

# MIL-88B/蒙脱土改性棉纤维素复合气凝胶及其吸附-降解协同去除染料和抗生素

姚安荣 王亚芳 陈方春 王凯 林绍建 兰建武

四川大学轻工科学与工程学院,四川成都 610065

**摘要:**将 MIL-88B 修饰的蒙脱土(MIL-88B/MMT)引入棉纤维素气凝胶基体中,制备多功能棉纤维素复合气凝胶(MMCCA),通过吸附-降解协同作用,用其有效去除废水中的染料和抗生素。探讨不同 pH 值、离子强度、染料初始浓度和接触时间下 MMCCA 对染料和抗生素的吸附性能,分析有过氧化氢( $H_2O_2$ )条件下,MMCCA 对染料和抗生素的降解性能。结果表明:MMCCA 对甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MEB)和盐酸四环素(TCH)的最大吸附量分别为 138.03、655.66 和 503.55 mg/g;采用 Langmuir 吸附等温线模型、Freundlich 吸附等温线模型和伪二级动力学模型能够较好地描述 MMCCA 的吸附过程; $H_2O_2$  的加入使 MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率分别由 64.97%、69.31% 和 25.31% 显著提高到 96.23%、98.61% 和 86.46%;该 MMCCA 具有良好的重复使用性。

**关键词:**棉纤维素复合气凝胶;MIL-88B/蒙脱土;染料;抗生素;吸附;Fenton 降解

中图分类号:TS 199

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2024)02-0034-14

## MIL-88B/montmorillonite modified cotton cellulose composite aerogel for synergistic removal of dyes and antibiotics by adsorption and degradation process

Yao Anrong, Wang Yafang, Chen Fangchun, Wang Kai, Lin Shaojian, Lan Jianwu

College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

**Abstract:** MIL-88B modified montmorillonite (MIL-88B/MMT) was introduced into cotton cellulose-based aerogel matrix to prepare multifunctional cotton cellulose composite aerogel (MMCCA), which could effectively remove dyes and antibiotics from wastewater through the synergistic effect of adsorption and degradation. The adsorption performance of MMCCA towards dyes and antibiotics was systematically investigated under different pH values, ionic strength, initial dye concentrations and contact time. Furthermore, the degradation performance of MMCCA towards dyes and antibiotics in the presence of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) was discussed. The results showed that the maximum adsorption capacities of MMCCA for methyl orange (MO), methylene blue (MEB) and tetracycline hydrochloride (TCH) were 138.03, 655.66 and 503.55 mg/g,

基金项目:国家自然科学基金(52003171)

收稿日期:2023-12-01

作者简介:姚安荣,男,1996年生,在读博士研究生,主要研究方向为多功能纺织纤维材料

通信作者:兰建武,lanjw@scu.edu.cn

respectively. The adsorption process of MMCCA was well described by the Langmuir isotherm model, Freundlich isotherm model and pseudo-second-order kinetic model. The addition of  $H_2O_2$  significantly improved the removal rates of MO, MEB and TCH by the MMCCA from 64.97%, 69.31% and 25.31% to 96.23%, 98.61% and 86.46%, respectively. Additionally, the MMCCA exhibited excellent recyclability.

**Keywords:** cotton cellulose composite aerogel; MIL-88B/MMT; dye; antibiotic; adsorption; Fenton reaction

随着城市化和工业化进程的加快,染料和抗生素等污染物造成的水污染严重威胁着环境和人体健康<sup>[1]</sup>。目前,用于去除这些污染物的方法有吸附、高级氧化、光催化和膜分离等<sup>[2-3]</sup>。其中,吸附法操作简单、效率高且生态友好,是去除染料和抗生素最经济、最便捷的方法<sup>[4-5]</sup>。然而,吸附法仅仅是将污染物转移到吸附剂上,产生的吸附剂-污染物复合物需进一步处理和再生,这会引发二次污染并产生额外的成本。将吸附与至少一种附加方法(包括吸附-光催化降解和吸附-Fenton 降解)相结合,是解决水污染的有效途径<sup>[6-7]</sup>。

金属-有机骨架(MOF)是一种具有高孔隙率、大比表面积、灵活可调特性的,结构明确的配位聚合物,在水净化、吸附和多相催化领域具有广阔的应用前景<sup>[8-11]</sup>。将 MOF 掺入吸附剂中以有效去除染料和抗生素已成为当前的研究热点。MIL-88B 是一种由对苯二甲酸和三价铁组成的水稳定性良好的铁基 MOF,也是激活  $H_2O_2$  的潜在催化剂<sup>[9]</sup>。然而,传统的 Fenton 催化剂容易团聚,生成的羟基自由基( $\cdot OH$ )活性低、pH 适应范围有限且  $H_2O_2$  消耗量大<sup>[12]</sup>。因此,研究人员将 Fenton 催化剂与各种材料(如沸石、碳、纳米纤维和黏土等)结合,开发出多相 Fenton 催化剂<sup>[7,10,13]</sup>。其中,蒙脱土(MMT)是一种低成本的天然层状黏土,其来源丰富,并且具有良好的化学和力学稳定性,常用作增强 Fenton 催化活性的催化剂载体<sup>[7,14]</sup>。此外,MMT 在较宽的 pH 范围内带负电荷,有利于  $H_2O_2$  在其表面吸附,从而使  $H_2O_2$  的反应速率得到控制,进而实现有效的分解<sup>[15]</sup>。该过程使得  $Fe^{3+}$  持续还原为  $Fe^{2+}$ ,从而显著提高整体 Fenton 的催化性能<sup>[13,16]</sup>。蔡玉福等<sup>[16]</sup>制备的 MMT 负载铁催化剂,在有  $H_2O_2$  的情况下,可通过 Fenton 降解高效去除亚甲基蓝。此外,MMT 因本身带负电荷及其他固有特性,还可以作为吸附剂

吸附染料和抗生素。将 MIL-88B 负载在 MMT 上(MIL-88B/MMT)既可以有效吸附染料和抗生素等污染物,又可以将其降解成  $CO_2$  和  $H_2O$ ,从而实现吸附和降解的协同作用。然而,粉末状的 MIL-88B/MMT 使用时易团聚,使用后难以回收,而且循环利用也十分困难,限制了它的实际应用。

气凝胶作为一类特殊的三维(3D)材料,具有孔隙率高、比表面积大和密度小等优点,被用于吸附、催化或催化剂载体等领域<sup>[17-18]</sup>。纤维素气凝胶在保留了传统气凝胶优点的同时,还涵盖了纤维素成本低、来源丰富、环境友好、可再生,且具有一定的力学性能等优点,在制备吸附催化载体材料方面有良好的前景<sup>[19-23]</sup>。翟健玉等<sup>[21]</sup>成功制备了 ZIF-67/废棉纤维素复合气凝胶,该气凝胶对孔雀石绿染料(MG)的吸附量达 1474.01 mg/g;在 100 s 左右的时间内催化过氧单硫酸盐(PMS),使 PMS 对亚甲基蓝染料(MB)的降解率高达 100%。纤维素气凝胶是一种很有前景的吸附催化载体材料。将 MIL-88B/MMT 引入棉纤维素气凝胶中,可创建具有吸附和 Fenton 降解功能的有机-无机杂化体系。Fenton 降解在去除吸附在吸附剂上的污染物方面具有显著的效果,可提高持续吸附能力。此外,还可以通过 Fenton 降解去除吸附不佳的污染物,提高去除效率。因此,MIL-88B/MMT 与棉纤维素气凝胶的结合,可以作为一种有效去除染料和抗生素污染物的先进生物材料。

本文在棉纤维素气凝胶(CCA)基体中引入 MIL-88B/MMT,制备一种新型复合气凝胶——MIL-88B/MMT/棉纤维素复合气凝胶(MMCCA)。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对 MMCCA 的表观形貌和性能进行分析,探讨 pH 值、离子强度、染料初始浓度和接触时间对 MMCCA 吸附性能的影响,测试分析 MMCCA 的吸附等温线、吸附动力学和降解动力学,

并采用 MMCCA 对废水进行循环去除污染物试验, 评估 MMCCA 的循环再生性。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

棉纤维, 购自四川遂宁卫生材料有限公司。钠基 MMT, 购自成都夏华化学试剂有限公司。溴化锂 (LiBr, 纯度为 99%), 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。六水氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 纯度为 99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 纯度为 99.5%)、对苯二甲酸 (PTA)、甲基蓝 (MO)、亚甲基蓝 (MEB)、双酚 A

