

# ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite的制备及其抗生素催化降解性能研究

王庆刚<sup>1,2\*</sup>, 陈永春<sup>2</sup>, 胡佳俊<sup>3</sup>, 徐良骥<sup>4</sup>, 李建军<sup>5#</sup>, 孟祥武<sup>6</sup>

<sup>1</sup>煤炭开采国家工程技术研究院, 安徽 淮南

<sup>2</sup>平安煤炭开采工程技术研究院有限责任公司, 安徽 淮南

<sup>3</sup>淮南矿业(集团)有限责任公司, 安徽 淮南

<sup>4</sup>安徽理工大学空间信息与测绘工程学院, 安徽 淮南

<sup>5</sup>安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

<sup>6</sup>安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年5月21日; 录用日期: 2025年9月16日; 发布日期: 2025年9月24日

## 摘 要

为解决纳米铁酸锌(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)团聚严重、催化活性低等问题, 采用水热法将ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>负载于海泡石(Sepiolite)上, 制备了ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite复合材料, 并用于催化过一硫酸盐(PMS)降解四环素(TCH)污水实验。采用XRD、SEM、XPS、BET等技术对ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite进行表征测试, 结果显示ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>成功均匀负载于海泡石纤维表面, 复合材料的比表面积较纯相ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>提高20%。催化性能测试表明, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite在pH = 9时对TCH的降解效率最高(90.67%), 较纯相ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>提高21.44%。此外, 共存阴离子实验表明, 无机阴离子对ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite催化效果影响不大, 说明ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite催化剂具有较好的抗干扰能力。自由基淬灭实验表明, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>和O<sub>2</sub><sup>•-</sup>在TCH降解过程中起主要作用。海泡石的引入不仅赋予了复合催化剂较大的比表面积和丰富的暴露活性位点, 而且构建了高效的吸附-催化增效体系, 对其催化性能起到了重要作用。

## 关键词

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 海泡石, PMS, 高级氧化

# Study on Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite and Its Catalytic Degradation Performance with Inhibitors

Qinggang Wang<sup>1,2\*</sup>, Yongchun Chen<sup>2</sup>, Jiajun Hu<sup>3</sup>, Liangji Xu<sup>4</sup>, Jianjun Li<sup>5#</sup>, Xiangwu Meng<sup>6</sup>

\*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 王庆刚, 陈永春, 胡佳俊, 徐良骥, 李建军, 孟祥武. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 的制备及其抗生素催化降解性能研究[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(5): 296-306. DOI: 10.12677/hjct.2025.155028

<sup>1</sup>National Engineering and Technology Academy for Coal Mining, Huainan Anhui<sup>2</sup>Ping'an Coal Mining Engineering Technology Research Institute Co., Ltd, Huainan Anhui<sup>3</sup>Huainan Mining Industry (Group) Company Limited, Huainan Anhui<sup>4</sup>School of Spatial Information and Geomatics Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui<sup>5</sup>School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui<sup>6</sup>School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan AnhuiReceived: Jul. 21<sup>st</sup>, 2025; accepted: Sep. 16<sup>th</sup>, 2025; published: Sep. 24<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

To address issues such as severe  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  aggregation, low specific surface area, and weak catalytic capacity,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  was loaded onto Sepiolite using the hydrothermal method to prepare  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  composite materials, which were then used in experiments for the degradation of tetracycline (TCH) wastewater using persulfate (PMS). XRD, SEM, XPS, and BET techniques were employed to characterize  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ . The results show that  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  was successfully and uniformly loaded onto the surface of Sepiolite fibers, with the specific surface area of the composite material increasing by 20% compared to pure  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Catalytic performance tests indicate that  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  has the highest degradation efficiency for TCH at pH = 9 (90.67%), which is 21.44% higher than that of pure  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Additionally, co-ionic experiments show that inorganic anions have little effect on the catalytic performance of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ , indicating that the  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  catalyst has good resistance to interference. Free radical quenching experiments reveal that  $^1\text{O}_2$  and  $\text{O}_2^{\cdot-}$  play a primary role in the degradation of TCH. The introduction of Sepiolite not only provides the composite catalyst with a large specific surface area and abundant active sites but also constructs an efficient adsorption-catalytic enhancement system, significantly contributing to its catalytic performance.

## Keywords

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , Sepiolite, PMS, Advanced Oxidation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>


Open Access

## 1. 引言

伴随着抗生素在医疗、农业、畜牧业等诸多领域不断地广泛运用, 抗生素污染所引发的环境问题变得愈发严峻, 对生态环境以及人类健康都带来了极为严重的威胁[1]-[3]。四环素所具备的化学结构较为稳定, 凭借传统的污水处理方式, 很难将其有效去除。近年来, 高级氧化技术因其在降解有机污染物方面的高效性而受到广泛关注[4]。其中, 过硫酸盐高级氧化技术因其具有强氧化性、稳定性好、操作简便等优点, 成为处理抗生素污染的有力手段[5]-[7]。但是, 过硫酸盐的活化效率和选择性仍需进一步提高, 以实现对抗生素等复杂有机污染物的高效降解的目的。

在此背景之下,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  作为一种具有独特尖晶石结构的复合金属氧化物, 凭借其出色的催化性能和低离子浸出率, 在环境催化领域呈现出较广阔的应用前景[8] [9]。但  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在实际应用中存在一些局限

性,例如:1) 颗粒团聚现象严重,导致其比表面积降低,进而影响催化活性;2)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  光生电子和空穴对的复合率较高,限制了光催化效率的提升[10]-[13]。为了解决这些问题,研究者们尝试通过将其负载于合适的载体上来改善其性能,而海泡石(Sepiolite)正是一个理想的选择。海泡石,作为一种具有独特结构和性质的天然黏土矿物,因其独特的层链状结构赋予其高比表面积、丰富的孔隙结构以及良好的热稳定性以及低廉的成本,在催化领域展现出了巨大的应用潜力[14]-[17]。相较于常见的活性炭、石墨烯等载体,海泡石来源广泛、价格低廉、环境友好,将其用于负载  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  有望在保证催化活性的同时显著降低材料成本。本研究旨在探索海泡石作为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  载体的可行性及其在活化 PMS 降解抗生素方面的独特优势。

