

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.003

不同离子交联海藻酸盐水凝胶膜活化过硫酸盐对染料的快速去除

赵孔银^{1,2}, 蒋俊^{1,2}, 王明林^{1,2}, 王文爽^{1,3}, 陈敏¹

(1. 天津工业大学 先进分离膜材料全国重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为解决传统高级氧化技术中非均相催化体系传质效率低导致其对污染物的催化效果降低的问题, 以海藻酸钠(NaAlg)为膜材料, 制备了不同过渡金属离子(Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+})交联的海藻酸盐(MAlg)水凝胶膜。结合膜分离技术和过硫酸盐高级氧化技术, 利用错流过滤的运行模式加快传质过程, 考察了膜对染料橙黄G(OG)的降解性能; 并通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)鉴定催化体系中的自由基种类。结果表明: 催化性能最好的是海藻酸钴(CoAlg)水凝胶膜, 1 min内对染料的去除率接近100%, 说明膜分离技术的应用显著提高了催化降解性能; 催化体系中起主导作用的是硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。

关键词: 海藻酸盐水凝胶膜; 膜分离; 高级氧化技术; 染料去除; 自由基

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)02-0019-05

Rapid removal of dyes by persulfate activated with different ion-crosslinked alginate hydrogel membranes

Zhao Kongyin^{1,2}, Jiang Jun^{1,2}, Wang Minglin^{1,2}, Wang Wenshuang^{1,3}, Chen Min¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to solve the problem that the heterogeneous catalytic system of traditional advanced oxidation technology has low mass transfer efficiency and reduces its catalytic effect on pollutants, alginate (MAlg) hydrogel films with different transition metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}) were prepared by using sodium alginate (NaAlg) as membrane material. Combined with membrane separation technology and persulfate advanced oxidation technology, the mass transfer process was accelerated by cross-flow filtration, and the degradation performance of the membrane on Orange G(OG) dye was investigated. The species of free radicals in the catalytic system were identified by radical quenching experiment and electron paramagnetic resonance (EPR). The results showed that the cobalt alginate (CoAlg) hydrogel film had the best catalytic performance, and the dye removal rate was close to 100% within 1 min, indicating that the application of membrane separation technology significantly improved the catalytic degradation performance. In the catalytic system, sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) play a leading role.

Key words: alginate hydrogel membrane; membrane separation; advanced oxidation technology; dye removal; free radical

随着世界工业的迅速发展, 工业生产排放的废水也在与日俱增, 不仅对水体造成了很大的污染和破坏, 还严重威胁了人类的生命健康^[1-2]。染料也会对人

类和生态环境造成毒害^[3-4]。印染废水由于难降解、有机物浓度高、可生物降解性差、色度高, 所以一直以来都是工业废水处理领域的难点^[5-7]。

收稿日期: 2024-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51773252); 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(16JCZDJC37500)

通信作者: 赵孔银(1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水凝胶分离材料。E-mail: zhaokongyin@tiangong.edu.cn

基于过硫酸盐的高级氧化技术能将染料等有机污染物分解为二氧化碳和水等小分子,其产生的自由基或非自由基活性物种氧化能力强、选择性低,所以在染料废水的处理中有广泛的应用^[8-11]。在使用非均相催化剂催化过硫酸盐的体系中金属离子的溶出大幅度减少,对环境的危害降到最低,但同时也影响了污染物与过硫酸盐之间的传质效率,从而降低了催化反应速率^[12-14]。膜分离技术与高级氧化技术的耦合可以很好地解决这个问题,不仅可以高效地去除污染物,同时具有的自清洁作用还能有效减少膜污染^[15-16]。