(BPA)、盐酸四环素 (TCH), 购自成都科龙化学试剂有限公司。试验过程中使用的水均为去离子水。

### 1.2 MIL-88B/MMT 的制备

MIL-88B 根据文献 [24] 的方法制得。合成 MIL-88B/MMT 的方法为, 将 1.351 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.831 g PTA 加入装有 25 mL DMF 的反应器中搅拌 2 h 至完全溶解。随后, 将 0.5 g MMT 分散在溶解有  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 PTA 的 DMF 中, 继续搅拌 12 h, 至完全混合后, 将密封的反应器转移至油浴中, 在 110 °C 下加热 8 h, 得到 MIL-88B/MMT。最后, 产物用 DMF 和乙醇洗涤 3 次, 并在 50 °C 下真空干燥 12 h。制备流程如图 1 所示。

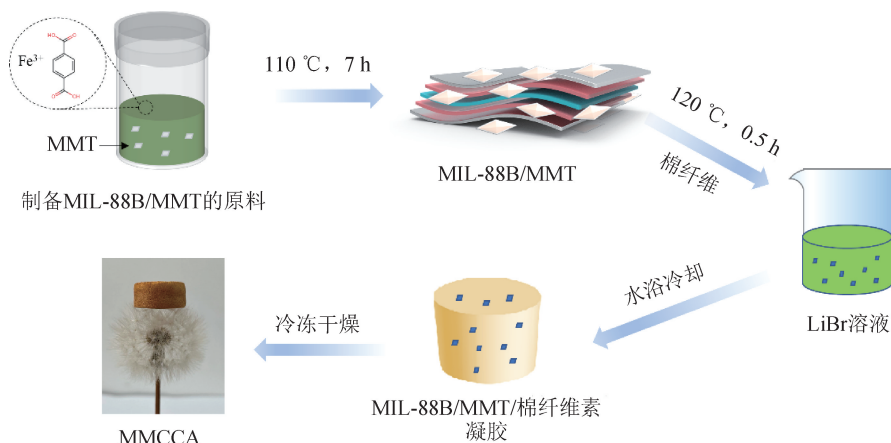


图1 MMCCA 的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration for preparation of MMCCA

### 1.3 MMCCA 的制备

首先, 将 7.5 g LiBr 溶解在 5 mL 去离子水中, 制备质量分数为 60% 的 LiBr 溶液。然后, 将 0.15 g 棉纤维添加到 LiBr 溶液中。在 120 °C 下搅拌, 待棉纤维完全溶解后, 加入预分散好的 MIL-88B/MMT 悬浮液 (即在高速搅拌下将 1.2 节制备的 MIL-88B/MMT 粉末分散于质量分数为 60% 的 LiBr 溶液中形成悬浮液), 继续搅拌 30 min。随后, 将装有棉纤维溶液的烧杯迅速转移至室温水浴中。随着温度下降至室温, 溶液迅速成胶, 从而制得含 MIL-88B/MMT 和棉纤维素的凝胶。之后, 将凝胶取出并转移到去离子水中进行溶剂交换, 期间不断更换去离子水, 以去除凝胶中的 LiBr, 3 d 后得到 MMCCA 水凝胶。将该水凝胶置于冰箱中预冷冻 2 h。再将冷冻后的水凝胶转移到温度为 -50 °C、压力为 200 Pa 的冷冻干燥机中干燥 24 h, 获得 MMCCA 试样。同时, 制备

CCA 作为对比样。

### 1.4 测试与表征

采用 Thermo Scientific Nicolet 560 型傅里叶变换红外光谱仪测试试样的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱。采用 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜 (日本 JEOL 有限公司) 观察试样的形貌。采用 Kratos Analytical AXIS Ultra DLD 型光谱仪 (Kratos, 英国) 与单色 Al  $K\alpha$  X 射线源 (1 486.6 eV 光子) 测量试样的 X 射线光电子能谱 (XPS)。采用 X 射线能谱仪 (EDS) 测试 MMCCA 的元素组成。采用 UNICO UV-4802 型紫外-可见分光光度计测试染料和抗生素的紫外-可见光谱。

### 1.5 吸附试验

测试 MMCCA 对染料和抗生素的吸附性能。所有试验重复 3 次, 结果取平均值。将 10 mg 干燥的 MMCCA 加入 20 mL 不同初始质量浓度的 MO、

MEB、TCH 溶液中吸附 24 h, 以确保 MMCCA 对污染物的吸附达到平衡。吸附完成后, 用紫外-可见分光光度计测定 3 种溶液的质量浓度。吸附平衡时, 染料和抗生素的吸附量按式(1)<sup>[25]</sup>计算。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $C_0$  为染料和抗生素的初始质量浓度, mg/L;  $C_e$  为染料和抗生素的平衡质量浓度, mg/L;  $V$  为染料和抗生素溶液的体积, L;  $m$  为气凝胶质量, g;  $Q_e$  为吸附 24 h 后气凝胶的平衡吸附量, mg/g。

固/液体系的吸附等温线分析主要有 2 种经典的等温线模型: Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 分别如式(2)和式(3)<sup>[22,26]</sup>所示。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (3)$$

式中:  $Q_m$  为气凝胶的最大吸附量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 吸附常数,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ;  $n$  为 Freundlich 吸附指数。

将 10 mg MMCCA 分别浸入 20 mL 染料溶液和抗生素溶液中, 固定时间间隔, 用紫外-可见分光光度计测定溶液的浓度, 并按式(4)计算 MMCCA 对染料和抗生素的吸附能力<sup>[8]</sup>。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m'} \quad (4)$$

式中:  $C_t$  为染料和抗生素溶液在  $t$  时刻的质量浓度, mg/L;  $m'$  为 MMCCA 的质量, g;  $Q_t$  为吸附  $t$  时刻后 MMCCA 的吸附量, mg/g。

用伪一级动力学和伪二级动力学模型对染料和抗生素的吸附动力学进行阐述。采用式(5)和式(6)计算速率常数<sup>[8]</sup>。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (6)$$

其中:  $k_1$  为伪一级速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为伪二级速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

分析 pH 值和离子强度(用 NaCl 溶液浓度表征)对 MMCCA 吸附能力的影响。其中, 溶液 pH 值为 3~11, NaCl 浓度为 0~0.5 mol/L。

## 1.6 Fenton 降解试验

将 10 mg MMCCA 加入 20 mL 质量浓度为 20 mg/L 的染料和抗生素溶液中。然后, 加入 1.2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 25%) 激活 Fenton 降解反应。在特定的时间间隔下进行采样和测试, 以确定溶液中污染物的质量浓度。

MMCCA 对染料和抗生素降解速率( $D$ )的计算式如式(7)<sup>[7]</sup>所示。

$$D = \frac{C_t}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

## 1.7 循环吸附

采用循环吸附-解吸和 Fenton 降解测定染料和抗生素在 MMCCA 上的循环使用性能。循环吸附-解吸试验方法如下: 将 50 mg 干燥的 MMCCA 加入 40 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MEB 溶液中; 吸附平衡后, 将吸附 MEB 分子的气凝胶浸泡在乙醇溶液中, 实现气凝胶的解吸; 最后利用再生气凝胶去除 MEB。循环 Fenton 降解试验方法如下: 将 1.2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液加入含 20 mg/L TCH 和 50 mg MMCCA 的溶液(40 mL)中, 2 h 后测量溶液中残留 TCH 的质量浓度。气凝胶直接回收, 无需额外处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备过程及形态结构分析

按 1.2 节和 1.3 节的方法制备 MIL-88B/MMT 颗粒和 MMCCA。MIL-88B 和 MIL-88B/MMT 的 SEM 图如图 2 所示。由图 2a) 可以看出, MIL-88B 颗粒呈典型的纺锤形晶体结构, 粒径为 100~300 nm, 与前人的研究结果一致<sup>[12,27-28]</sup>。由图 2b) 可以看出, 与 MMT 结合后, MIL-88B 纳米颗粒被锚定在 MMT 的表面和层间, 从而可提高 MIL-88B 的分散性和稳定性, 避免 MIL-88B 的聚集。同时, MMT 的加入可增强 MIL-88B 的吸附和催化性能<sup>[15,29]</sup>。将 MIL-88B/MMT 分散到棉纤维溶液中, 经冷冻干燥得到 MMCCA。通过 SEM 对比 CCA 和 MMCCA 的形貌。由图 2c) 可以看出, CCA 呈现出相互连接的三维网络结构, 且具有光滑的表面和层状断面, 以及丰富的孔隙结构, 说明棉纤维是制备气凝胶的理想材料。加入 MIL-88B/MMT 后, 所得 MMCCA 仍保持着完好的孔隙结构[图 2d)], 但孔