因此,本文采用载体复合的方法对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  进行改性,通过水热法将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  与载体海泡石进行复合,得到磁性铁氧体催化剂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 。采用 XRD、SEM、EDS、 $\text{N}_2$  吸附-脱附测试和 XPS 等技术对其进行结构表征分析,通过系统催化影响因素的改变进行  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  催化性能测试,为解释载体对催化剂催化活性的影响提供线索。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验药品与设备

过一硫酸盐(PMS,  $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ )和盐酸四环素(TCH)购自阿拉丁试剂有限公司(中国上海)。九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、海泡石、盐酸(HCl)、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)、糠醇(FFA)、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和氯化钠(NaCl)购自国药集团化学试剂有限公司。氢氧化钠(NaOH)和无水乙醇由阿拉丁试剂有限公司(中国上海)提供。所有实验均使用去离子水(电阻率  $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。所有化学试剂均为分析纯(AR),未经进一步纯化直接使用。

X 射线衍射仪(XRD, SmartLab SE, Rigaku, 日本)、扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 500, 德国)、透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20, FEI, 美国)、X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, 美国)、Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积分析仪(V-sorb 2800P, Gold APP, 中国)和振动样品磁强计(VSM, HH-20, 南京南大仪器有限公司, 中国)。催化降解实验使用紫外-可见分光光度计(UV-5100, 美谱达, 中国)在 357 nm 处监测四环素浓度。反应体系使用六联异步恒速电动搅拌器(JJ-6B, 金坛市金城实验仪器厂, 中国)进行搅拌,并在恒温水浴锅(HH-1, 上海力辰邦西仪器科技有限公司, 中国)中维持恒定温度。其他装置包括 100 mL 聚四氟乙烯(PTFE)内衬反应釜(YE-KH 100 mL, 上海元槐实验仪器有限公司, 中国)、超声波清洗器(JK-100, 合肥杰美仪器有限公司, 中国)、数显恒温无刷磁力搅拌器(WS-2A, 上海力辰邦西仪器科技有限公司, 中国)、真空干燥箱(DZF-6050, 上海精宏实验设备有限公司, 中国)和抽滤装置。使用标准实验室玻璃器皿(如烧杯、量筒)和移液器进行溶液配制。

### 2.2. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 的制备

称量 8 mmol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、3.6 mmol 乙酸锌倒入烧杯中,加入 30 mL 去离子水,用磁力搅拌器搅拌 20 min 使其完全溶解,后加入定量海泡石,充分搅拌均匀,逐渐滴加 4 mol/L NaOH 至  $\text{pH} = 13$ ,继续搅拌 30 min,将混合溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中,在真空干燥箱中 180 °C 条件下水热反应 12 h。通过去离子水和无水乙醇清洗至中性,过滤、烘干得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  样品。

### 2.3. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 催化过一硫酸盐降解四环素

用 50 mg/L TCH 溶液为目标污染物,取 200 mL 溶液加入 250 mL 烧杯中,在恒速电动搅拌器的搅拌下,向烧杯中加入一定量的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  样品和  $\cdot\text{PMS}$  进行 TCH 降解实验并计时。所有降解实验

均独立重复三次, 定时取出 4 mL 溶液, 通过 0.22  $\mu\text{m}$  膜过滤, 并立即用紫外可见分光光度计在 357 nm 下测量其吸光度, 通过标准曲线( $Y = 0.0341 + 0.03458X$ ,  $R^2 = 0.9998$ , Y: 吸光度; X: 浓度(mg/L))计算溶液中 TCH 的浓度, 其实验数据为三次重复实验的平均值。

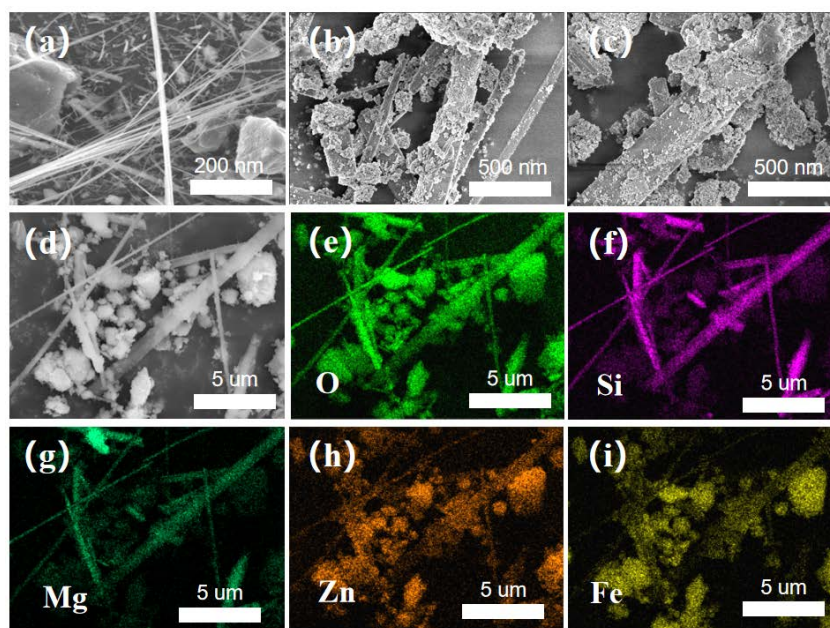
此外, 还研究了催化剂用量、PMS 浓度、初始溶液 pH 和常见阴离子共存对降解的影响以及催化剂的循环使用性与结构稳定性。使用 MeOH、TBA、p-BQ 和 FFA 分别作为淬灭剂用于快速淬灭  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^-$  和  $^1\text{O}_2$ , 进一步探究了海泡石负载之后催化机理。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @Sepiolite 的结构与表征分析

