

掺镍 ZnFe_2O_4 复合材料的制备及其除藻性能

邓冬祝 李铃 曹传麒 廖丹伶 莫创荣 许雪棠

Preparation of nickel-doped ZnFe_2O_4 composites and their algal removal properties

DENG Dongzhu, LI Ling, CAO Chuanqi, LIAO Danling, MO Chuangrong, XU Xuetang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231215.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

漂浮型 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ /膨胀珍珠岩可见光催化材料除藻性能

Photocatalytic inactivation of algae using floating visible-light-responsive photocatalyst $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ /modified expanded perlite

复合材料学报. 2021, 38(6): 1914-1921 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.006>

可磁分离 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ /还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of magnetically separatable $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ /reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 758-766 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190731.002>

V-N-TiO₂/凹凸棒土和V-N-TiO₂/玻璃珠复合材料的吸附及光催化性能

Adsorption and photocatalytic properties of V-N-TiO₂/attapulgite and V-N-TiO₂/glass beads composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 693-700 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180704.001>

壳聚糖功能化磁性氧化石墨烯复合材料的制备及对甲基橙的吸附

Synthesis of chitosan functionalized magnetic graphene oxide composite and adsorption on methyl orange

复合材料学报. 2021, 38(4): 1262-1271 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.003>

氧化石墨烯/SiO₂复合材料对Cd(II)的吸附

Adsorption properties of graphene oxide/SiO₂ composites for Cd(II)

复合材料学报. 2017, 34(6): 1205-1211 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160927.002>

共热解法制备方解石/生物炭复合材料及其吸附Pb(II)性能和机制

Preparation of calcite/biochar composite by co-pyrolysis and its adsorption properties and mechanism for Pb(II)

复合材料学报. 2021, 38(12): 4282-4293 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231215.003

掺镍 $ZnFe_2O_4$ 复合材料的制备及其除藻性能

分享本文

邓冬祝¹, 李铃¹, 曹传麒¹, 廖丹伶¹, 莫创荣^{*1}, 许雪棠²

(1. 广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530000; 2. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530000)

摘要: 水体富营养化导致的有害藻华 (HABs) 爆发日益严重, 对水环境和人类健康构成了巨大的威胁。本文采用简单的水热法制备了磁性可回收的镍掺杂 $ZnFe_2O_4$ (Ni-ZFO) 吸附剂, 用于去除水体中的铜绿微囊藻。通过 SEM、XRD、EDS、XPS 和振动样品磁力计 (VSM) 对材料进行了表征。在 30 min 内, Ni-ZFO 复合材料的藻细胞去除率最高可达 99.09%, 在 25°C、pH=3-8 的条件下, 去除率保持在 90.41% 以上。此外, Ni-ZFO 的饱和磁化强度为 67.93 emu/g, 比 $ZnFe_2O_4$ (ZFO) 高 10.74 emu/g, 便于回收利用。吸附过程中藻胆蛋白含量并未增加, 藻细胞在吸附过程中不会破裂, 这就避免了藻毒素进入水环境而造成的二次污染。经过 4 次循环使用后除藻率仍保持在 75% 以上。本文合成的 Ni-ZFO 吸附剂对藻细胞具有较强的去除效率, 且不会造成二次污染, 在缓解水体富营养化的实际应用中显示出巨大的潜力, 同时也充实了改性 ZFO 在吸附领域的应用。

关键词: 铜绿微囊藻; 铁酸锌; 吸附; 除藻; 复合材料; 富营养化

中图分类号: X524; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)08-4160-11

Preparation of nickel-doped $ZnFe_2O_4$ composites and their algal removal propertiesDENG Dongzhu¹, LI Ling¹, CAO Chuanqi¹, LIAO Danling¹, MO Chuangrong^{*1}, XU Xuetang²

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China)