海藻酸钠(NaAlg)是一种天然大分子,绿色环保,而且凝胶化速度快^[17],成膜性好,是制备膜的优异材料。 Ca^{2+} 是目前最常使用的凝胶离子,Bai等^[18]采用 Ca^{2+} 交联法制备了不同厚度的高岭土/海藻酸钙复合水凝胶膜,该复合膜表现出快速吸附速率、高吸附容量和良好的重复使用性。另外,使用酸与NaAlg交联也得到了广泛的研究,Xie等^[19]使用草酸交联NaAlg,制备了羧甲基壳聚糖-草酸-海藻酸钠(CMCS-OA-NaAlg)水凝胶膜,该膜在高盐浓度下表现出优异的抗溶胀性和良好的防污性能。但传统法制备的NaAlg水凝胶膜通常用于大分子染料的截留,对于小分子染料的去除仍是需要解决的难题。

本文以NaAlg为原料,通过与不同的过渡金属离子进行交联制备了海藻酸盐(MAlg)水凝胶膜,将膜分离技术与过硫酸盐高级氧化技术进行耦合,通过活化过一硫酸盐(PMS),探究了MAlg水凝胶膜在错流过滤的运行模式下对染料橙黄G(OG)的降解效果,并通过自由基淬灭实验以及电子顺磁共振(EPR)表征探究了反应体系中存在的自由基种类。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:海藻酸钠(NaAlg)、六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、二水氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化锌(ZnCl_2)、过硫酸氢钾(PMS)、橙黄G(OG,分析纯)、甲醇(MeOH,分析纯)、叔丁醇(TBA,分析纯)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,色谱纯),均为上海阿拉丁生化科技有限公司产品。

仪器:S4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;Nicolet iS50型全反射傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国Thermo Fisher公司;UV-1100型紫外分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;A300型电子顺磁共振波谱仪(EPR),德国Bruker公司。

1.2 MAlg水凝胶膜的制备

首先称量0.5128g的NaAlg缓慢加入到盛有20mL去离子水的烧杯中,通过磁力搅拌器的搅拌使其充分溶解,得到质量分数为2.5%的NaAlg水溶液。真空脱泡后,取少量上述铸膜液,用缠绕着直径0.3mm铜丝的玻璃棒均匀地刮在干净的玻璃板上,随后浸泡到凝固浴中交联12h以上,制得海藻酸盐(MAlg)水凝胶膜($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)。其中,凝固浴分别为 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2 水溶液,溶质质量分数均为2%。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌结构表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM)观察MAlg水凝胶膜的表面和截面形貌;通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的官能团进行分析,扫描波数的范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 催化降解实验

通过错流过滤的运行模式研究不同水凝胶膜对污染物的催化降解性能,过滤装置如图1所示。

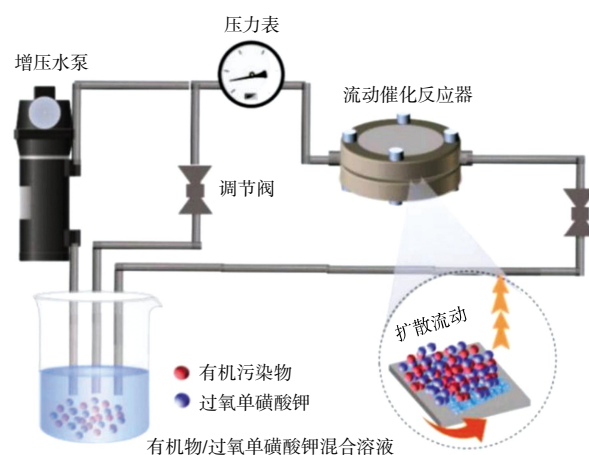


图1 错流过滤装置的示意

Fig.1 Schematic of cross-flow filtration device

错流过滤装置由水泵、管路、原液罐、压力表、压力阀和膜池组成。将制备的MAlg膜放入膜池中(有效过滤面积 19.63 cm^2),原液罐中加入质量浓度为 30 mg/L 的OG溶液,在 0.10 MPa 下用超纯水预压30min后,再加入 0.10 mmol/L 的PMS,进行催化降解实验,每间隔1min立即用紫外分光光度计于 475 nm 处测量原液罐中的OG浓度。同时通过间歇实验(即使用烧杯搅拌的方式在相同的条件下进行催化降解实验)进行对比。利用式(1)计算OG的去除率 R :

$$R = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为染料的初始质量浓度(mg/L); C 为染料某时刻的质量浓度(mg/L)。