壁表面和断面均较粗糙,可以观察到颗粒状凸起和被包裹的颗粒,说明 MIL-88B/MMT 颗粒嵌在了气

凝胶的孔壁上,即 MIL-88B/MMT 成功固着在 CCA 上。

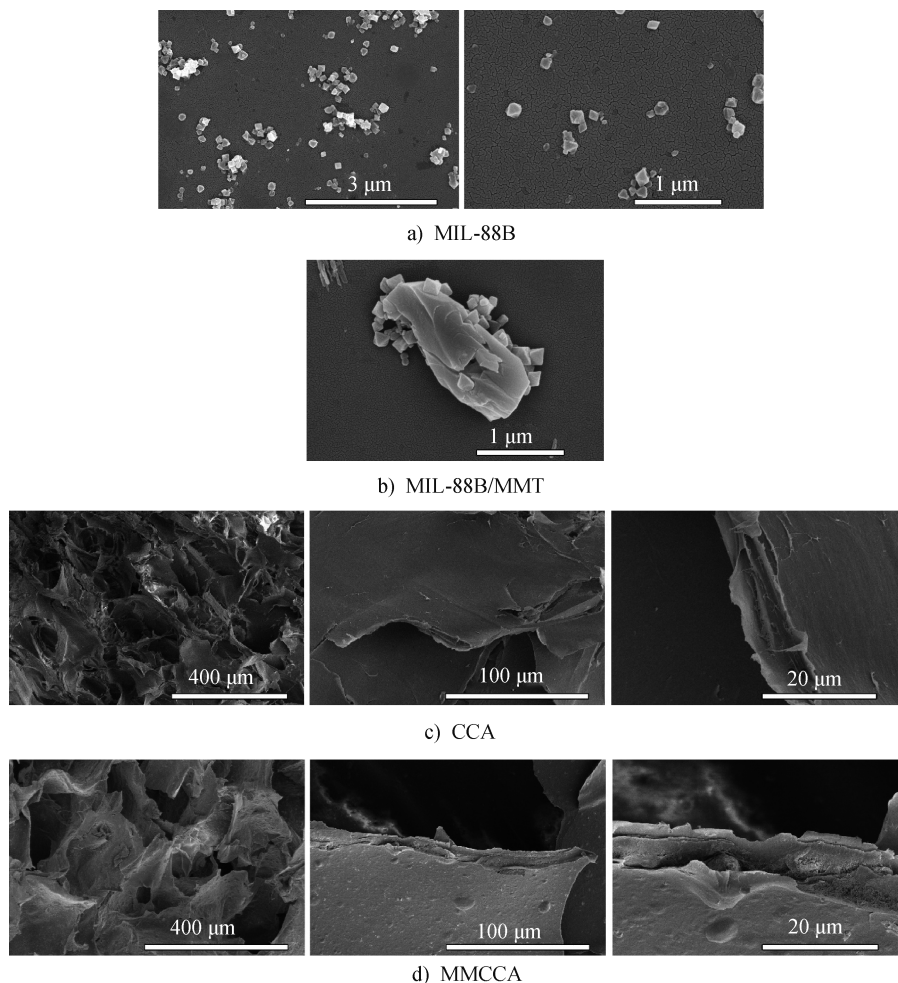


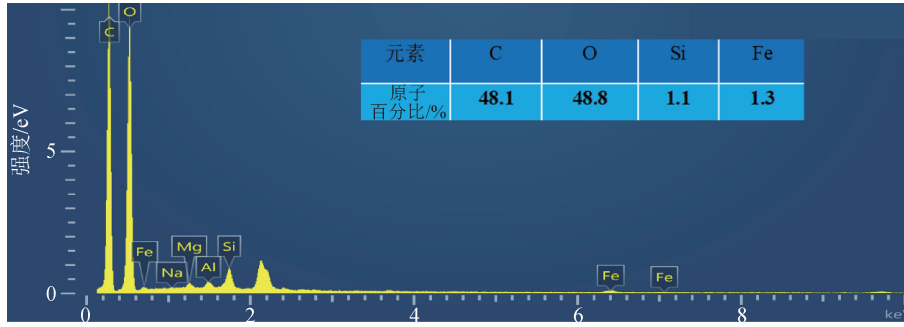
图2 MIL-88B、MIL-88B/MMT、CCA 和 MMCCA 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of MIL-88B, MIL-88B/MMT, CCA and MMCCA

EDS 谱图显示,MMCCA 由多种元素(C、O、Si、Al、Fe、Mg、Na)组成,如图 3a)所示。元素映射图[图 3b)]显示,C、O、Si 和 Fe 元素分布于 MMCCA 表面,尤其是 MIL-88B/MMT 中的 Fe 元素和 Si 元素,其分布较均匀,表明 MIL-88B/MMT 均匀分散在气凝胶中。

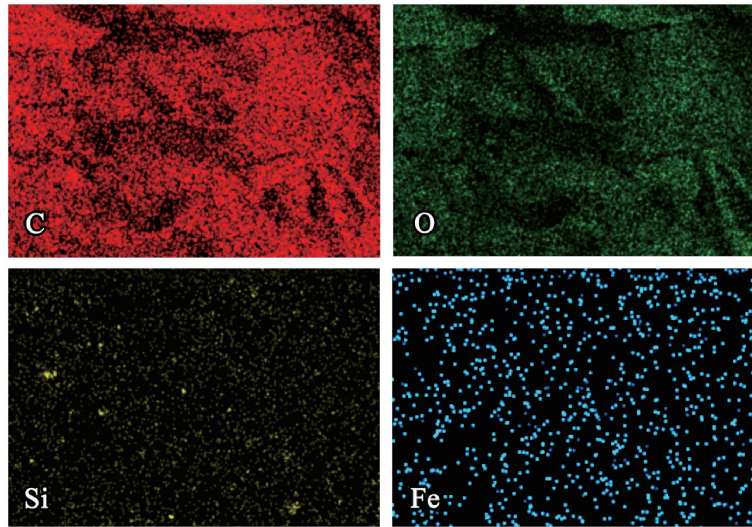
CCA、MIL-88B/MMT 和 MMCCA 的红外光谱图如图 4 所示。其中,图 4b)为图 4a)的局部放大图。图 4a)中, $3\ 357\ \text{cm}^{-1}$  处的宽峰属于气凝胶分子中 O—H 的拉伸振动峰, $2\ 887\ \text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰,说明了 MMCCA 上存在纤维素组分<sup>[17,30]</sup>。图 4b)中, $1\ 388\ \text{cm}^{-1}$  处为 MIL-88B 中—COOH 的伸缩振动峰, $1\ 012\ \text{cm}^{-1}$  处为—OH 的弯曲振动峰和 Si—O 键的伸缩振动峰, $983\ \text{cm}^{-1}$  和  $823\ \text{cm}^{-1}$  处分

别为 Mg—O 键和 Al—O 键的伸缩振动峰<sup>[9,27-28]</sup>。此外, $521\ \text{cm}^{-1}$  处的峰与 MIL-88B 分子中 Fe—O 键的伸缩振动有关<sup>[9]</sup>。上述结果证实,MIL-88B/MMT 已成功引入 CCA 中。

CCA 和 MMCCA 的 X 射线光电子能谱(XPS)图如图 5a)所示。可以看出,MMCCA 的 XPS 图上显示出了 C 1s、O 1s、Si 2p 和 Fe 2p 的特征峰,而 CCA 的 XPS 图上仅观察到 C 1s 和 O 1s 的特征峰。Si 2p 峰和 Fe 2p 峰的出现说明 MMCCA 中存在 MIL-88B/MMT<sup>[28,31]</sup>。其中,C 1s 的 3 个反褶积峰分别对应 C=O、C—O 和 C—C 的衍射峰<sup>[27,32-33]</sup>,其结合能分别为 287.3、285.8 和 284.4 eV [图 5b)]。Si 2p 的衍射峰[图 5c)]对应结合能为 101.1 eV 的 O—Si—O,说明 MMCCA 中存在 MMT<sup>[31]</sup>。Fe 2p 谱



a) EDS谱图



b) MMCCA的元素映射图

图 3 MMCCA 的 EDS 谱图和元素映射图

Fig. 3 EDS spectrum and element mapping images of MMCCA

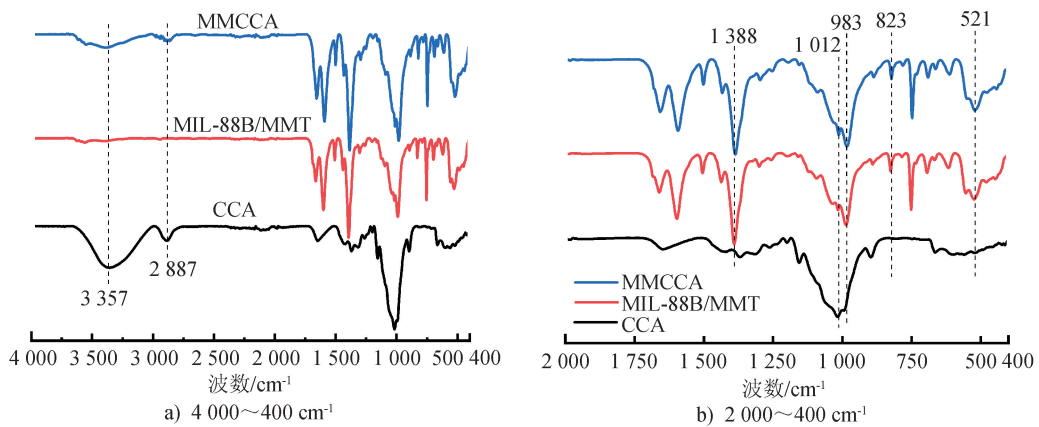


图 4 CCA、MIL-88B/MMT 和 MMCCA 的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of CCA, MIL-88B/MMT and MMCCA