Abstract: Harmful algal blooms (HABs) outbreaks due to eutrophication of water bodies are becoming increasingly serious, posing a great threat to the water environment and human health. In this paper, magnetic and recoverable nickel-doped $ZnFe_2O_4$ (Ni-ZFO) adsorbents were prepared by a simple hydrothermal method for the removal of microcystis aeruginosa from water bodies. The materials were characterized by SEM, XRD, EDS, XPS and vibrating sample magnetometer (VSM). The algal cell removal of Ni-ZFO composites was up to 99.09% within 30 min and remained above 90.41% at 25°C and pH=3-8. In addition, the saturation magnetization intensity of Ni-ZFO was 67.93 emu/g, which was 10.74 emu/g higher than that of $ZnFe_2O_4$ (ZFO), and it was easy to be recycled. The content of algal bile proteins did not increase in the adsorption process, and the algal cells would not be ruptured during the adsorption process, which avoids the secondary pollution caused by Microcystins entering the water environment. The algal removal rate remained above 75% after four times of recycling. The Ni-ZFO adsorbent synthesized in this paper has strong removal efficiency for algal cells and does not cause secondary pollution, which shows great potential in the practical application of mitigating eutrophication of water bodies, and also enriches the application of modified ZFO in the field of adsorption.

Keywords: microcystis aeruginosa; zinc ferrate; adsorption; algal removal; composites; eutrophication

随着全球变暖、水体富营养化问题日益严重, 而富营养化引起的有害藻类水华是一个重要的环境问题^[1-2]。藻类种类繁多, 目前有 3 万多种, 其

中, 铜绿微囊藻作为有害藻类的一种, 其水华的发生率和严重程度不断上升, 引起了全世界的关注^[3-4]。铜绿微囊藻作为微囊藻的一种, 分布最广,

收稿日期: 2023-10-30; 修回日期: 2023-11-27; 录用日期: 2023-12-01; 网络首发时间: 2023-12-18 09:28:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231215.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (22065003)

National Natural Science Foundation of China (22065003)

通信作者: 莫创荣, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高级氧化 E-mail: mochuangrong@163.com引用格式: 邓冬祝, 李铃, 曹传麒, 等. 掺镍 $ZnFe_2O_4$ 复合材料的制备及其除藻性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4160-4170.DENG Dongzhu, LI Ling, CAO Chuanqi, et al. Preparation of nickel-doped $ZnFe_2O_4$ composites and their algal removal properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4160-4170(in Chinese).

危害最大。当铜绿微囊藻生长失控时,会消耗水中大量的溶解氧,导致溶解氧浓度显著下降和生物死亡^[5-6]。同时,藻华爆发还会使水体更加浑浊,大量蓝藻产生的臭味也会对周围环境造成影响。当藻类细胞破裂时,会释放出的一系列溶解性有机化合物,其中微囊藻毒素亮氨酸精氨酸(MC-LR)是一类具有生物活性的七肽化合物,具有高度稳定性且不易降解^[7]。MC-LR通过食物链进入人体后,会抑制体内蛋白磷酸酶的活性,从而损害肝脏,甚至诱发肝癌^[8]。因此,在能够达到除藻效果的同时,不产生二次污染变得尤为重要。

随着人们对水环境的日益关注,除藻方法也在不断增加和改进,常用的除藻方法有物理法、化学法和生物法^[9]。物理法主要絮凝剂^[10]、打捞和吸附^[11-12]等方法去除藻细胞;化学法主要是通过臭氧、过氧化氢、高铁酸盐等化学试剂对藻细胞进行氧化,使藻细胞失活以达到除藻的目的;生物法则是采用细菌、真菌及鱼类达到除藻的目的。杀灭蓝藻的方法有紫外线照射法^[13]、超声波法和光催化法^[14],它们具有反应时间快、除藻率高等优点,但在杀灭蓝藻的过程中,藻细胞的破裂会导致MC-LR和其他藻类有机物泄漏到水中,造成水环境的二次污染^[15-17]。此外,光催化、超声波和紫外线照射对光照强度、pH值和温度等外部条件的依赖性很强,因此不利于在水体中实际应用。因此,不会造成二次污染或生物入侵的物理方法被广泛研究。其中,吸附法因其简单、有效、二次污染小等优点而备受关注^[18-19]。然而,吸附法的应用仍存在吸附剂难以分离的瓶颈,而磁性吸附剂有助于突破这一瓶颈。与传统的离心法和过滤法相比,磁分离法可以快速有效地达到分离目的。它也吸引了大量研究人员的关注。Sarma等^[20]合成了壳聚糖修饰的ZnO/ZnFe₂O₄纳米复合磁性材料,用于吸附地下水中的氟化物。Appiah-Ntiamoah等^[21]合成了ZnO-ZnFe₂O₄磁性吸附剂,用于去除废水中的刚果染料。Lin等^[22]通过溶剂热法合成了磁性Fe₃O₄@MgAl-层状双氢氧化物@La(OH)₃复合材料,用于去除废水中的磷酸盐。Fan等^[23]通过沉淀法合成了磁性可分离ZnFe₂O₄/Ag₃PO₄/g-C₃N₄用于去除铜绿微囊藻。采用外部磁场快速、简单、有效地捕获液体中的藻细胞被认为是最有前途的吸附除藻方法之一,由于在除藻的同时还解决了材料的回收和再采用问题。

