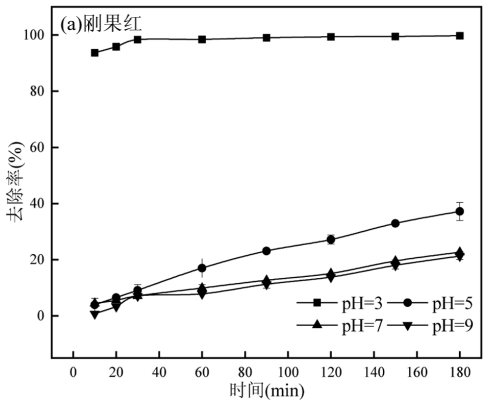


图 6　SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.6　Effects of SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 dosage on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210



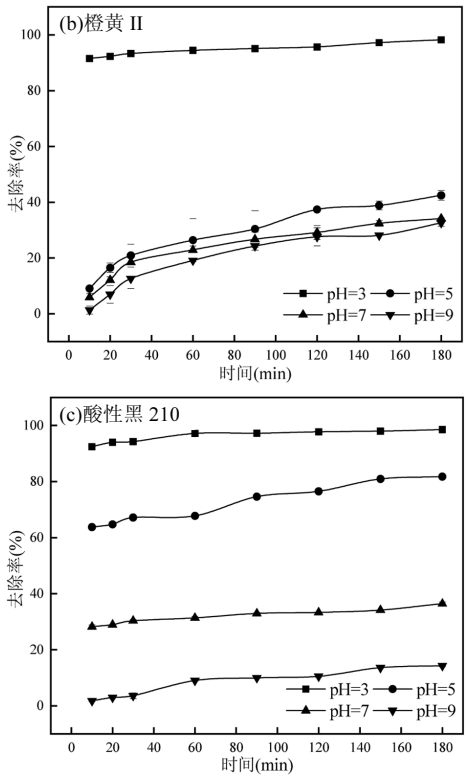
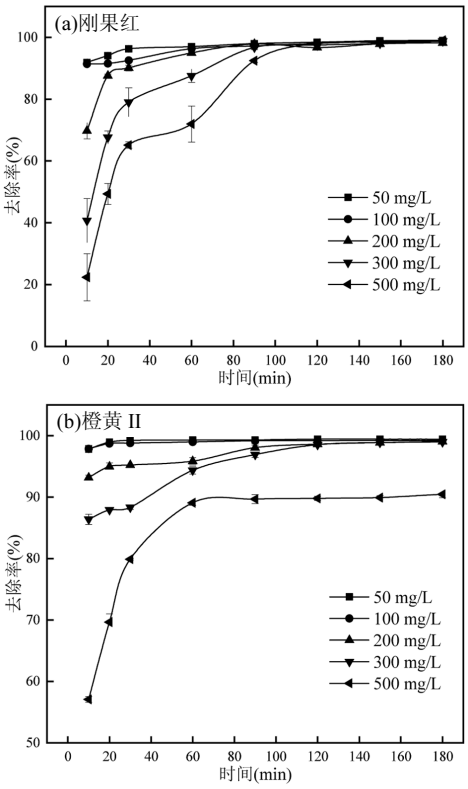


图 7　pH 值对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.7　Effects of pH values on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210

2.6　污染物初始浓度的影响



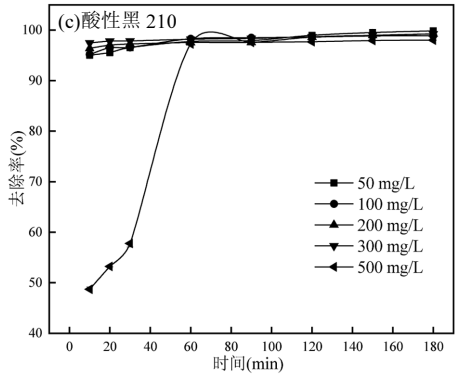


图 8 污染物初始浓度对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.8 Effects of initial concentration of pollutants on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210

在 25°C、初始 pH 3、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、H_2O_2 浓度为 10mmol/L 的条件下,如图 8 所示,不同浓度的刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 去除率都随时间推移快速增大,最终趋于平衡.反应进行 180min 后,不同浓度刚果红和酸性黑 210 的去除率趋于一致,而橙黄Ⅱ的去除率随初始浓度的增大而减小.可能是由于反应体系中的活性位点数量一定,当偶氮染料过量时,多数活性位点被占据无法继续反应,导致去除率降低[45].此外,随着污染物浓度的增大,反应速率也不断下降,这是由于体系中的自由基与过量的染料分子发生副反应,阻碍了污染物的降解速率.但随着反应继续推进,最终偶氮染料仍可以被完全分解,说明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 复合材料的利用率较高,催化活性较好,对有机污染物的适应性较强.