图上有 2 个衍射峰, 结合能分别为 710.2 和 724.1 eV [图 5d], 分别对应 Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 的衍射峰, 证实了 MMCCA 中存在 MIL-88B<sup>[12,27,34]</sup>。

## 2.2 MMCCA 的吸附性能

以 MO、MEB 和 TCH 分别作为阴离子染料、阳

离子染料和抗生素模型, 探讨 MMCCA 在不同 pH 值环境下的吸附性能 (即 MMCCA 的 pH 效应), 结果如图 6 所示。可以看出, pH 值由 3 升高至 11, MMCCA 对 MO 的吸附量急剧下降, 这是由于高 pH 值下 MMCCA 表面负电荷增加, 其与带负电荷的

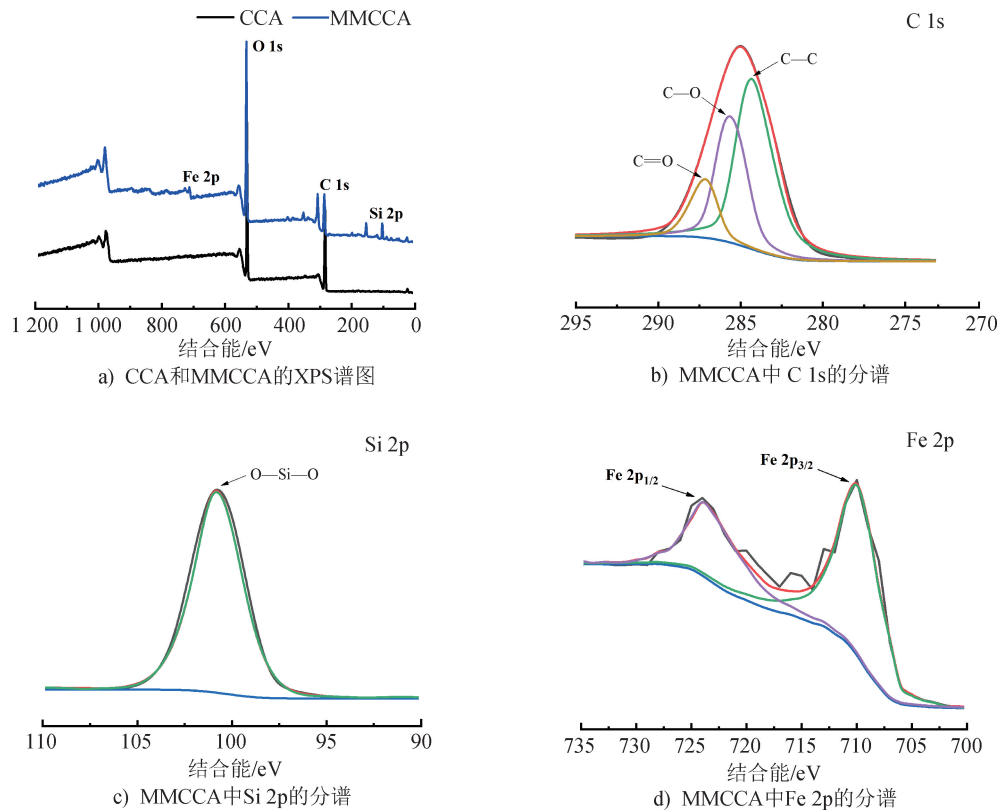


图5 CCA和MMCCA的XPS谱图及MMCCA中C 1s、Si 2p和Fe 2p的分谱  
Fig.5 XPS spectra of CCA, MMCCA, and C 1s, Si 2p and Fe 2p in MMCCA

MO分子之间的静电斥力增大所致。低pH值下,吸附量大还可能是MMCCA与MO分子之间存在氢键和 $\pi$ - $\pi$ 键的相互作用所致<sup>[35-36]</sup>。与对MO的吸附相反,随着染料溶液pH值的升高,MMCCA对MEB的吸附量增加。这是因为碱性条件下MMCCA上的羟基、羧基和Si-O<sup>-</sup>携带更多的负电荷,可吸附更多带正电荷的MEB分子。而酸性条件下,MMCCA上羧基和Si-O<sup>-</sup>的质子化受到抑制,因此对MEB的吸附能力下降。对于两性分子TCH而言,pH值由3升高至11,MMCCA对其吸附量逐渐下降。这主要是因为,在酸性条件下,TCH分子被质子化后带正电荷,并与MMCCA上的Si-O<sup>-</sup>发生静电吸附作用;在碱性条件下,TCH分子去质子化后带负电荷,带负电荷的MMCCA对带负电荷的TCH分子产生排斥作用,因此对TCH分子的吸附能力随着染液pH值升高而下降。

MMCCA在不同pH值溶液中的Zeta电位如图7所示。可以看出,MMCCA的等电点( $pH_{zpc}$ )为5.64。pH值高于 $pH_{zpc}$ 时,MMCCA带负电荷;低于 $pH_{zpc}$ 时,带正电荷。这与MMCCA的pH效应测试

结果一致。

以NaCl为模型,探讨离子强度对MMCCA吸附MO、MEB和TCH的影响,结果如图8所示。可以看出,对于带负电荷的MO,随着NaCl浓度的增加,Cl<sup>-</sup>对带负电荷的MO分子的静电屏蔽作用增强,导致MMCCA对MO的吸附量降低。对于带正电荷的MEB,随着NaCl浓度的增加,Na<sup>+</sup>对带正电荷的MEB分子的静电屏蔽作用增强,导致MMCCA对MEB的吸附量降低<sup>[37]</sup>。对于两性分子TCH而言,随着NaCl浓度的增加,MMCCA对TCH的吸附量也降低。这主要是因为TCH本身呈酸性,导致Na<sup>+</sup>对带正电荷的TCH分子的静电屏蔽作用增强,MMCCA对TCH的吸附量降低。因此可认为,静电作用是MMCCA吸附MO、MEB和TCH的主要作用机理,其次是氢键、范德华力和 $\pi$ - $\pi$ 键的相互作用。

### 2.3 吸附等温线

为了解吸附剂的吸附性能,进行吸附试验,并利用Langmuir吸附等温模型和Freundlich吸附等温模型对MMCCA吸附的内在机理进行探讨。如图9a)所示,随着染料和抗生素初始质量浓度的增加,