##### 1) SEM 测试

由 SEM 图 1(a)~(d) 可以看到, 海泡石具有带有交联束的纤维结构, 经过  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  负载之后, 原本光滑的纤维表面出现颗粒状物质。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  通常会团聚在一起,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的团聚会导致自身的很多催化活性位点不能暴露在水环境中, 而采用长纤维海泡石作为载体, 海泡石会起到将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  “分散”的作用, 可以有效提高  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  接触水中氧化剂和四环素的机会。此外, 海泡石也会起到包裹和固定  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的作用, 以增强催化剂的稳定性, 这样就构建了一个“吸附-催化协同体系”。同时由 EDS 能谱图 1(e)~(i) 可以清楚看出 O、Si、Mg、Zn、Fe 元素的分布情况及比例, 说明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  较为均匀地分布在海泡石纤维棒上。



**Figure 1.** (a) SEM image of long fiber sepiolite; (b)和(c) SEM of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @Sepiolite; (d)~(i) EDS-mapping of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @Sepiolite

**图 1.** (a) 长纤维海泡石 SEM 图; (b) and (c)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @Sepiolite SEM 图; (d)~(i) EDS 能谱

##### 2) XRD 和 $\text{N}_2$ 吸附-脱附测试

根据  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @Sepiolite 样品的 XRD 图 2(a) 可以看出, 制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @Sepiolite 样品中可以清晰的找到海泡石的特征峰,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  尖晶石结构的特征峰也特别明显, 说明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  成功负载到海泡石纤维上, 此为一个复合催化剂。

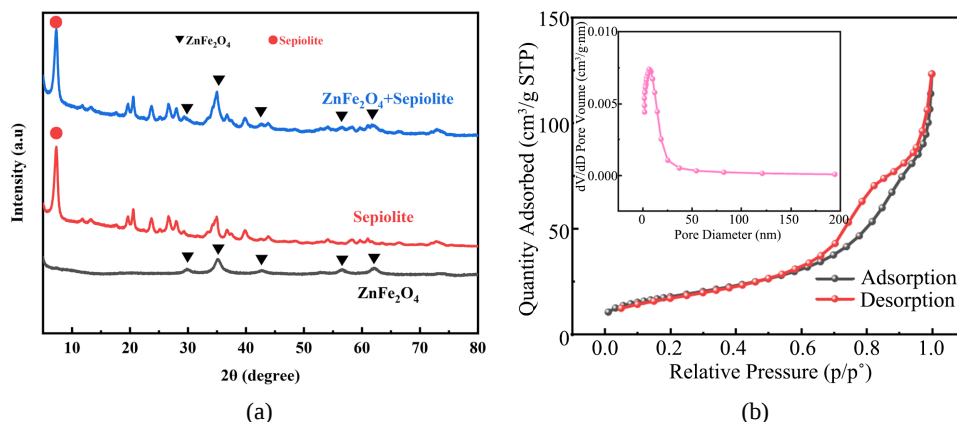


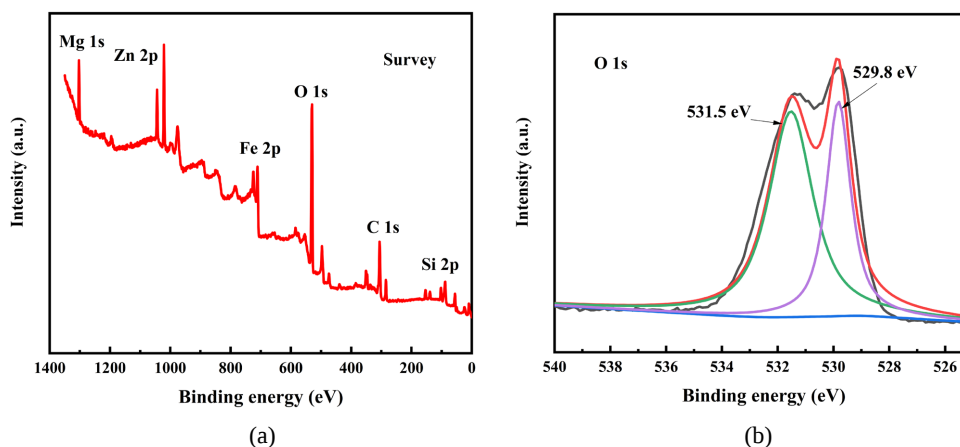
Figure 2. (a) XRD pattern of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite; (b) N<sub>2</sub> adsorption-desorption curve

图 2. (a) ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite XRD 图; (b) N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线

催化剂的比表面积和孔隙特性也会影响催化剂的反应位点和吸附能力, 进而进一步影响催化性能。因此, 对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 样品进行了 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试。测试结果显示(图 2(b)), ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 样品表现出典型的 IV 型吸附等温线和 H3 型回滞线, 揭示了这些样品中存在介孔结构, 更多的介孔结构可以为污染物提供更多的交换路径, 为 PMS 激活、污染物吸附和降解提供更多的反应活性位点, 有利于增强催化性能。根据 BET 理论数据分析可知, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 样品比表面积为 127.31 m<sup>2</sup>/g, 比表面积比 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 提高 20%, 这表明海泡石的引入可以扩大催化剂的比表面积和孔隙体积。