2.7 降解动力学

SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对降解偶氮染料的最优 H_2O_2 浓度、材料投加量和 pH 值影响因素的准一级动力学拟合参数如表 2 所示,相关系数 R^2 均大于 0.98,说明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的降解过程符合准一级动力学.在各个影响因素最优的条件下,橙黄Ⅱ的拟一级动力学速率常数 k 均高于刚果红和酸性黑 210 的 k,说明偶氮键的数量对偶氮染料的降解速率有明显影响,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对仅有一个偶氮键的橙黄Ⅱ分子的降解效率大于存在 2 个及以上偶氮键的刚果红和酸性黑 210.此外,在降解过程中,染料结构上的取代基也会随偶氮键和萘环结构的断裂被氧化破坏[46].因此,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的降解速率可能与磺酸、氨基和羟基等助色基团的存在也有一定关系.

2.8 总有机碳的去除

在 25°C、pH 3、H_2O_2 浓度为 10mmol/L、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、偶氮染料初始浓度为 100mg/L 的条件下,如图 9 所示,反应进行 180min 后,刚果红、橙黄Ⅱ的 TOC 浓度分别从 52,53.1mg/L 降到 9,21.1mg/L,TOC 去除率分别达到 82.69% 和 60.26%. 表明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对刚果红和橙黄Ⅱ的矿化效果较好.但酸性黑 210 的 TOC 去除率仅为 32.83 %,可能是由于其分子结构更为复杂,包含的偶氮键数量较多,最终矿化效果减弱.

表 2 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系降解偶氮染料的准一级动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Quasi-first-order kinetic for degradation of azo dyes by Fenton-like system with SiO_2@nZVI@Fe_3O_4

影响因素	污染物	C_t (mg/L)	k (min^{-1})	R^2	η (%)
H_2O_2 浓度 15mmol/L	刚果红	0.32	0.3678	0.9939	99.68
	橙黄Ⅱ	1.86	0.3694	0.9989	98.14
	酸性黑 210	0.65	0.3497	0.9987	99.35
材料投加量 0.8g/L	刚果红	3.11	0.1759	0.9853	96.89
	橙黄Ⅱ	0.99	0.3576	0.9974	99.01
	酸性黑 210	0.74	0.3564	0.9914	99.26
pH3	刚果红	0.27	0.2927	0.9987	99.73
	橙黄Ⅱ	1.77	0.3183	0.9963	98.23
	酸性黑 210	1.53	0.3051	0.9974	98.47

注:C_0均为100mg/L.

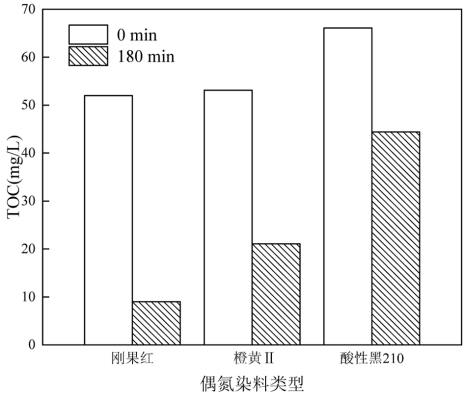


图 9 偶氮染料的 TOC 去除效果

Fig.9 Removal effect of TOC of azo dyes

2.9　铁溶出实验

在 25°C、pH 3、H_2O_2 浓度为 10mmol/L、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、偶氮染料初始浓度为 100mg/L 的条件下,如图 10 所示, Fe^{2+}和 Fe^{3+}的浓度呈现先增后降的趋势.在反应 0~10min 内,Fe^{2+} 浓度快速增加,证明了体系中的 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 材料发生腐蚀,溶出大量 Fe^{2+},有利于 Fenton 反应的进行,同时 Fe^{2+}被还原生成大量 Fe^{3+}.10min 后,反应体系中的 H^+减少,催化材料中的 Fe^{2+}溶出速率降低,部分 Fe^{3+}被 Fe^0 还原,反应体系中的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}浓度下降,最终达成平衡.