近年来,尖晶石型铁氧体及其复合材料因具有高比表面积和可与污染物相互作用的有效活性位点而被广泛用作吸附剂。Habibi等^[19]通过静电纺丝法合成的ZnFe₂O₄:1wt%Ce³⁺/碳纤维复合吸附剂能有效去除水溶液中的刚果红染料。Jethave等^[24]采用沉淀法合成了Pb@ZnFe₂O₄纳米复合材料,能有效吸附刚果红染料。Konicki等^[25]采用微波辅助水热法合成的ZnFe₂O₄纳米复合吸附剂能有效吸附水溶液中的罗丹明B。锌铁氧体磁性纳米粒子作为典型的尖晶石铁氧体,因其无毒、磁性^[26]及良好的生物相容性^[27],已被用于药物输送、靶向和癌症治疗等多个领域,取得了令人满意的效果^[28-29]。然而,采用锌铁氧体纳米粒子去除藻类的研究很少,其可行性有待探索。制备ZnFe₂O₄粒子的方法包括热处理法、共沉淀法、溶剂热法和水热法^[30]。其中,水热法在控制粉末均匀性和颗粒均匀性方面优势明显,且具有操作简单、实验条件易于控制等优点^[31]。

因此,本文采用简单的水热法制备了掺镍铁酸锌(Ni-ZFO),并对其理化性质、除藻效率、机制及共存物质的影响进行了研究,旨在为吸附型除藻提供有价值的理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

使用的所有化学品均为分析级,包括六水氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氯化锌(ZnCl₂)、氯化镍(NiCl₂)、乙二醇、醋酸钠(CH₃COONa·3H₂O)、聚乙二醇(HO(CH₂CH₂O)_nH)、NaCl、H₂SO₄、HNO₃、Na₂CO₃和乙醇购自国药集团化学试剂有限公司。所有化学试剂未经进一步纯化。铜绿微囊藻购自中国科学院淡水藻类种子库(武汉)。

1.2 实验表征

采用扫描电子显微镜(日本Hitachi:SU8100)和能量色散光谱(日本Hitachi:SU8100)分析了所得催化剂的尺寸、形态和元素组成。采用X射线衍射仪(日本Rigaku:Ultima IV)分析了所得复合材料的纯度和结构。采用傅里叶变换红外光谱(美国Thermo:Scientific iN10)分析了Ni-ZFO的官能团。采用X射线光电子能谱(美国Thermo:Scientific K-Alpha)分析Ni-ZFO的元素价态。采用振动样品磁力计(美国Lakeshore)研究纯ZFO和Ni-ZFO的磁性能。采用N₂吸附分析仪(美国Micromeritics:Tristar 3000)测量合成催化剂的比

表面积和孔隙结构。使用 Zeta 电位分析仪 (Brookhaven: NanoBrook Omni) 测量了复合材料的表面电位。

1.3 实验试剂的制备

将 1.08 g 六水氯化铁和 0.272 g 氯化锌依次放入烧杯中, 然后加入 100 mL 乙二醇并搅拌至溶解。将溶液转移至反应釜, 置于烘箱中 200°C 水热 10 h, 将反应釜置于冷却至室温后, 进行磁性分离, 用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 除去多余的反应物和副反应。最后, 将固体产物在 50°C 下干燥 12 h, 研磨后即可得 ZnFe₂O₄ (ZFO)。

将一定量的氯化镍、1.08 g 六水氯化铁和 0.272 g 氯化锌依次放入烧杯中, 然后加入 100 mL 乙二醇并搅拌至溶解。其余步骤与制备 ZFO 保持一致, 最终得到掺杂镍的铁酸锌复合材料 (Ni-ZnFe₂O₄, Ni-ZFO)。