### 3) XPS 测试

为了进一步确定 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 样品的化学成分, 采用 XPS 对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 样品的表面化学状态进行表征。XPS 全谱图 3(a)清楚地显示 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 样品中存在 O、Si、Mg、Zn 和 Fe 元素。图 3(b) O 1s 特征峰位于 526.6 eV 处, 通过 Avantage 软件拟合, 可以将其分为 526.6 eV 和 528.3 eV 处的两个峰, 分别对应晶格氧和 H<sub>2</sub>O 中氧的结合能。图 3(c) Si 2p 光谱显示了 Si 氧化物(101.8 eV)、铝硅酸盐(102.7 eV)和有机 Si (103.6 eV)的存在。图 3(d) Mg 1s 光谱显示了一个镁硅酸盐的结合峰。图 3(e) 结合能在 1021.1 eV 和 1044.3 eV 处有明显的结合能峰, 对应于 Zn 2p 3/2 和 Zn 2p 1/2 轨道, 即样品中 Zn 离子以 Zn<sup>2+</sup> 的形式存在。图 3(f) Fe 2p 结合能为 712.4 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) 和 725.2 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) 的主峰及其卫星峰 (719.0 eV 和 733.1 eV) 为 Fe<sup>3+</sup> 的典型特征, 证实 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的尖晶石结构在负载后未发生改变。Fe<sup>3+</sup> 作为 PMS 活化的活性位点, 为催化降解提供了基础。综上所述, XPS 测试结果表明 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成功负载到海泡石纤维上。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒与海泡石之间形成了化学键, 更有利于提高复合材料的结构稳定性。



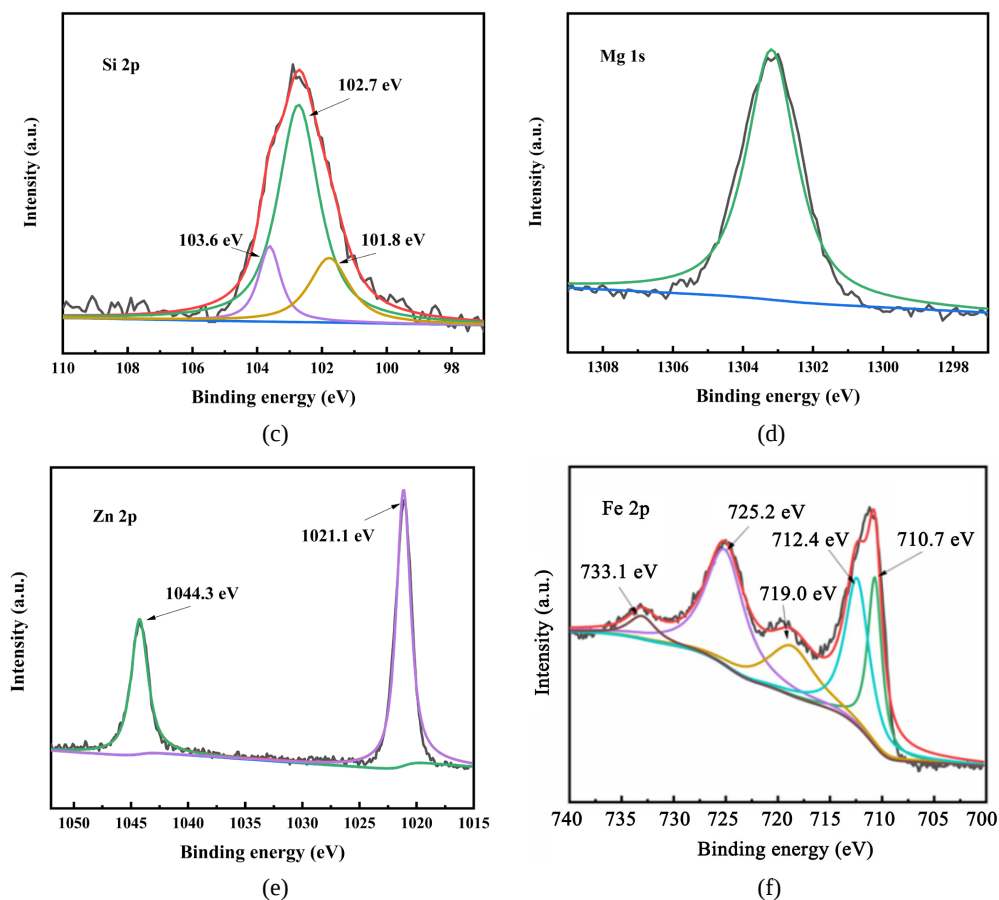


Figure 3. (a)~(f) XPS spectra of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$   
 图 3. (a)~(f)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  XPS 谱图

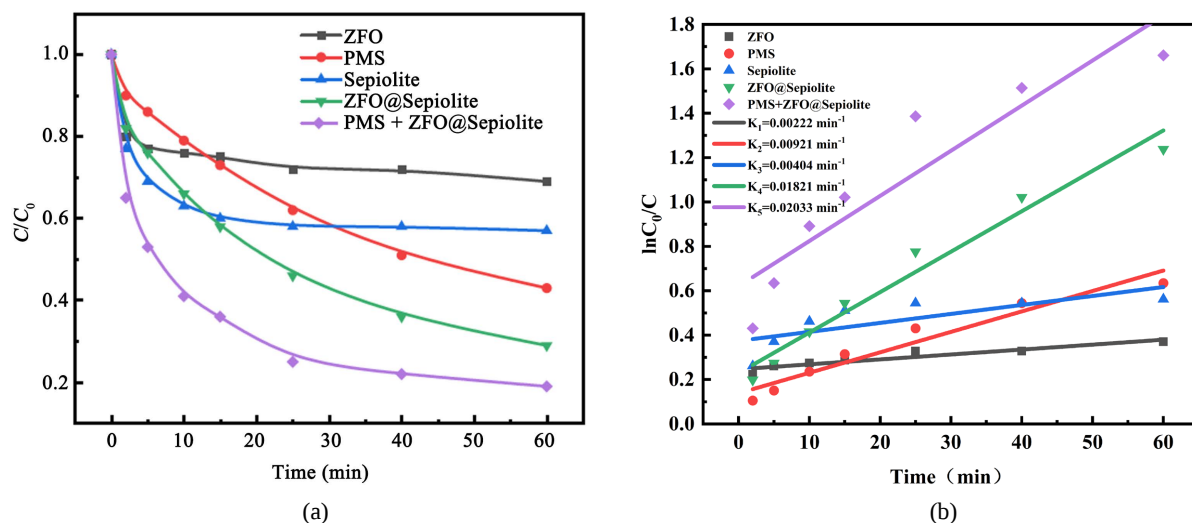
### 3.2. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 催化性能分析