2.10　ROS 淬灭实验

在 25°C、pH 3、H_2O_2 浓度为 10mmol/L、SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、偶氮染料初始浓度为 100mg/L 的条件下,由图 11 可知,空白对照组中刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率最终达到 99.31%、97.96%和 96.64%,加入甲醇淬灭 HO·后对 3 种污染物有一定程度降低,分别为 96.62%、95.51%和 94.55%,且反应速率明显下降.说明在酸性条件下,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 本身具有的强还原性,在偶氮染料的去除过程中占主导地位[47],但 HO·的引入会增强体系中的反应活性,使反应速率大幅增加,进一步提高去除率,在 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系中对偶氮染料的降解起重要作用.此外,加入 L-组氨酸淬灭 $^1O_2$ 后 3 种偶氮染料的去除率也有所下降.但与 HO·淬灭组相比,$^1O_2$ 淬灭组对 3 种污染物的去除速率影响较小,说明 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4-Fenton 体系中 $^1O_2$ 对偶氮染料去除效果的影响有限.

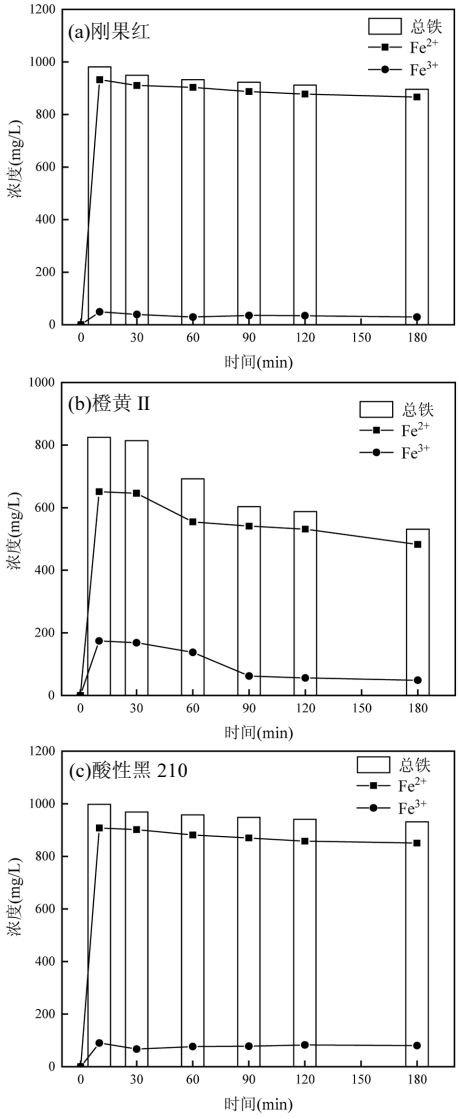


图 10　去除刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 过程中 Fe^{2+}和 Fe^{3+}的浓度变化

Fig.10　Concentration changes of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the removal process of congo red, orange II, acid black 210

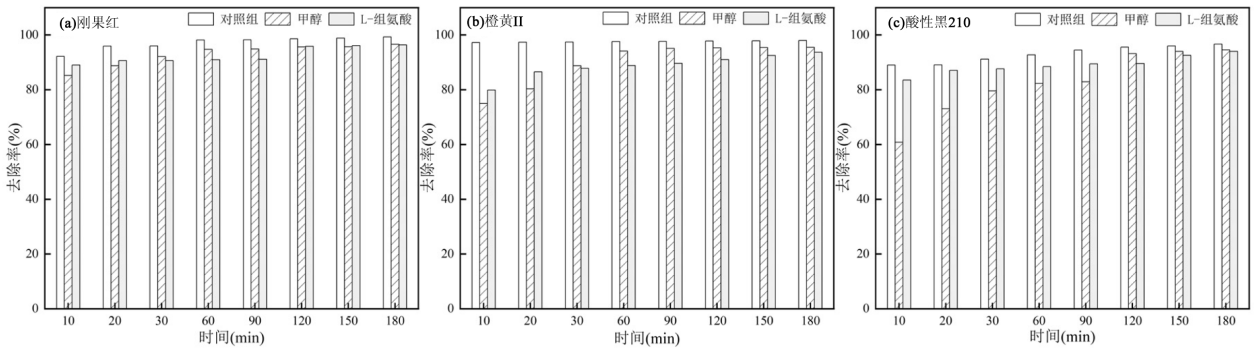


图 11　ROS 淬灭对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.11　Effects of ROS quenching on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210

2.11　反应机理分析

在 25°C、pH3、H_2O_2 浓度为 10mmol/L、

SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 投加量为 0.6g/L、偶氮染料初始浓度为 100mg/L 的条件下,对各反应时间段的三种偶氮染料进行紫外−可见光光谱全谱扫描,结果如图 12 所示.