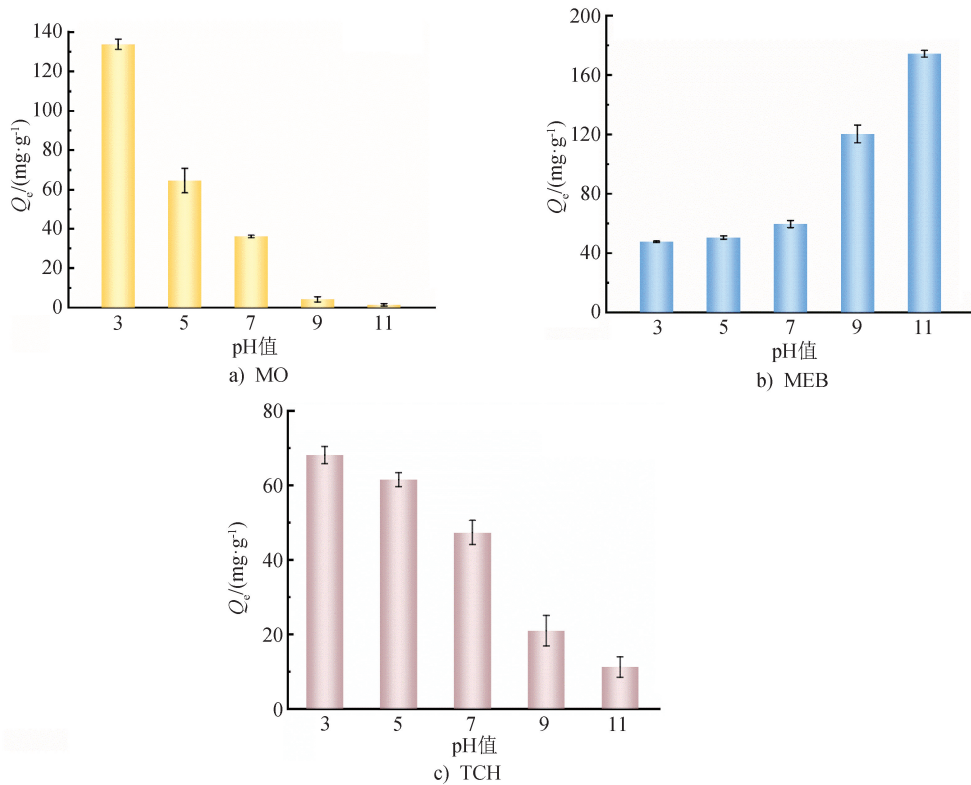


图 6 不同 pH 值条件下,MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 吸附能力的影响  
Fig. 6 Effects of MMCCA on adsorption capacity of MO, MEB and TCH at different pH values

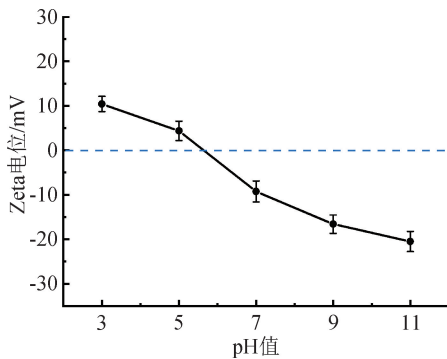


图 7 MMCCA 在不同 pH 值溶液中的 Zeta 电位  
Fig. 7 Zeta potentials of MMCCA at various pH values

MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的吸附量呈上升趋势,并在初始质量浓度达到一定值时趋于平衡。MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的最大吸附量  $Q_m$  分别为 138.03、655.66 和 503.55 mg/g [图 9b)]。  $Q_m$  值的差异可能是不同化学结构的染料和抗生素分子与 MMCCA 上的羧基、Si—O<sup>-</sup> 基产生不同的相互作用导致。

采用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型对试验数据进行拟合,结果如图 9c) 和图 9d) 所示,相关数据见表 1。通过对比相关系数

$R^2$  值可以发现,Langmuir 吸附等温模型更适合于评估 MO 染料在 MMCCA 上的吸附行为,对带负电荷污染物的吸附为单层吸附,吸附结合位点数量有限<sup>[22,38]</sup>。Freundlich 吸附等温模型更适合用来评估带正电荷污染物在 MMCCA 上的吸附行为,表明 MMCCA 对带正电荷污染物的吸附是一种吸附剂与被吸附分子相互作用的非均相吸附过程。

## 2.4 吸附动力学

为进一步探究 MMCCA 的吸附动力学,进行吸附试验,探讨染料和抗生素去除率随接触时间的变化情况,结果如图 10 所示。由图 10a) 可以看出:MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的吸附速率在吸附的初始阶段均较大;随着接触时间的延长,染料和抗生素的去除率随之增加,并在 60 min 内逐渐趋于吸附平衡。以 MEB 为例,由图 10b) 可以看出,随着接触时间的延长,MEB 的特征吸收峰强度显著降低,证实了 MEB 溶液的质量浓度逐渐减小。分别采用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型分析 MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的吸附动力学,结果如图 10c) 和图 10d) 所示,吸附动力学参数如表 2 所示。可以

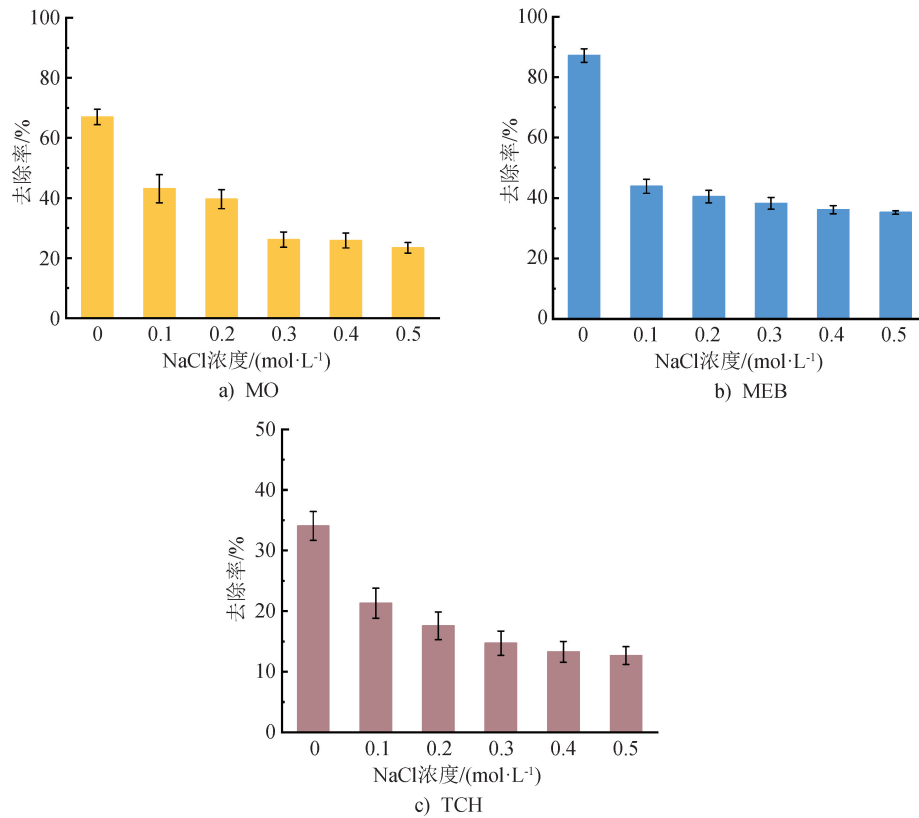


图 8 不同 NaCl 浓度条件下,MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率  
Fig. 8 Removal rates of MMCCA on MO, MEB and TCH under different NaCl concentrations

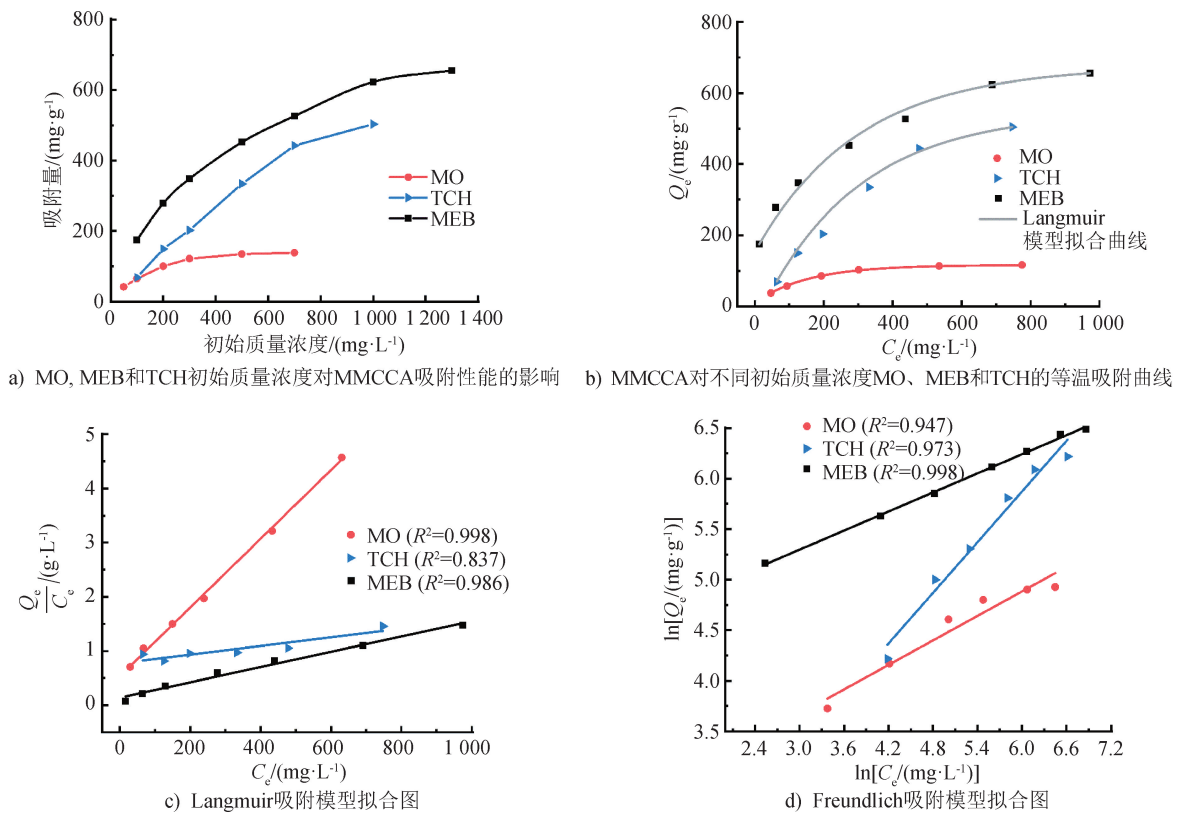


图 9 MMCCA 的吸附行为及吸附模型拟合图  
Fig. 9 Adsorption behaviors and adsorption model fitting diagrams of MMCCA