1.3.3 自由基鉴定表征

通过使用不同的淬灭剂进行淬灭实验考察反应体系中存在的自由基种类。其中, MeOH 为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的淬灭剂, TBA 为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂。本实验在原有催化降解实验的基础上加入 2 mol/L MeOH 或 TBA, 在一定的时间间隔下, 测量 OG 的浓度。

为了进一步佐证自由基淬灭实验的结果, 使用电子顺磁共振谱仪(EPR)和捕获剂 DMPO 鉴定降解过程中产生的自由基。DMPO 是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, DMPO 可以和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 生成能被 EPR 检测的自旋络合物。具体操作为: 配制 1 g/L 的样品水溶液, 超声均匀后, 分别取 200 μL 该溶液加入 200 μL 浓度为 100 mmol/L 的 DMPO 溶液, 混匀后, 用毛细管装样测试。测试参数为: 中心磁场 3 500 G; 扫场宽度 200 G; 扫场时间 30 s; 微波功率 19.45 mW; 调制幅度 1 G; 转换时间 40 ms, 频率 9.852 5 GHz。

2 结果与讨论

2.1 MAIlg 水凝胶膜的形貌表征

图 2 为各种 MAIlg 水凝胶膜的表面 SEM 图和 CoAlg 膜的截面 SEM 图。

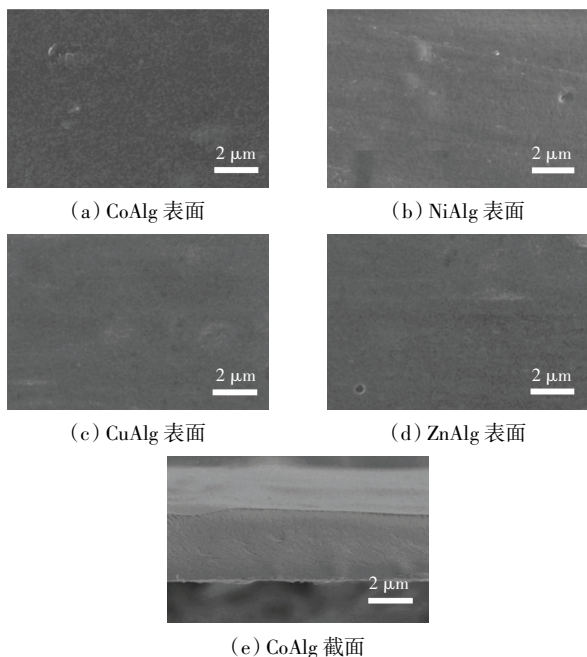


图 2 MAIlg 水凝胶膜的表面 SEM 和 CoAlg 的截面 SEM
Fig.2 Surface SEM of MAIlg hydrogel membranes and cross-sectional SEM of CoAlg

由图 2 可见, 不同过渡金属离子交联的水凝胶膜表面的形貌结构并没有明显的差异, 均表现出光滑平

整的微观形貌; 在 CoAlg 的截面 SEM 也不能观察到明显的孔状结构, 也进一步证明了海藻酸盐水凝胶是致密的三维网状结构^[20-21], 不同过渡金属离子交联的水凝胶膜截面的形貌结构没有显著差别^[1]。