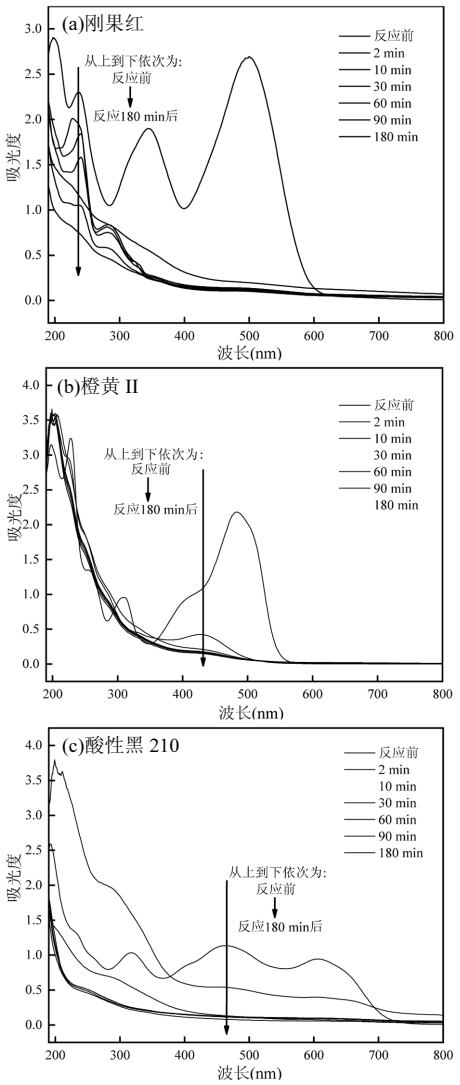


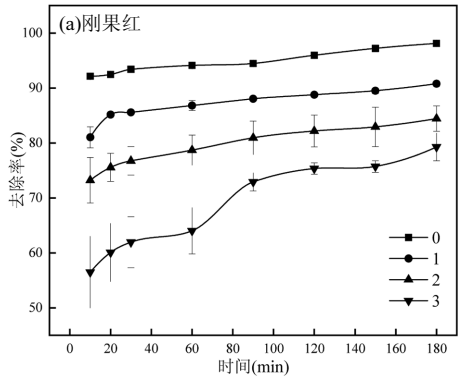
图 12 刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 的紫外−可见光光谱图

Fig.12 Ultraviolet Visible Spectra of congo red, orange II, acid black 210

由图 12(a)可见,反应进行到 2min 时,刚果红在 499nm 处的偶氮键和萘环的共轭体系特征峰迅速下降,说明体系中刚果红的大部分−N=N−在短时间内断裂,其余与芳香族物种 π−π*激发的紫外区域中所有吸光度均有下降[48],说明刚果红的杂原子不饱和基团和不饱和萘环也随之降解[49].同样,橙黄Ⅱ在 484nm 处的吸收峰在反应开始后快速消失,200nm 附近的特征峰增强(图 12(b)),说明橙黄Ⅱ的发色基团−N=N−断裂,带有苯环和萘环的中间产物形成,证明了体系中的橙黄Ⅱ逐渐被降解.酸性黑 210 在反应开始时,紫外区域(200~400nm)处的特征峰先迅速增大而后降低(图 12(c)),可能是由于酸性黑分子量大且有 3 个偶氮键,−N=N−键断裂后生成大量带 $-NH_2$ 和萘环的中间产物,随着反应的继续,出现的吸收峰逐渐减小,说明这些中间产物再被进一步分解.

结合不同体系影响和自由基猝灭实验推测,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的去除是由 nZVI 的还原作用为主导,HO·起重要作用,$^1O_2$ 起辅助作用的反应过程,同时复合材料也存在一定的吸附性.三种偶氮染料均含有连接苯环或萘环的偶氮键,反应开始后,大部分−N=N−在 nZVI 和 HO·的降解作用下迅速断裂,形成带有 $-NH_2$ 的中间产物且大部分都含有苯环,如 3,4−二硝基萘−1−磺酸酯和 1−硝基−4−羟基苯等;随着反应时间的推移,在 HO·的作用下污染物中的苯环和萘环逐渐开环断裂,转化为小分子酸,最终将偶氮染料分子彻底破坏并矿化为 CO_2 和 H_2O[50-51].