表 1 MMCCA 吸附 MO、MEB 和 TCH 的吸附等温参数

Tab. 1 Isotherm parameters of MO, MEB and TCH adsorbed by MMCCA

污染物类型	Langmuir 吸附等温线模型			Freundlich 吸附等温线模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$R_L^2$	$K_F/[mg \cdot g^{-1} \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}]$	$n$	$R_F^2$
MO	$1.18 \times 10^{-2}$	157.73	0.998	-11.68	2.47	0.947
MEB	$9.36 \times 10^{-3}$	709.22	0.986	77.18	3.17	0.998
TCH	$9.98 \times 10^{-4}$	1252.54	0.837	2.36	1.19	0.973

观察到,伪二级动力学模型的相关系数高于伪一级动力学模型的,表明前者能更好地拟合 MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的吸附动力学。据此,可以认为

MMCCA 上的 MO、MEB 和 TCH 主要受化学吸附过程的控制<sup>[21,38]</sup>。

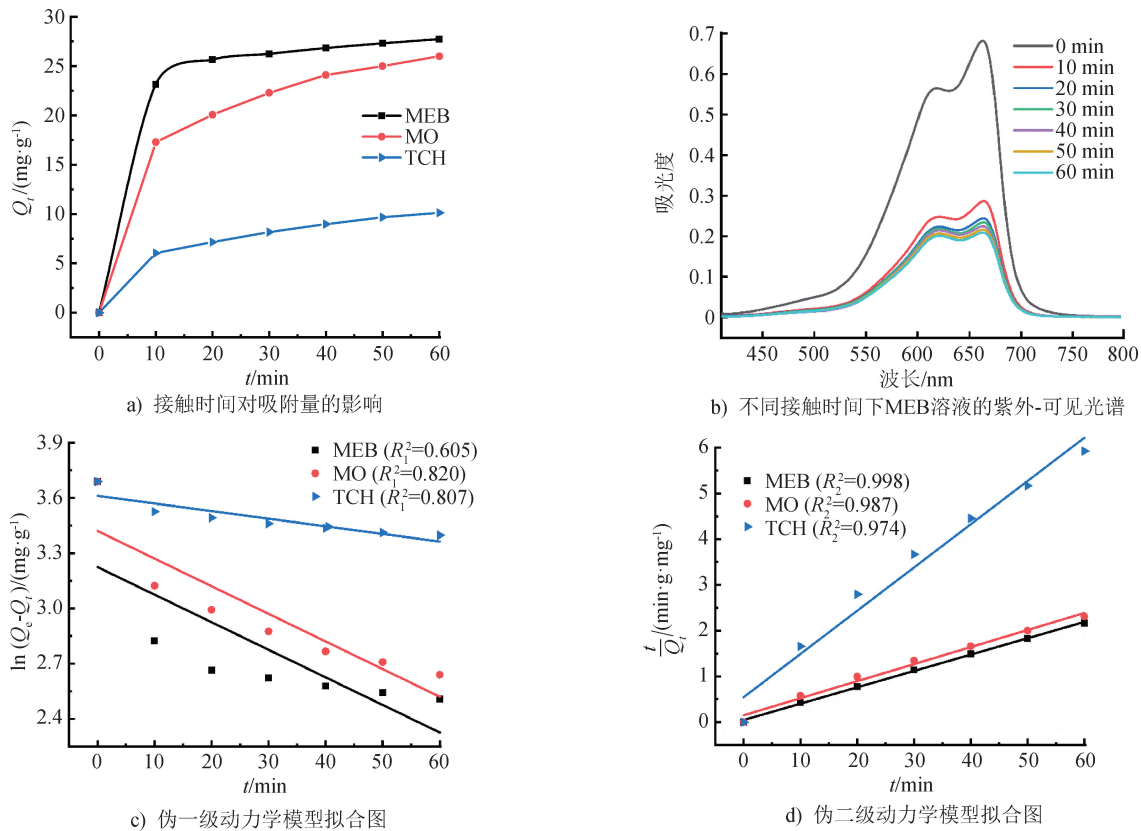


图 10 MMCCA 的吸附行为及其吸附动力学拟合图

Fig. 10 Adsorption behaviors and kinetics fitting diagrams of MMCCA

表 2 MMCCA 吸附 MO、MEB 和 TCH 的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of adsorption MO, MEB and TCH by MMCCA

污染物类型	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$R_1^2$	$k_2/[g \cdot (mg \cdot \text{min})^{-1}]$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$R_2^2$
MEB	$1.49 \times 10^{-2}$	25.14	0.605	$2.63 \times 10^{-2}$	27.98	0.998
MO	$1.50 \times 10^{-2}$	30.59	0.820	$9.11 \times 10^{-3}$	26.83	0.987
TCH	$4.14 \times 10^{-3}$	37.01	0.807	$1.63 \times 10^{-2}$	10.58	0.974

## 2.5 协同去除染料和抗生素

为进一步提高 MMCCA 对染料和抗生素的去除效率,利用 MMCCA 中的 MIL-88B/MMT 作为 Fenton

降解的催化剂,采用 Fenton 降解和吸附相结合的方法,探讨 MMCCA 对染料和抗生素的去除能力<sup>[34]</sup>。如图 11 所示,在有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的情况下,MMCCA 对

MO、MEB 和 TCH 的去除率较高,分别达 96.23%、98.61%和 86.46%,而 CCA 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率较低,分别为 23.10%、26.60%和 15.71%。

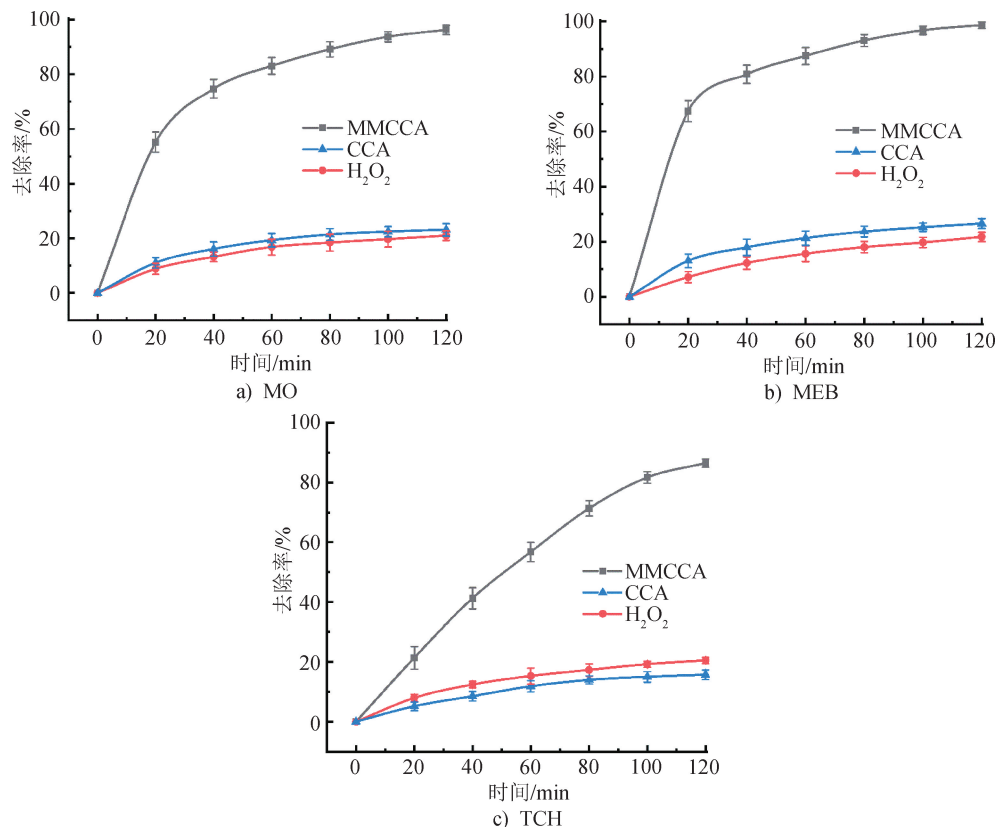


图 11 MMCCA 和 CCA 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率随时间的变化(含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Fig. 11 Removal rates of MO, MEB and TCH by MMCCA and CCA change with time (with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