2.2 MAIlg 水凝胶膜的 FT-IR 表征

图 3 所示为 MAIlg 水凝胶膜的红外光谱。

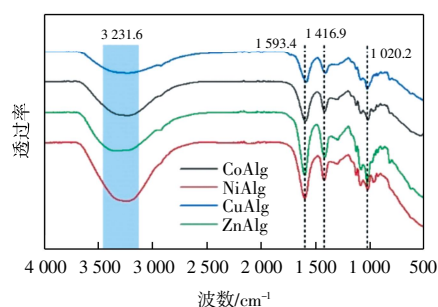


图 3 MAIlg 水凝胶膜的红外光谱

Fig.3 FTIR spectrum of MAIlg hydrogel membranes

由图 3 可以看出, 1 020.2 cm^{-1} 处的特征峰是 C—OH 的伸缩振动峰, 1 414.2 cm^{-1} 处为—COO—的对称伸缩振动峰, 1 593.4 cm^{-1} 处对应于—COOH 的反对称拉伸振动峰, 而处于 3 231.6 cm^{-1} 范围内的宽吸收峰则是—OH 的伸缩振动峰。4 种膜的红外谱图中均可以观察到典型海藻酸盐结构的特征峰, 只是峰的强度有所不同。

2.3 MAIlg 水凝胶膜对染料去除效果

图 4 所示为不同过渡金属离子交联的 MAIlg 水凝胶膜在错流过滤的运行方式下对染料 OG 的催化效果。

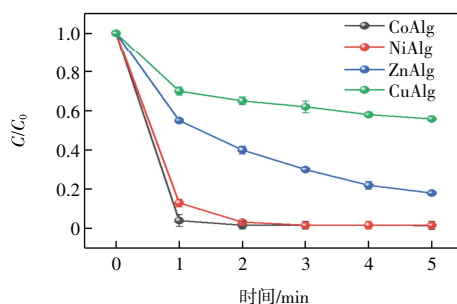


图 4 MAIlg 水凝胶膜对 OG 的去除效果

Fig.4 Removal effect of MAIlg hydrogel membranes on OG

由图 4 可知, CoAlg 膜的催化效果要远远优于其他 3 种膜, 1 min 内的 OG 去除率 $[(1 - C/C_0) \times 100\%]$ 高达 98.4%, 且基本反应完全; 与 CoAlg 膜相比, NiAlg 膜在 3 min 内才能获得相同的催化效果; 而 CuAlg 膜在 5 min 内的去除率仅有 44.2%。由此体现出 Co/PMS 催化体系的优越性。这是因为 PMS 的非均相活化是一个自发的放热过程, 将本文所制备的 MAIlg 水凝胶膜

按照自由能由高到低排序,依次为 CoAlg、NiAlg、ZnAlg、CuAlg,与染料去除效率保持一致。此外,PMS活化的电子转移数依次为 CuAlg(0.213 e)、ZnAlg(0.256 e)、NiAlg(0.302 e)、CoAlg(0.316 e)^[1],当活性电子转移数越高时,OG 的去除效果越好。因此,采用 CoAlg 膜进行后续实验。

2.4 MAIlg 水凝胶膜对不同体系中染料去除效果

图 5 所示为 OG 在不同体系中的去除效果。

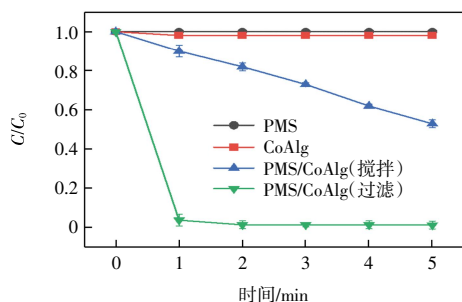


图 5 不同体系对 OG 的去除效果

Fig.5 Removal effect on OG in different systems

由图 5 可以看出,当体系中只存在 PMS 时 OG 几乎没有被降解,单独加入 CoAlg 膜时对 OG 的去除率也只有 1.7%,说明膜对染料有轻微的吸附效果。在间歇模式下,CoAlg 膜在 5 min 内对 OG 的去除率仅有 46.7%,而在错流过滤模式下 CoAlg 膜在 1 min 内就基本降解完全,且去除率高达 98.4%,显著高于间歇条件下的去除率。这是因为外加压力的错流过滤运行模式增强了污染物和 PMS 的扩散,使其与膜更快接触,极大地加快了传质速率,从而高效产生活性氧化物降解污染物;间歇模式下,膜与反应物的接触受到限制,所以降解速率较慢。