2.12 重复利用性 在 25°C、pH3、偶氮染料初始浓度为 100mg/L、H_2O_2 浓度为 10mmol/L 条件下,结果如图 13 所示,第 1 次使用复合材料时,刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率分别为 98.10%、95.12%和 98.70%;循环利用 3 次后 3 种偶氮染料的去除率为 79.26%、98.65%和 97.78%,这可能是由于随着 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 复合材料的循环利用后,表面活性位点和吸附位点减少,导致去除率和反应速率的降低.但由于反应体系中添加了新的 H_2O_2 和 H^+,材料内部的 nZVI 重新与反应体系接触,继续对污染物进行降解[52].证明 SiO_2 的包覆有效保护了 nZVI 的反应活性,SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 是一种循环利用性良好和催化性能稳定的材料.



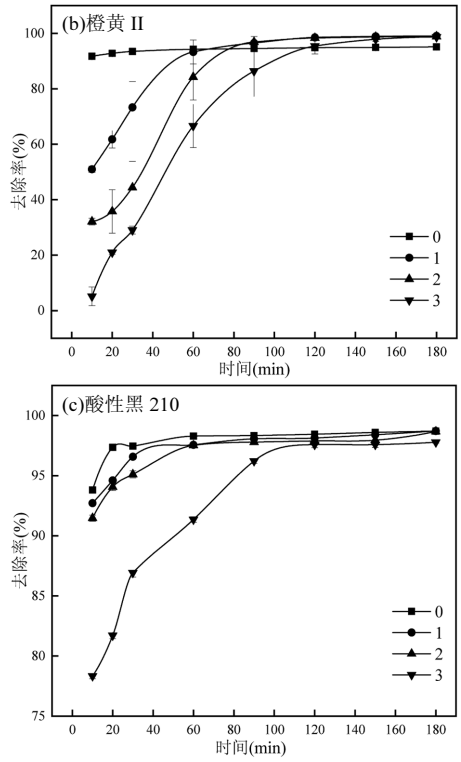


图 13　SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 重复利用次数对刚果红,橙黄Ⅱ,酸性黑 210 去除率的影响

Fig.13　Effects of recycling times for SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 on the removal efficiency of congo red, orange II, acid black 210

3　结论

3.1　通过 stőber 水解法成功合成链状壳核结构的 SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 复合材料,通过 SiO_2 包覆作用抑制了 nZVI 的无序团聚和氧化,提高了 nZVI@Fe_3O_4 的反应活性,有利于提高反应体系中 HO·的生成效率.

3.2　在反应条件为 25℃,pH 为 3,H_2O_2 浓度为 15mmol/L,材料投加量为 0.6g/L 的条件下,刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的去除率可达到 99.68%、98.14%和 99.35%.反应 180min 后对刚果红、橙黄Ⅱ和酸性黑 210 的 TOC 去除率分别为 82.69%、60.26%和 32.83%.SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 材料循环使用 3 次后,该体系对偶氮染料的去除仍可达到 79%以上.

3.3　SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 体系对偶氮染料的去除主要是 nZVI 的还原作用、HO·及 $^1O_2$ 的氧化作用下,迅速破坏大部分−N=N−偶氮键,并形成带有苯环的中间产物,随后在 HO·的作用下将污染物中的苯环和萘环进一步降解为小分子酸,直至偶氮染料被完全破坏和矿化.

参考文献:

[1] 宗　刚,高　存.金属氧化物光催化剂降解偶氮染料废水的研究进展 [J]. 应用化工, 2023,52(3):874−879.
Zong G, Gao Z. Progress in the degradation of azo dye wastewater by metal oxide photocatalysts [J]. Applied Chemical Industry, 2023,52(3): 874−879.

[2] 袁思杰,张芮铭.染料废水处理技术研究进展 [J]. 染料与染色, 2022,59(4):55−62.
Yuan S J, Zhang R M. Research progress of dye wastewater treatment technology [J]. Dyestuffs and Coloration, 2022,59(4):55−62.

[3] Rawat D, Sharma R S, Karmakar S, et al. Ecotoxic potential of a presumably non−toxic azo dye [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,148:528−537.

[4] Barbora K. Chemical degradation of azo dyes using different reducing agents: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,61: 105350.

[5] 武　哲,曲树光,冯练享,等.海藻酸钠/微晶纤维素复合水凝胶对水中甲基橙和亚甲基蓝的吸附性能与机理 [J]. 化工进展, 2023,43(8): 1−15.
Wu Z, Qu S G, Feng L X, et al. Adsorption performance and mechanism of sodium alginate/microcrystalline cellulose composite hydrogel for aqueous methyl orange and methylene blue [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023,43(8):1−15.

[6] Garba Z N, Lawan I, Zhou W M, et al. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals−A review [J]. Science of the Total Environment, 2020,717:135070.