对比有无 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在情况下,MMCCA 和 MIL-88B/MMT 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率,结果如图 12 所示。可以看出,有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在下,去除率显著提高,说明 MMCCA 和 MIL-88B/MMT 可以通过 Fenton 反应催化染料和抗生素的降解。此外,固定 MIL-88B/MMT 用量,引入棉纤维素形成气凝胶与之对比,结果发现棉纤维素的引入对 MIL-88B/MMT 的 Fenton 降解性能影响不大。综上可知,通过吸附和 Fenton 降解的协同作用,可以进一步提高吸附剂对染料和抗生素的去除能力。

## 2.6 循环使用性能

通过以 MEB 为模型的连续吸附-解吸和以 TCH 为模型的连续 Fenton 降解循环,探讨 MMCCA 的循环使用性能,结果如图 13 所示。由图 13a) 可以看出,经 5 次吸附-解吸循环后,复合气凝胶对 MEB 的去除率仍保持在 80.0% 以上,说明 MMCCA 具有良

此外,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也能少量降解 MO、MEB 和 TCH。上述结果表明,MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 去除率的提高来自 MIL-88B/MMT 的作用。

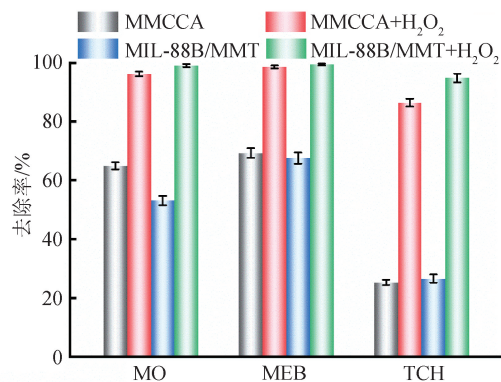
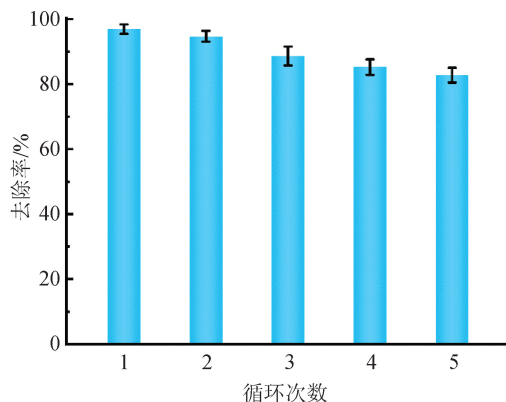


图 12 有无 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在下,MMCCA 和 MIL-88B/MMT 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率

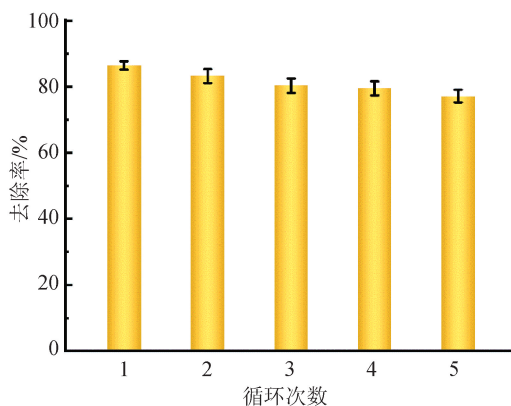
Fig. 12 Removal rates of MO, MEB and TCH by MMCCA and MIL-88B/MMT with or without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

好的循环使用性。随着循环次数的增加,吸附性能略有下降,这是复合气凝胶中活性吸附位点减少所致。对于 Fenton 降解循环性能,图 13b) 显示,

MMCCA 通过 Fenton 降解连续去除 TCH 分子。随着循环次数的增加,MMCCA 的 Fenton 降解性能略有下降,这是由于复合气凝胶中的 MIL-88B/MMT 在使用后催化活性不可避免地下降所致。值得注意的是,即便经过 5 次循环,复合气凝胶对 TCH 仍保持着较高的去除率。因此可认为,MMCCA 作为一种新型生物吸附剂,在染料和抗生素废水处理中具有广阔的应用前景。



a) 5次吸附-解吸循环后,气凝胶对MEB的去除率



b)  $H_2O_2$ 存在下,MMCCA对TCH的去除率随循环次数变化情况

图 13 MMCCA 的循环使用性能

Fig. 13 Recycling performance of MMCCA

### 3 结论

本文通过在棉纤维素气凝胶中引入蒙脱土负载的 MIL-88B,制备出一种新型复合气凝胶——MIL-88B/MMT/棉纤维素复合气凝胶(MMCCA)。这种气凝胶可以通过吸附和 Fenton 降解的协同作用,高效去除废水中的染料和抗生素。所得 MMCCA 在较宽的 pH 范围内能有效去除染料和抗生素。通过 Langmuir 吸附等温模型、Freundlich 吸附等温模型和伪二级动力学模型,可较好地描述

MMCCA 对染料和抗生素的吸附过程。制备的 MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的最大吸附量分别达 138.03、655.66 和 503.55 mg/g。且 MMCCA 可以通过 Fenton 降解进一步提高对染料和抗生素的去除率。少量  $H_2O_2$  的加入可使 MMCCA 对 MO、MEB 和 TCH 的去除率由 64.97%、69.31% 和 25.31% 显著提高到 96.23%、98.61% 和 86.46%。此外,MMCCA 还具有良好的可重复使用性。研究为设计和开发用于废水处理和环境修复的高效生物质气凝胶开辟了新途径。



期刊采编平台



中国知网下载

### 参考文献

- [ 1 ] JIANG F, DINH D M, HSIEH Y L. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels [J]. Carbohydr Polym, 2017, 173: 286-294.
- [ 2 ] ZOU R, LI L, YANG L, et al.  $CeO_2/CdS$  heterojunction decorated cotton fabric as a recyclable photocatalyst for efficient light driven degradation of methylene blue [J]. Cellulose, 2021, 28(17): 11081-11096.
- [ 3 ] WANG Y, YANG L, ZOU R, et al. Z-scheme  $CeO_2/Ag/CdS$  heterojunctions functionalized cotton fibers as highly recyclable and efficient visible light-driven photocatalysts for the degradation of dyes [J]. J Clean Prod, 2022, 380: 135012.
- [ 4 ] 狄云鹏,赵奕. 具有染料吸附功能的蓬松三维结构纳米纤维材料的制备与性能研究 [J]. 产业用纺织品, 2021; 39(9):11-17.
- [ 5 ] LIU H, YANG L, ZHAN Y, et al. A robust and antibacterial superhydrophobic cotton fabric with sunlight-driven self-cleaning performance for oil/water separation [J]. Cellulose, 2021, 28(3): 1715-1729.
- [ 6 ] DOU B, LAN J, LANG S, et al. Multifunctional  $Ag/AgCl$  decorated  $CO_2$ -responsive cotton membranes with photo-induced self-cleaning property for efficient bidirectional oil/water separation and dyes removal [J]. Polymer, 2022, 251: 124890.
- [ 7 ] YAO A, WANG Y, YU J, et al. Fe-pillared montmorillonite functionalized chitosan/gelatin foams for