#### 1) 不同体系中 TCH 的去除率

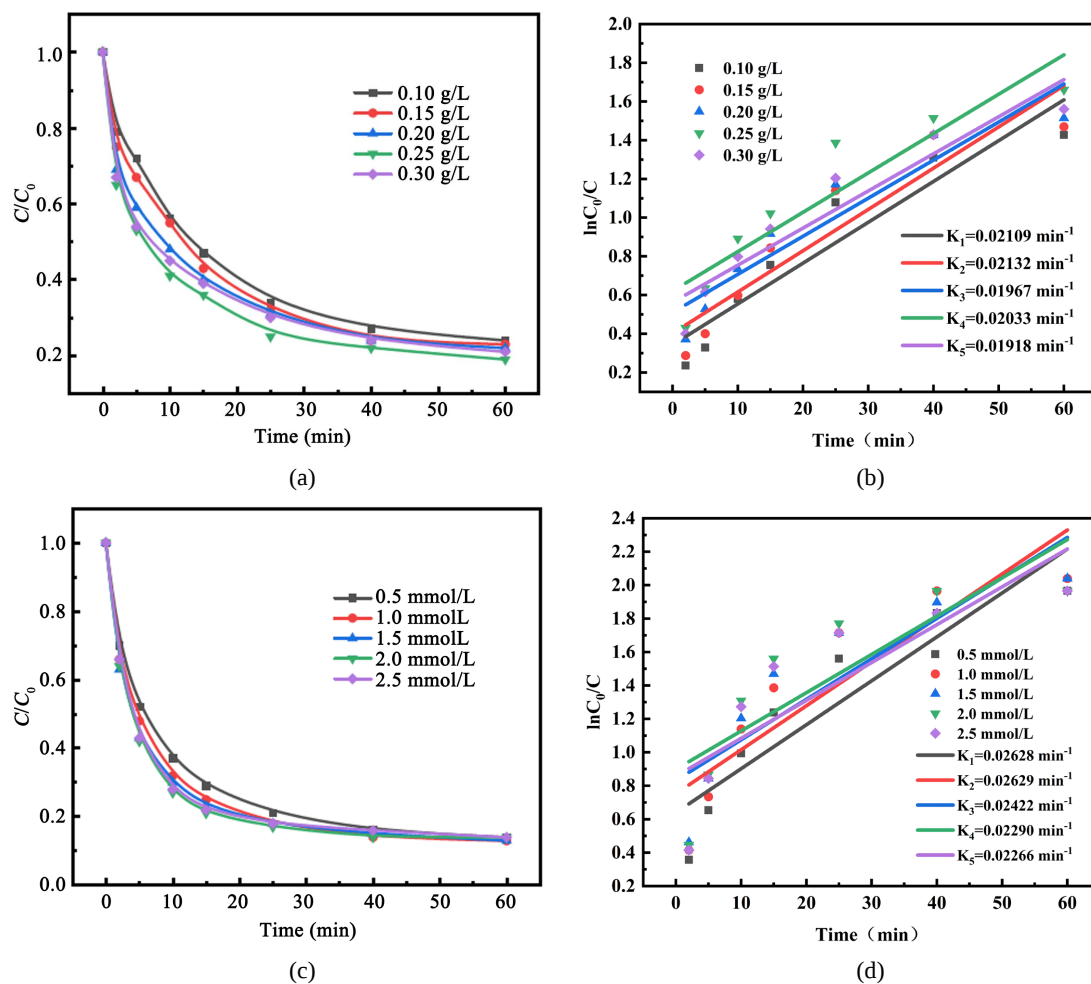
通过不同体系中 TCH 的降解率对制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  的催化性能进行评价。图 4(a)和图 4(b)所示,实验反应 60 min 后,单独的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  和 PMS 对 TCH 的降解率分别为 18.23%和 34.04%。在没有催化剂的条件下, PMS 的对 TCH 的降解率相对较低,而同时存在  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  和 PMS 的反应体系中, TCH 的降解率可达到 63.57% ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite} = 0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{PMS} = 0.05 \text{ mmol}$ ,  $\text{pH} = 7$ )。这表明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  可以有效催化 PMS, 显著提高其氧化能力, 进而提高 TCH 的降解率。

#### 2) 不同 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 和 PMS 用量对 TCH 的去除率

如图 5(a)和图 5(b)所示,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  的用量对 TCH 的降解率会有一定影响。当  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  添加量从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L 时, 60 min 内 TCH 的降解率分别为 64.57%、67.25%、68.3%、74.66%、70.75%。随着  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  用量的增加, TCH 的降解率逐渐增加。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  用量为 0.25 g/L 时, TCH 的降解率为 74.66%, 再增加用量催化效果提升有限。这主要归因于两个因素: 一方面, 过量催化剂的添加可能导致颗粒团聚(如图 1(b)和图 1(c)所示), 反而减少了有效的活性位点暴露和与 PMS/TCH 的接触面积; 另一方面, 在固定 PMS 浓度下, 催化剂活性位点的数量可能趋于饱和, 额外的催化剂无法有效活化更多的 PMS 分子生成活性物种。因此基于经济环保的角度, 选择浓度 0.25 g/L 为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  最佳用量。



**Figure 4.** (a) Comparison of TCH removal rates in different systems; (b) Corresponding reaction rate constant  
**图 4.** (a) 不同体系中 TCH 的去除率; (b) 对应的反应速率常数



**Figure 5.** (a) & (b) Different ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite and (c) & (d) PMS dosage on TCH removal rate and corresponding reaction rate constant