[7] 程雪荣,张洛红,王　瑜,等.PVP 改性吸附剂处理印染及重金属废水研究进展 [J]. 化学工程师, 2022,36(3):55−58.
Cheng X R, Zhang L H, Wang Y, et al. Research progress of PVP modified adsorbent in the treatment of dyeing and heavy metal wastewater [J]. Chemical Engineer, 2022,36(3):55−58.

[8] 刘华晨,李博宇,程玉拓.MOF 衍生氮掺杂碳及其膜材料去除染料性能试验 [J]. 净水技术, 2024,43(S2):76−82.
Liu H C, Li B Y, Cheng Y T. Experiment on dye removal of MOF−derived nitrogen doped carbon and mixed matrix membrane [J]. Water Purification Technology, 2024,43(S2):76−82.

[9] 程爱华,张佳宝.高级还原技术处理偶氮染料废水的研究 [J]. 现代化工, 2019,39(4):112−115.
Cheng A H, Zhang J B. Research on treatment of azo dye wastewater by advanced reduction process [J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(4):112−115.

[10] Shahriar S, Mesbah A W, Somayeh G, et al. A new azine−based ferrocenophane for azo dyes degradation in dark–ambient conditions [J]. Surfaces and Interfaces, 2024,51:104551.

[11] Wang W M, Li X Z, Du X, et al. A feasible approach for azo dye degradation using natural magnetite in heterogeneous fenton oxidation [J]. Water Cycle, 2022,3:100−105.

[12] 王诗语.杂化型 g−C_3N_4 基光催化剂的制备及其降解偶氮染料性能研究 [D]. 大庆:东北石油大学, 2024.
Wang S Y. Study on preparation of hybrid g−C_3N_4−based photocatalyst and degradation performance of azo dyes [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2024.

[13] 赵联芳,丁奎元,于雪晴.海藻酸钠-活性炭固定化藻菌球的制备及其对碱性橙Ⅱ的降解 [J]. 中国环境科学, 2024,44(2):781-792.
Zhao L F, Ding K Y, Yu X Q. Preparation of sodium alginate-activated carbon immobilized algal-bacteria and its effect on basic orange degradation Ⅱ [J]. China Environmental Science, 2024,44(2):781-792.

[14] 李亚婷,付 欢,肖贵谦,等.红树林混合菌群协同降解偶氮染料活性黑 5 脱色性能研究 [J]. 生物资源, 2023,45(5):431-439.
Li Y T, Fu H, Xiao G Q, et al. Synergistic decolorization of azo dye reactive black 5 by mangrove mixed microbial community [J]. Biotic Resources, 2023,45(5):431-439.

[15] 冯 凡,郭 波,曹 群,等.改性 CNT 负载纳米铁阴极的电芬顿法降解左氧氟沙星 [J]. 中国环境科学, 2024:1-10.
Feng F, Guo B, Cao Q, et al. Degradation of levofloxacin by electro fenton method with modified CNT supported nano-iron cathode [J]. China Environmental Science, 2024:1-10.

[16] 陈凤霞,马家海.Fe_3O_4@PCDP 纳米复合材料的制备及其在类芬顿体系中的应用 [J]. 中国科学院大学学报, 2020,37(5):593-598.
Chen F X, Ma J H. Preparation of Fe_3O_4@PCDP nanocomposite and its application in fenton-like system [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2020,37(5):593-598.

[17] 张永祥,杜 伟,李雅君,等.纳米零价铁在水处理中的应用研究综述 [J]. 中国环境科学, 2022,42(11):5163-5178.
Zhang Y X, Du W, Li Y J, et al. A review of nano zero valent iron in water treatment [J]. China Environmental Science, 2022,42(11):5163-5178.

[18] 郭 波,李 赛,徐婷婷,等.膨胀珍珠岩负载纳米铁降解酸性大红与甲基橙的研究 [J]. 现代化工, 2020,40(8):107-112.
Guo B, Li S, Xu T T, et al. Degradation of acid scarlet and methyl orange by nanoscale zero-valent iron supported on expanded perlite [J]. Modern Chemical Industry, 2020,40(8):107-112.

[19] 刘也峰,曾双晴,邓大乐,等.改性酵母载纳米铁对水中甲基橙的吸附性能研究 [J]. 化学与生物工程, 2023,40(6):22-27,39.
Liu Y F, Zeng S Q, Deng D L, et al. Adsorption property of modified yeast supported iron nanoparticles against methyl orange in water [J]. Chemistry & Bioengineering, 2023,40(6):22-27,39.

[20] Zhu F, Li L W, Ren W T, et al. Effect of pH, temperature, humic acid and coexisting anions on reduction of Cr(Ⅵ) in the soil leachate by nZVI/Ni bimetal material [J]. Environmental Pollution, 2017,227:444-450.