1.4 吸附实验

为了消除 BG11 培养基物质对除藻实验的影响, 需要对藻细胞进行离心, 取离心后的铜绿微囊藻配制成一定浓度的藻细胞溶液。称取一定量的 Ni-ZFO 复合材料, 加入到 100 mL 藻类溶液中, 在一定转速和温度下进行反应, 测量反应前后溶液在 680 nm 处的值 (OD₆₈₀), 用 OD₆₈₀ 换算出溶液的藻密度。因此, OD₆₈₀ 的值可以用来表示溶液中藻细胞的含量, 铜绿微囊藻的去除率 *W* 可以根据下式计算出来。

$$W = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: *C*₀ 表示铜绿微囊藻的初始藻密度; *C* 表示一定时间内溶液中铜绿微囊藻的藻密度。

2 结果与讨论

2.1 ZFO 及 Ni-ZFO 的微观形貌分析

图 1 显示了 Ni-ZFO 复合材料的 SEM 和 EDS。结果表明, ZFO (图 1(a)、图 1(b)) 和 Ni-ZFO (图 1(c)、图 1(d)) 样品均呈现球形颗粒形态。ZFO 和 Ni-ZFO 的表面形态相似, 表明镍的引入不会影响其形状。然而, 从图 1(a) 和图 1(c) 中可以清楚地观察到, ZFO 更容易发生团聚。团聚的发生导致比表面积减小, 因此可以推断出 ZFO 的比表面积小于 Ni-ZFO 的比表面积。EDS 分析表明, 合成的 Ni-ZFO 复合材料中含有 Fe、Zn、O 和 Ni, 且 Fe、Zn、O 和 Ni 的原子分布均匀, 表明制备的纳米材料纯度高, 不含其他杂质。Fe、Zn、O

和 Ni 的原子含量分别为 32.800at%、10.328at%、55.978at% 和 0.894at%。此外, Ni-ZFO 的 EDS 图谱显示, O、Fe、Ni、Zn 元素均匀地分布在材料上 (图 1(e)-图 1(h))。

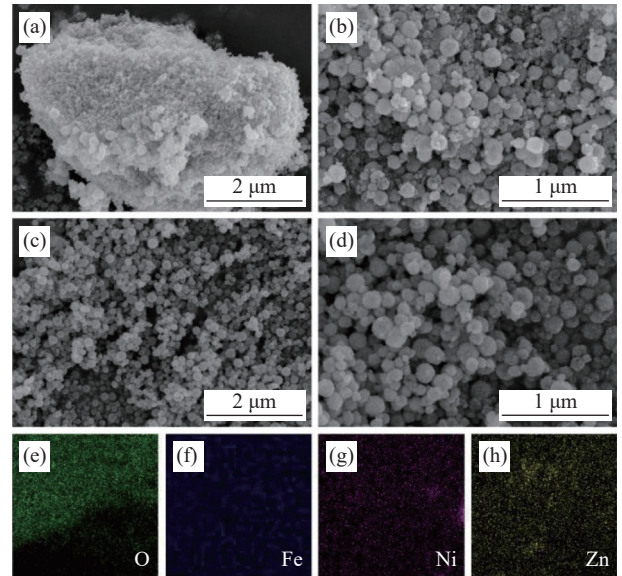


图 1 ZnFe₂O₄ (ZFO) ((a), (b)) 和 Ni-ZFO ((c), (d)) 的 SEM 图像; (e)-(h) 元素 O、Fe、Ni、Zn 的 EDS 图谱

Fig. 1 SEM images of the ZnFe₂O₄ (ZFO) ((a), (b)) and Ni-ZFO ((c), (d)); (e)-(h) EDS patterns of elements O, Fe, Ni, Zn

2.2 结晶性能分析

图 2 显示了纯 ZFO 和 Ni-ZFO 复合材料的 XRD 图谱。ZFO 样品的衍射峰与尖晶石 ZnFe₂O₄ 的标准卡 (PDF#89-7412) 非常一致, 位于 29.98°、35.31°、36.94°、42.919°、53.239°、56.750°、62.313°、70.682°、73.704°、74.700° 和 78.641° 分别归因于 ZFO 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、