**图 5.** (a)与(b)不同 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sepiolite 和(c)与(d) MS 用量对 TCH 的去除率及对应的反应速率常数

同样地,为探究 PMS 用量对催化效果的影响,设计了一系列 PMS 的用量对 TCH 进行降解试验。如图 5(c)和图 5(d)所示,当 PMS 添加量为 0.5 mmol/L、1.0 mmol/L、1.5 mmol/L、2.0 mmol/L、2.5 mmol/L 时,60 min 内 TCH 的降解率分别为 60.59%、61.59%、62.37%、62.23%、63.21%。随着 PMS 用量的增加,TCH 的降解率也在逐渐提高。但用量超过 1 mmol/L 时,TCH 的降解率提升显著减缓。这符合过硫酸盐高级氧化体系中常见的现象:过量的 PMS 不仅会与目标污染物竞争活性自由基(如  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ),发生如式(1)所示的无效消耗;还可能发生 PMS 分子间的自猝灭反应。此外,高浓度 PMS 可能导致溶液 pH 变化或产生其他副产物,间接影响催化效率可能是由于过量的 PMS 可能以更高的优先级与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应从而降低催化性能,如下式:



因此考虑到实际应用,故后续实验中选用浓度为 1 mmol/L 作为 PMS 用量。

### 3) 不同溶液初始 pH 对 TCH 的去除率

如图 6(a)和图 6(b)所示,TCH 溶液不同初始 pH 值同样会对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  的催化效果产生影响。在  $\text{pH} = 3$  时,TCH 的降解率为 71.13%。随着 pH 值的升高,TCH 的降解率逐渐升高,在  $\text{pH} = 9$  时达到最佳(90.67%,图 6(a))。这种 pH 依赖性主要源于以下几个方面:1) 酸性条件下( $\text{pH} < 7$ ),高浓度的  $\text{H}^+$  会质子化 PMS 的过氧键( $-\text{O}-\text{O}-$ ),形成  $\text{H}_2\text{SO}_5$  ( $\text{pK}_a \sim 9.4$ ),这不仅降低了 PMS 的亲电性,使其更难被催化剂活化产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}/\cdot\text{OH}$ ,同时强酸性环境也可能导致  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  部分溶解或表面性质改变;2)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  的表面电荷受 pH 影响(零电荷点  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  需测定或引用),在较低 pH 下表面带正电,而 TCH 分子( $\text{pK}_a \sim 3.3, 7.7, 9.7$ )在  $\text{pH} < 3.3$  时主要以阳离子形态存在,两者间的静电排斥力不利于 TCH 在催化剂表面的吸附富集;3) 碱性条件( $\text{pH} > 7$ )更有利于 PMS 通过非自由基途径(如直接电子转移或生成  $^1\text{O}_2$ )被活化,而本研究的淬灭和 EPR 实验均证实  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  是主要活性物种,这些物种在碱性环境下通常更稳定或更易生成结果表明,制备的催化剂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  在较宽的 pH 范围(3~11)内均表现出良好的催化活性,尤其在近中性至弱碱性条件下( $\text{pH} = 9$ )性能最优,这对其处理实际水体(通常 pH 为 6~9)具有积极意义。