[21] 闫秋羽.修饰改性的纳米零价铁吸附降解有机污染物的研究 [D]. 兰州:兰州理工大学, 2021.
Yan Q Y. Study on the adsorption and degradation of organic pollutants bymodified nanometer zero-valent iro [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2021.

[22] Hou D B, Cui X D, Liu M, et al. Degradation of trichloroethylene by biochar supported nano zero-valent iron (BC-nZVI): the role of specific surface area and electrochemical properties [J]. The Science of the total environment, 2023,908:168341.

[23] Cui L, Wang N, Xu F H, et al. Pomelo peel biochar supported nZVI@Bi^0 as a persulfate activator for the degradation of acetaminophen: enhanced performance and degradation mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2024,350:127966.

[24] 严芳敏,郭明帅,王 菲.炭铁材料修复三氯乙烯污染地下水的性能 [J]. 中国环境科学, 2024,44(2):825-831.
Yan F M, Guo M S, Wang F. The performance of biochar/nZVI composite in remediating trichloroethylene contaminated groundwater [J]. China Environmental Science, 2024,44(2):825-831.

[25] Sharareh F, Mahmoud R S, Fereshte M, et al. Organophosphorus diazinon pesticide removing from aqueous solution by zero-valent iron supported on biopolymer chitosan: RSM optimization methodology [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020,29(1):1-18.

[26] 陈宗定,孔祥科,许春雪,等.硫化纳米零价铁在地下水修复中的研究进展 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3682-3697.
Chen Z D, Kong X K, Xu C X, et al. Research advances in groundwater remediation by sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):3682-3697.

[27] 郑博文.四氧化三铁负载纳米零价铁类 Fenton 法处理废水中的多环芳烃 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2022.
Zheng B W. Treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater by ferroferric oxide supported nano zero valent iron fenton-like method [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2022.

[28] 谢欣卓,钟金魁,李 静,等.Fe_3O_4-nZVI 类 Fenton 法降解水中磺胺甲恶唑 [J]. 中国环境科学, 2022,42(7):3103-3111.
Xie X Z, Zhong J K, Li J, et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by fenton-like method using Fe_3O_4-nZVI [J]. China Environmental Science, 2022,42(7):3103-3111.

[29] 李品华.SiO_2 包覆磁性 Fe_3O_4 纳米粒子负载催化剂的制备及其在有机合成中的应用 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2019.
Li P H. Preparation of SiO_2@Fe_3O_4 magnetic nanoparticles supported catalysts and their applications in organic synthesis [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.

[30] Hasanin T H A, Fouly E A, Soliman E M. Microwave assisted facile green synthesis of silica coated magnetite nanoparticles for fast removal of methylene blue dye from environmental water samples [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024,104(9):1974-1993.

[31] 李勇超.功能化核壳型纳米铁的制备及修复地下水中六价铬的研究 [D]. 天津:南开大学, 2012.
Li C Y. Synthesis and characterization of functionalized core-shell Fe nanoparticles and application for Cr(Ⅵ) removal in groundwater [D]. Tianjin: Nankai University, 2012.

[32] Tan L, Lu S Y, Fang Z Q, et al. Enhanced reductive debromination and subsequent oxidative ring-opening of decabromodiphenyl ether by integrated catalyst of nZVI supported on magnetic Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,200:200-210.

[33] 万俊杰.SiO_2 包覆纳米铁的制备及用于难降解有机物 2,4-DCP 降解研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2014.
Wan J J. Preparation of SiO_2-coated iron nanoparticles and degradation of 2,4-DCP of refractory organics [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

[34] 王新昊.SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 类 Fenton 技术降解废水中的偶氮染料 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2023.
Wang X H. Degradation of azo dyes in wastewater by SiO_2@nZVI@Fe_3O_4 fenton-like technology [D]. Lanzhou: Lanzhou

Jiaotong University, 2023.

[35] 刘沁文,丁爱中,梁　信,等.桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(Ⅵ) [J]. 环境科学, 2022,43(12):5657−5666.
Liu Q W, Ding A Z, Liang X, et al. Removal of Cr(Ⅵ) from water using green synthesis nanoscale zero−valent iron supported on eucalyptus biochar [J]. Environmental Science, 2022,43(12):5657−5666.