- efficient removal of organic pollutants by integration of adsorption and Fenton degradation [J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 321: 121265.
- [ 8 ] LI L H, YANG L, ZOU R, et al. Facile and scalable preparation of ZIF-67 decorated cotton fibers as recoverable and efficient adsorbents for removal of malachite green [J]. *J Leather Sci Eng*, 2021, 3(1): 1-15.
- [ 9 ] JING Y, JIA M, XU Z, et al. Facile synthesis of recyclable 3D gelatin aerogel decorated with MIL-88B(Fe) for activation peroxydisulfate degradation of norfloxacin [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127503.
- [ 10 ] ZHU Q, YAN J, DAI Q, et al. Ethylene glycol assisted synthesis of hierarchical Fe-ZSM-5 nanorods assembled microsphere for adsorption Fenton degradation of chlorobenzene [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 385: 121581.
- [ 11 ] GOVARTHANAN M, MYTHILI R, KIM W, et al. Facile fabrication of (2D/2D) MoS<sub>2</sub>@MIL-88(Fe) interface-driven catalyst for efficient degradation of organic pollutants under visible light irradiation [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 414: 125522.
- [ 12 ] AHMAD M, QUAN X, CHEN S, et al. Tuning Lewis acidity of MIL-88B-Fe with mix-valence coordinatively unsaturated iron centers on ultrathin Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanosheets for efficient photo-Fenton reaction [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 264: 118534.
- [ 13 ] GAO C, CHEN S, QUAN X, et al. Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants [J]. *J Catal*, 2017, 356: 125-132.
- [ 14 ] YUAN M, DENG W, DONG S, et al. Montmorillonite based porous clay heterostructures modified with Fe as catalysts for selective catalytic reduction of NO with propylene [J]. *Chem Eng J*, 2018, 353: 839-848.
- [ 15 ] NIU H Y, HE D W, YANG Y L, et al. Long-lasting activity of Fe<sup>0</sup>-C internal microelectrolysis-Fenton system assisted by Fe@C-montmorillonites nanocomposites [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 256: 117820.
- [ 16 ] 蔡玉福,周艳军,路君凤,等. 碱活化蒙脱土负载铁类芬顿体系去除亚甲基蓝 [J]. *复合材料学报*, 2023; (8):4601-4612.
- [ 17 ] FAUZIYAH M A, WIDIYASTUTI W, BALGIS R, et al. Production of cellulose aerogels from coir fibers via an alkali-urea method for sorption applications [J]. *Cellulose*, 2019, 26(18): 9583-9598.
- [ 18 ] WEI X, HUANG T, NIE J, et al. Bio-inspired functionalization of microcrystalline cellulose aerogel with high adsorption performance toward dyes [J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 198: 546-555.
- [ 19 ] 郑真,丁成立,李惠萍,等. 疏水性棉短绒纤维素/SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的制备及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2018; 46(4):230-233.
- [ 20 ] WANG Z, SONG L, WANG Y, et al. Lightweight UiO-66/cellulose aerogels constructed through self-crosslinking strategy for adsorption applications [J]. *Chem Eng J*, 2019, 371: 138-144.
- [ 21 ] 翟健玉,白文浩,李昂,等. ZIF-67/废棉纤维素复合气凝胶的制备及其对染料去除性能 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3):1259-1267.
- [ 22 ] YANG L, ZHAN Y, GONG Y, et al. Development of eco-friendly CO<sub>2</sub>-responsive cellulose nanofibril aerogels as "green" adsorbents for anionic dyes removal [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124194.
- [ 23 ] 刘英杰,吕丽华. 杨絮纤维的应用研究进展 [J]. *产业用纺织品*, 2019, 37(8): 43-46.
- [ 24 ] YAO A, QIU J, WANG Y, et al. Synergistic adsorption-Fenton degradation of organic pollutants by MIL-88B/montmorillonite and cellulose nanocrystals functionalized gelatin composite aerogels [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 332: 125718.
- [ 25 ] 刘其霞,何丽芬,杨佳慧,等. 黄麻纤维活性炭对亚甲基蓝和甲基橙溶液的吸附性能研究 [J]. *产业用纺织品*, 2012, 30(12): 27-32.
- [ 26 ] 周逸如,杨智联,舒雨霞,等. 酚醛基活性炭纤维的制备及其对亚甲基蓝染料溶液的吸附性能研究 [J]. *产业用纺织品*, 2019, 37(10): 7-14.
- [ 27 ] HU C, YOSHIDA M, HUANG P H, et al. MIL-88B(Fe)-coated photocatalytic membrane reactor with highly stable flux and phenol removal efficiency [J]. *Chem Eng J*, 2021, 418: 129469.
- [ 28 ] ZANGO Z U, ABU BAKAR N H H, SAMBUDI N S, et al. Adsorption of chrysene in aqueous solution onto MIL-88 (Fe) and NH<sub>2</sub>-MIL-88 (Fe) metal-organic frameworks: kinetics, isotherms, thermodynamics and docking simulation studies [J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8(2): 103544.
- [ 29 ] PENG G, LI T, AI B, et al. Highly efficient removal of enrofloxacin by magnetic montmorillonite via adsorption and persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1119-1127.

- [30] ZHANG T, ZHANG W, XI H, et al. Polydopamine functionalized cellulose-MXene composite aerogel with superior adsorption of methylene blue [J]. Cellulose, 2021, 28(7): 4281-4293.
- [31] E T, XIAO X, YANG S. A new synthesizing method of TiO<sub>2</sub> with montmorillonite: effective photoelectron transfer to degrade Rhodamine B [J]. Sep Purif Technol, 2021, 258: 118070.
- [32] HUANG C, CAI B, ZHANG L, et al. Preparation of iron-based metal-organic framework @ cellulose aerogel by in situ growth method and its application to dye adsorption [J]. J Solid State Chem, 2021, 297: 122030.
- [33] YAO A, YAN Y, TAN L, et al. Improvement of filtration and antifouling performance of cellulose acetate membrane reinforced by dopamine modified cellulose nanocrystals [J]. J Membrane Sci, 2021, 637: 119621.
- [34] ZHANG Y, ZHAO S, MU M, et al. Eco-friendly ferrocene-functionalized chitosan aerogel for efficient dye degradation and phosphate adsorption from wastewater [J]. Chem Eng J, 2022, 439: 135605.
- [35] LI L, ZHANG H, ZHANG M, et al. MIL-88B(Fe)/cellulose microspheres as sorbent for the fully automated dispersive pipette extraction towards trace sulfonamides in milk samples prior to UPLC-MS/MS analysis [J]. Anal Chim Acta, 2022, 1232: 340420.
- [36] 孙焯. Fe 系柱撑蒙脱土吸附剂对模拟染料废水吸附性能的研究 [J]. 化工管理, 2021(34): 74-77.
- [37] YANG L, SHANG J, DOU B, et al. CO<sub>2</sub>-responsive functional cotton fibers decorated with Ag nanoparticles for "smart" selective and enhanced dye adsorption [J]. J Hazard Mater, 2022, 429: 128327.
- [38] 胡世棋, 季涛, 刘其霞, 等. 石墨烯复合气凝胶的制备及其吸附性能研究 [J]. 产业用纺织品, 2021, 39(6): 20-28.

## 《产业用纺织品》征稿启事

《产业用纺织品》创刊于 1983 年,由教育部主管,东华大学、全国产业用纺织品科技情报站主办,中国产业用纺织品行业协会协办,东华大学期刊中心编辑出版,月刊,是全国产业用纺织品领域具有权威性的期刊之一;为《中国学术期刊影响因子年报》统计源期刊,已入编中国学术期刊(网络版)、万方数据-数字化期刊群、中文科技期刊数据库、超星期刊域出版平台等;多次入选北大版中文核心期刊。

《产业用纺织品》秉承“创新、严谨、求实”的办刊作风,致力于建设成为高质量高水平国际一流学术期刊。期刊以“产业用纺织品”为特色,主要刊登国内外有关产业用纺织品的综述文章,科研、生产技术报告,报道相关领域的新产品、新材料、新技术及新设备,并介绍相关的专利、标准、测试方法,以及相关领域的行业动态、市场信息等。

热忱欢迎国内外产业用纺织行业相关企业工程技术人员、纺织高等院校师生、科研人员将优秀研究论文首发在《产业用纺织品》上。

### 投稿须知

#### 一、学术要求

投稿内容须为产业用纺织品某一领域或专题的

综述述评、研究性或技术性文章,可读性强,学术参考及引用价值高,技术方法实用,研究思路及内容能给读者启迪和借鉴。

#### 二、2024 年重点选题方向

电子织物与智能服饰;医疗健康用纺织品;高品质非织造材料;安全防护与应急救援用纺织品;航空航天用高性能纺织品;海洋产业与渔业用纺织品;交通运输用纺织品;土工建筑用纺织品;过滤用纺织品;等等。

#### 三、投稿注意事项

1) 本刊只刊登首发稿,请勿一稿多投;来稿须符合期刊定位,文责自负。

2) 本刊全部采用线上投稿方式,投稿网址为 <https://cyyf.cbpt.cnki.net> (谨防虚假网站),注册后点击“作者投稿系统”。投稿二维码:



3) 本刊联系邮箱 [techtex@dhu.edu.cn](mailto:techtex@dhu.edu.cn)。

4) 本刊暂不收取审稿费和版面费,切勿向任何冒用本刊名义的单位及个人汇款。稿件刊发后,编辑部向作者支付稿酬,且优稿优酬,并赠送当期期刊。