2.5 自由基淬灭实验及 EPR 表征

为了探究催化体系中存在的自由基种类,在 CoAlg 膜催化体系中使用淬灭剂进行淬灭实验,结果如图 6 所示。

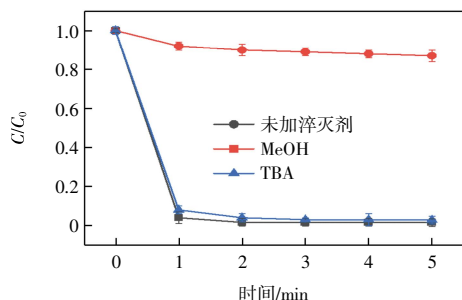


图 6 CoAlg/PMS 体系的自由基淬灭实验

Fig.6 Free radical quenching experiments in CoAlg/PMS system

由图 6 可以看出,加入 TBA 后,OG 的去除率只有

轻微的下降,2 min 内仍然有 96% 的去除率,这说明催化体系中存在 $\cdot\text{OH}$,但其并非主要活性氧化物种;而加入 MeOH 后,OG 的去除率受到显著抑制,5 min 内的去除率只达到了 10.9%。证明了 CoAlg/PMS 体系降解 OG 的过程是依赖自由基途径,并且以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为降解 OG 的主要优势活性物种。

为进一步佐证自由基淬灭实验的结果,使用 DMPO 自由基捕获剂进行了 EPR 表征,结果如图 7 所示。

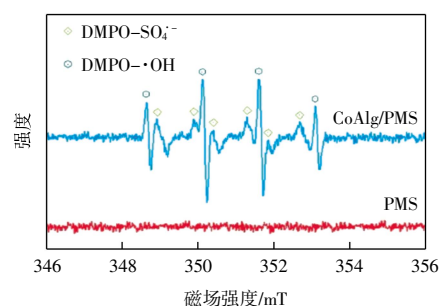


图 7 DMPO 加合物的 EPR 谱图

Fig.7 EPR spectra of DMPO adducts

由图 7 可见,当体系中只存在 PMS 的时候,没有出现明显的信号,说明此时没有产生任何活性物种;而在 CoAlg/PMS 体系中可以观察到典型的 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO-}\cdot\text{OH}$ 的特征峰信号,证明了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在,也说明了 CoAlg 对 PMS 的活化作用。

3 结论

使用不同的过渡金属离子交联制备海藻酸盐(MAlg)水凝胶膜,膜分离技术的应用大大加快了过硫酸盐基高级氧化技术降解染料的性能,结果表明:

(1) 不同过渡金属离子交联的水凝胶膜中,CoAlg 水凝胶膜对染料的催化降解效果最好,其在 1 min 左右对 OG 的去除率接近 100%,体现了 CoAlg/PMS 体系的优越性。

(2) 间歇模式下 CoAlg 膜对染料的去除率在 5 min 时只有 46.7%,远远低于错流过滤模式下的去除率,说明了膜分离技术能显著提升 PMS 催化降解染料的性能,体现出 2 种技术相结合的优势。

(3) CoAlg/PMS 催化体系中染料去除主要是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的贡献,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主要作用。

参考文献:

- [1] Chen M, Jiang J, Guan W X, et al. Sustainable and rapid water purification at the confined hydrogel interface[J]. Advanced Materials, 2024, 36(18): 2311416.