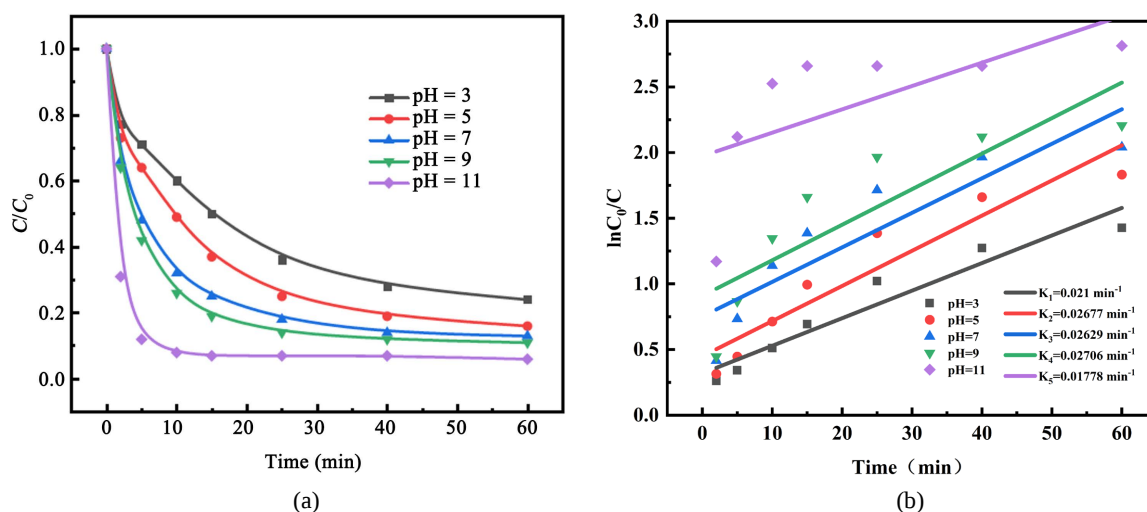


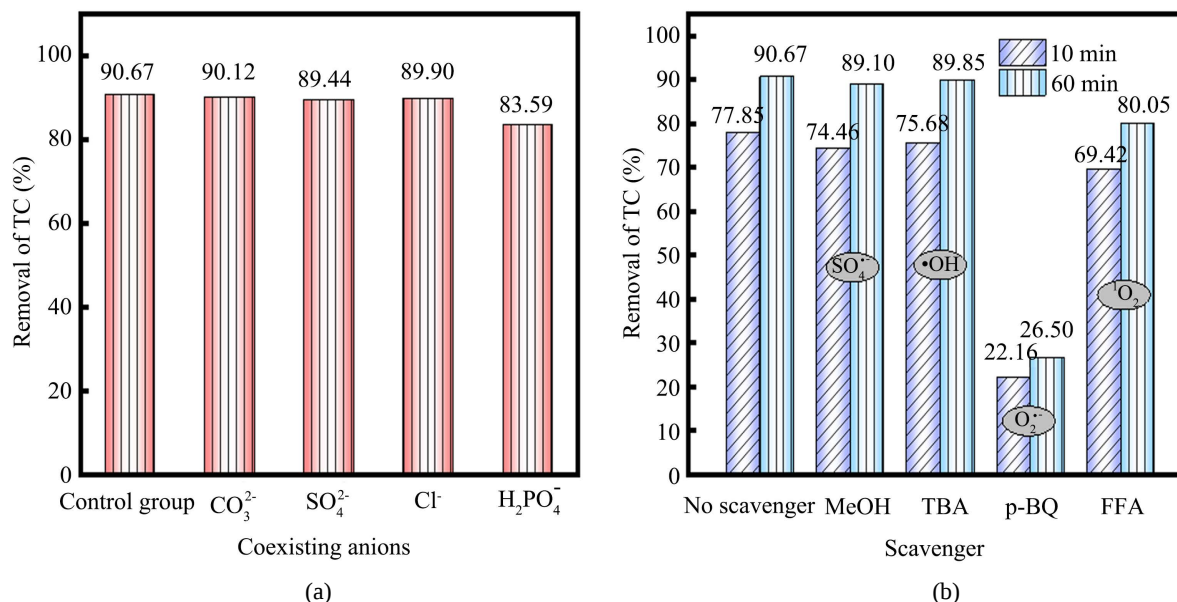
Figure 6. (a) and (b) Initial pH and corresponding reaction rate constants of different solutions

图 6. (a)和(b)不同溶液初始 pH 对 TCH 的去除率及对应的反应速率常数

### 4) 共存阴离子对 TCH 的去除率及淬灭试验

如图 7(a)和图 7(b)所示,在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和  $\text{CO}_3^{2-}$  等无机阴离子分别存在的情况下,TCH 的去

除率分别为 83.59%、89.44%、89.9%和 90.12%， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  存在的情况下，TCH 的去除率降至 83.59%，表明  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对催化降解过程存在一定的抑制效应。这种抑制主要源于磷酸根离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ )对催化剂表面活性位点的竞争性吸附，以及其与部分活性氧物种(特别是高价金属物种或表面结合自由基)发生反应的可能性。值得注意的是，即使存在 2 mmol/L  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，降解率仍保持在 83.59%，而  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的影响则更小(降解率 > 89%)，这显著优于许多报道的铁基或钴基 PMS 催化剂在高离子强度或特定阴离子存在下的性能衰减。这充分证明了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  催化剂在复杂水基质中具有良好的抗干扰能力和实际应用潜力。

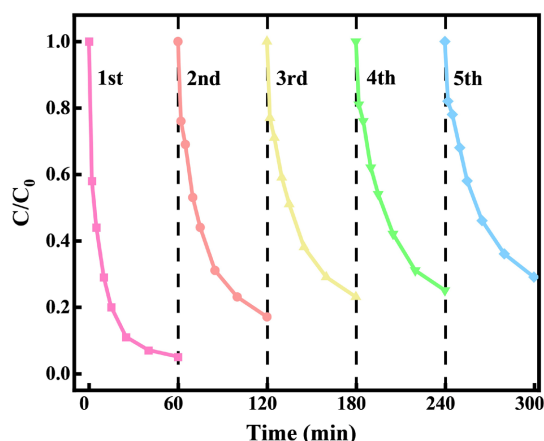


**Figure 7.** (a) Removal rate of TCH by coexisting anions; (b) Quenching test  
**图 7.** (a) 共存阴离子对 TCH 的去除率; (b) 淬灭试验

基于过硫酸盐的高级氧化技术是通过反应产生的具有强氧化性的活性物种来消除有机物，包括自由基途径和非自由基途径。同样为了了解活性氧的存在及其对 TCH 降解的贡献，分别使用甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)和糠醇(FFA)作为捕获剂，分别快速淬灭  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$  和  $^1\text{O}_2$ 。如图 7(b) 所示，添加 MeOH、TBA、p-BQ 和 FFA 后，TCH 降解率从 90.67% 下降到 89.1%、89.85%、26.50% 和 80.05%。说明 p-BQ 显著抑制了  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，从而降低了 TCH 的降解，FFA 对  $^1\text{O}_2$  也有一定的抑制作用，也导致 TCH 的降解率有所下降。因此表明， $\text{O}_2^{\cdot-}$  和  $^1\text{O}_2$  在 TCH 的催化降解过程中起主要作用。

### 5) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 循环试验

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  具有一定的磁性，可以通过磁铁/磁场进行高效磁分离并且可以多次回收利用，对磁分离后的样品进行 5 次循环实验。如图 8 所示，5 次循环实验后，TCH 的降解率仍保持在 71% 左右。活性有所下降的主要原因可能包括：1) 反应过程中产生的有机中间产物或无机离子在催化剂活性位点上的不可逆吸附或沉积，导致活性位点被覆盖或堵塞；2) 循环使用过程中(特别是磁分离、洗涤、干燥步骤)不可避免的催化剂物理损失。尽管如此，71% 的剩余活性表明该催化剂具有较好的结构稳定性和循环使用性。与纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  或其他载体负载型催化剂(如  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ， $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ )的循环稳定性数据相比， $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  的表现具有竞争力，这得益于海泡石对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒的有效分散、固定和保护作用(如图 1，SEM 所示)。



**Figure 8.** Cycle experiment of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$   
**图 8.**  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$  循环试验