[36] 郑锦丽,葛红光,马书婷,等.核壳型磁性纳米复合材料 Fe_3O_4@SiO_2@mTiO_2@Pt 的制备及催化性能 [J]. 功能材料, 2022,53(1):1064−1071,1076.
Zheng J L, Ge H G, Ma S T, et al. Preparation and catalytic properties of core−shell magnetic nanocomposites Fe_3O_4@SiO_2@mTiO_2@Pt [J]. Journal of Functional Materials, 2022,53(1):1064−1071,1076.

[37] 宗晓宁,罗　清,张安龙,等.Fe 基类 Fenton 催化剂非均相处理造纸废水 [J]. 中国造纸, 2024,43(3):135−141.
Zong X N, Luo Q, Zhang A L, et al. Fe−derived fenton−like catalyst for non−homogeneous treatment of papermaking wastewater [J]. China Pulp & Paper, 2024,43(3):135−141.

[38] Zhang X, He Y H, Gao G F, et al. Novel core−shell structural nZVI@Fe2P for sulfadiazine (SDZ) degradation: accelerated Fe(III)/Fe(II) dynamic cycling, boosted Fenton performance and stability [J]. Separation and Purification Technology, 2024,347: 127705.

[39] 钟金魁,李闻青,谢亚瑞,等.氯酚类污染物在 Fe_3O_4−nZVI 类 Fenton 体系中的降解 [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5746−5756.
Zhong J K, Li W Q, Xie Y R, et al. Degradation of chlorophenolic pollutants in Fe_3O_4−nZVI fenton−like system [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5746−5756.

[40] Wang C K, Liu C H. Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe^{2+}/H_2O_2 process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26(6):1332−1339.

[41] 孙秋楠,张荣斌,邓曼君,等.高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除 [J]. 环境科学, 2021,42(2):867−873.
Sun Q N, Zhang R B, Deng M J, et al. Removal of oxytetracycline from water using blast furnace slag loaded sulfide nanoscale zero−valent iron [J]. Environmental Science, 2021,42(2):867−873.

[42] Yang Y Q, Xu Y L, Zhong D J, et al. Zr^{4+}−modified chitosan coated nZVI enhance the removal of Cr(VI) by adsorption−reduction interaction [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5):113315.

[43] Li J R, Su J J, Yang Q, et al. Hydrothermal synthesis of Zr−doped chitosan carbon−shell protected magnetic composites (Zr–Fe_3O_4@C) for stable removal of Cr(VI) from water: enhanced adsorption and pH adaptability [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023,306:128057.

[44] Rosari S, Ardiansyah T. Degradation of methylene blue and congo−red dyes using fenton, photo−fenton, sono−fenton, and sonophoto−fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe_3O_4/ZnO/graphene) composites [J]. Separation and Purification Technology, 2019,210:563−573.

[45] Daud N K, Hameed B H. Decolorization of acid red 1by fenton−like process using rice husk ash−based catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,176(1):938−944.

[46] 闫　娜.理性改造提高 CotA 漆酶对刚果红的脱色活性及脱色机理分析 [D]. 无锡:江南大学, 2022.
Yan N. Improving the decolorization activity of CotA−laccase to congo red by rational modificationand its decolorization mechanism analysis [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.

[47] Dutta S, Rajnarayan S, Harjyoti K, et al. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero−valent iron [J]. Environmental Technology & Innovation, 2016,5:176−187.

[48] Chen H H, Motuzas J, Martens W, et al. Surface and catalytic properties of stable Me(Ba, Ca and Mg)SrCoO for the degradation of orange II dye under dark conditions [J]. Applied Surface Science, 2018,450:292−300.

[49] Qurat U A, Usman R, Zheng C, et al. Activation of Fe_3O_4/bentonite through anchoring of highly dispersed and photo−reduced Cu ions for higher pH fenton−like degradation and effective adsorption of congo red dye [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 134:327−342.

[50] Chen Y F, Yan X M, Lin H F, et al. Enhanced fenton−like degradation of rhodamine B and congo red by benzene and K^+ co−doped carbon nitride with in situ−generated H_2O_2 [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022,131:104179.

[51] 袁广恩.原位生物电催化过氧化氢氧化降解偶氮染料的性能研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2015.
Yuan G E. Performance study of in situ bioelectrocatalytic oxidative degradation of azo dyes by hydrogen peroxide oxidation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.

[52] Chatkrita R, Duangkamon V, Panida P, et al. Mechanistic study of iodoacetamide degradation by functionalized SiO_2−coated nZVI: The role of surface functional groups on adsorption, dehalogenation and hydrolysis [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,63:105485.

作者简介：钟金魁(1968−),男,甘肃古浪人,教授,硕士,主要从事土壤污染修复和污水处理研究.发表论文 44 篇.zhongjk@mail.lzjtu.cn.