- [2] Wang Y S, Luo S Q, Li X Y, et al. Insights into the highly efficient treatment of dyeing wastewater using algal bloom derived activated carbon with wide-range adaptability to solution pH and temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 349: 126883.
- [3] Huang M H, Song J L, Deng Q, et al. Novel electrospun ZIF/PcH nanofibrous membranes for enhanced performance of membrane distillation for salty and dyeing wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2022, 527: 115563.
- [4] Huo J X, Pang X H, Wei X Y, et al. Efficient degradation of printing and dyeing wastewater by lotus leaf-based nitrogen self-doped mesoporous biochar activated persulfate: Synergistic mechanism of adsorption and catalysis[J]. *Catalysts*, 2022, 12(9): 1004.
- [5] Xie D D, Fu Q X, Wang Y, et al. Facile fabrication of composite cellulose fibrous materials for efficient and consecutive dyeing wastewater treatment[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(42): 27616-27624.
- [6] Sun L P, Mo Y H, Zhang L. A mini review on bio-electrochemical systems for the treatment of azo dye wastewater: State-of-the-art and future prospects[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133801.
- [7] 李庆, 吴志强, 李丹, 等. 金属-有机骨架处理印染废水的研究进展[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2021, 34(3): 36-44. Li Qing, Wu Zhiqiang, Li Dan, et al. Advances in the treatment of printing and dyeing wastewater by metal-organic frameworks[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2021, 34(3): 36-44(in Chinese).
- [8] Oh W D, Dong Z L, Lim T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.
- [9] Waławek S, Lutze H V, Grübel K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44-62.
- [10] Duan X G, Sun H Q, Shao Z P, et al. Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 973-982.
- [11] Guo C S, Gao S W, Lü J P, et al. Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: Kinetics, intermediates, and influencing factors[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205: 68-77.
- [12] Cui X W, Zhang S S, Geng Y, et al. Synergistic catalysis by Fe₃O₄-biochar/peroxymonosulfate system for the removal of bisphenol A[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119351.
- [13] Lü C Z, Liang H M, Chen H J, et al. Hydroxyapatite supported Co₃O₄ catalyst for enhanced degradation of organic contaminants in aqueous solution: Synergistic visible-light photocatalysis and sulfate radical oxidation process[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149: 103959.
- [14] Zhang Q Y, Sun X Q, Dang Y, et al. A novel electrochemically enhanced homogeneous PMS-heterogeneous CoFe₂O₄ synergistic catalysis for the efficient removal of levofloxacin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127651.
- [15] Zhang J Y, Tong H J, Pei W K, et al. Integrated photocatalysis-adsorption-membrane separation in rotating reactor for synergistic removal of RhB[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129424.
- [16] Gao Q Y, Weng B, Jin P R, et al. Rapid solute transfer photocatalytic membrane: The combination of host-guest interaction and photocatalyst load[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137316.
- [17] 巢梦颖, 凌新龙, 刘雨鹭, 等. 丝素蛋白/海藻酸钠水凝胶的制备及其释药性能[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2023, 36(6): 22-29. Chao Mengying, Ling Xinlong, Liu Yulu, et al. Preparation and drug release properties of silk fibroin/sodium alginate hydrogel[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2023, 36(6): 22-29(in Chinese).
- [18] Bai T, Zhao K Y, Gao Q S, et al. Kaolin/CaAlg hydrogel thin membrane with controlled thickness, high mechanical strength, and good repetitive adsorption performance for dyes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(11): 4958-4967.
- [19] Xie W B, Zhao K Y, Xu L J, et al. Oxalic acid cross-linked sodium alginate and carboxymethyl chitosan hydrogel membrane for separation of dye/NaCl at high NaCl concentration[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(4): 1951-1955.
- [20] Zhao K Y, Zhang X X, Wei J F, et al. Calcium alginate hydrogel filtration membrane with excellent anti-fouling property and controlled separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 536-546.
- [21] Zhang X X, Lin B B, Zhao K Y, et al. A free-standing calcium alginate/polyacrylamide hydrogel nanofiltration membrane with high anti-fouling performance: Preparation and characterization[J]. *Desalination*, 2015, 365: 234-241.

本文引文格式:

赵孔银, 蒋俊, 王明林, 等. 不同离子交联海藻酸盐水凝胶膜活化过硫酸盐对染料的快速去除[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(2): 19-23.

Zhao Kongyin, Jiang Jun, Wang Minglin, et al. Rapid removal of dyes by persulfate activated with different ion-crosslinked alginate hydrogel membranes[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(2): 19-23(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)