#### 4. 结论

本研究成功通过水热法制备了海泡石负载型磁性催化剂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Sepiolite}$ 。表征结果表明, 海泡石有效抑制了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒团聚, 显著提升了复合材料比表面积( $127.31 \text{ m}^2/\text{g}$ , 较纯相提高 20%)并增强了结构稳定性。该催化剂在活化过一硫酸盐(PMS)降解四环素(TCH)中表现出优异性能: 在优化条件( $\text{pH} = 9$ , 催化剂  $0.25 \text{ g/L}$ , PMS  $1 \text{ mmol/L}$ )下, 60 min 内 TCH 降解率高达 90.67%, 较纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  提升 21.44%。这主要归功于海泡石构建的“吸附-催化协同”体系及丰富的暴露活性位点。催化剂展现出卓越的环境适应性: 在宽 pH 范围(3~11)内保持高活性; 对共存无机阴离子( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  > 89%;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  83.59%)具备强抗干扰能力, 显著优于文献报道的同类催化剂; 经 5 次循环使用后降解率仍达 71%, 其磁分离特性与海泡石的包裹保护作用保障了良好稳定性。自由基淬灭与 EPR 实验共同证实, 降解过程主要由非自由基途径驱动, 单线态氧( $^1\text{O}_2$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )是关键活性物种, 海泡石表面基团可能促进了其生成。综上, 利用廉价天然海泡石载体显著提升了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的分散性、活性及稳定性, 构建了一种高效、抗干扰、易回收的 PMS 活化体系, 为水体抗生素污染治理提供了有潜力的技术方案。

#### 基金项目

横向项目: 采煤沉陷水域污染溯源及污染控制技术研究; 2023 年淮南市科技计划项目(2023A03)。

#### 参考文献

- [1] 谢晋, 陈小飞, 张敏敏, 等. 水中四环素类抗生素的污染现状及其去除技术研究进展[J]. 环保科技, 2024, 30(2): 60-64.
- [2] 李希冉, 郭梦晗, 李欣怡, 等. 水环境四环素类抗生素降解技术研究进展[J]. 化学工程师, 2024, 38(5): 69-72+102.
- [3] Zhao, X., Li, W., Gao, J., Li, C., Xiao, Y., Liu, X., et al. (2023) Activation of Peroxymonosulphate Using a Highly Efficient and Stable  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Catalyst for Tetracycline Degradation. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 13932. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38958-1>
- [4] Zhang, D., He, Q., Hu, X., Zhang, K., Chen, C. and Xue, Y. (2021) Enhanced Adsorption for the Removal of Tetracycline Hydrochloride (TC) Using Ball-Milled Biochar Derived from Crayfish Shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **615**, Article ID: 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>
- [5] Barbouchi, A., Ayadi, S., Idouhli, R., Khadiri, M., Abouelfida, A., Barfoud, L., et al. (2025) Highly Efficient Pretreatment for Refractory Gold Ores Using Persulfate, Catalyst and Free Radical Based Advanced Oxidation Processes to Improve Cyanidation. *Hydrometallurgy*, **235**, Article ID: 106488. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2025.106488>
- [6] Qin, Z., Lü, X., Liu, L., Li, J., Li, Y., Xie, W., et al. (2025) Synergistic Remediation of Landfill-Mined Soil-Like

- Materials Using Advanced Oxidation and Stabilization: Performance and Mechanistic Insights. *Process Safety and Environmental Protection*, **198**, Article ID: 107162. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107162>
- [7] Liu, J., Jiang, Q., Chen, S., Yang, R., Fang, M. and Xu, Z. (2025) Advanced Oxidation Processes for the Removal of Artificial Sweeteners from Aqueous Environments: A Comprehensive Review. *Process Safety and Environmental Protection*, **197**, Article ID: 107049. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107049>
- [8] Xu, J., Zhang, Z., Yang, J., Ma, Y., Han, T., Quan, G., *et al.* (2025) Treatment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) Using Periodate-Based Advanced Oxidation Technology: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **512**, Article ID: 162355. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162355>
- [9] Zhang, W., Shen, Y., Zhang, J., Bi, H., Zhao, S., Zhou, P., *et al.* (2019) Low-Temperature H<sub>2</sub>S Sensing Performance of Cu-Doped ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Spinel Structure. *Applied Surface Science*, **470**, 581-590. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.164>
- [10] Zhang, R., Chen, T., Wang, G., Guan, Y., Yan, G., Chen, Z., *et al.* (2022) Magnetic Recyclable Cu/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Catalytic Reduction of Nitroarenes and C-N Bond Formation Reactions. *Catalysis Letters*, **152**, 3506-3516. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03906-z>
- [11] Yang, L., Xiang, Y., Jia, F., Xia, L., Gao, C., Wu, X., *et al.* (2021) Photo-Thermal Synergy for Boosting Photo-Fenton Activity with rGO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Novel Photo-Activation Process and Mechanism toward Environment Remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **292**, Article ID: 120198. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120198>
- [12] Miao, Z., Tian, Y., Li, S., Ding, Z., Chen, X., Ma, W., *et al.* (2022) Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over Popcorn-Like ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CdS-GO Ternary Composite. *Journal of Materials Research and Technology*, **21**, 1863-1877. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.035>
- [13] Luo, J., Wu, Y., Jiang, M., Zhang, A., Chen, X., Zeng, Y., *et al.* (2023) Novel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BC/ZnO Photocatalyst for High-Efficiency Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation. *Chemosphere*, **311**, Article ID: 137041. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137041>
- [14] 徐卓锐, 陈超荣, 田高峰, 等. 铜镁改性海泡石微球对黑臭水体中磷的吸附性能评价[J]. 净水技术, 2024, 43(2): 152-161+197.
- [15] 李思盈, 周超, 李传强, 等. 两步法制备海泡石纳米纤维[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 726-729.
- [16] 杨春, 林佳佳, 徐清艳. 铁酸锌/海泡石磁性复合材料对盐酸四环素的吸附研究[J]. 山东化工, 2024, 53(24): 28-31.
- [17] Zhou, K., Qin, Q., Duan, G., Fu, Q., Yang, H., Han, X., *et al.* (2025) Preparation, Modification and Applications of Sepiolite Nanofibers: A Review. *Inorganica Chimica Acta*, **579**, Article ID: 122567. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2025.122567>