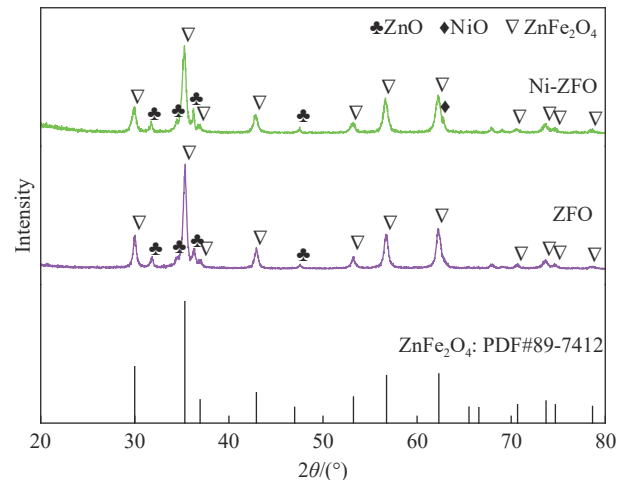


图 2 ZFO、Ni-ZFO 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZFO, Ni-ZFO

(511)、(440)、(620)、(533)、(622)和(444)平面。在ZFO样品中,除了ZnFe₂O₄(PDF#89-7412)的衍射峰外,位于31.778°、34.430°、36.264°和47.552°的衍射峰分别对应于ZnO的(100)、(002)、(101)和(102)平面。而在Ni-ZFO样品中发现了位于62.588°的新衍射峰,该衍射峰归因于NiO的(220)面,表明Ni-ZFO复合材料中没有以镍单体形式存在的镍元素。经计算,ZFO纳米粒子的晶粒尺寸为291 nm,而Ni-ZFO复合材料的平均微晶尺寸为220 nm。这一结果表明,镍的引入并没有改变晶粒的形态和结构,但导致晶粒尺寸略有减小。

2.3 Ni-ZFO 官能团分析

Ni-ZFO使用前后的傅里叶变换红外图谱如图3所示。位于3 416.5 cm⁻¹处的吸收峰归因于O—H伸展振动^[32]。位于424 cm⁻¹和569.2 cm⁻¹的吸收峰归因于Zn—O和Fe—O键的伸缩振动^[33]。值得注意的是,没有检测到镍官能团,这可能是由于镍在整个材料中的原子含量不到1at%,因此没有检测到镍官能团。424 cm⁻¹和1 082.1 cm⁻¹之间的谱带表明Ni-ZFO纳米粒子的尖晶石结构振动^[34],这进一步表明掺杂镍并没有影响ZFO的晶粒结构,这与XRD结果一致。经过一次吸附实验后,Ni-ZFO复合材料的傅里叶变换红外光谱显示,3 385.2 cm⁻¹处的吸收峰同样归因于吸附水分子中羟基的伸缩振动。405 cm⁻¹和1 022.6 cm⁻¹之间的频带也是由于Ni-ZFO纳米颗粒尖晶石结构的振动所致^[35]。405 cm⁻¹和568.9 cm⁻¹处的吸收峰来自Zn—O和Fe—O键的伸缩振动。使用后的Ni-

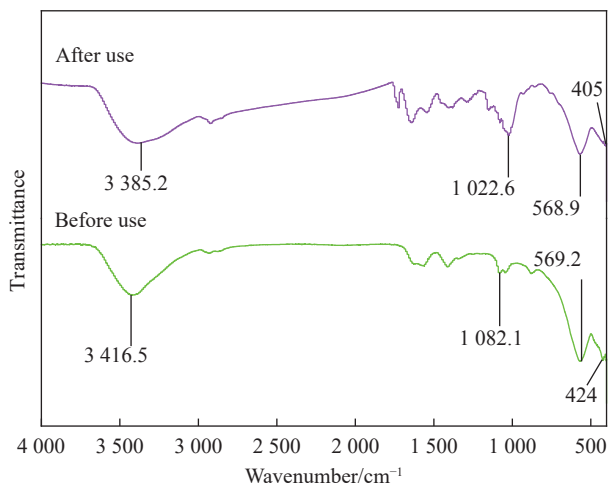


图3 Ni-ZFO使用前后的傅里叶变换红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of Ni-ZFO before and after use

ZFO中仍含有锌和铁元素,尖晶石结构未被破坏,这表明Ni-ZFO复合材料具有重复使用的可能性。

2.4 XPS 分析

为了进一步确认Ni-ZFO中是否成功掺入了镍,通过XPS测定了Ni-ZFO的化学成分,如图4(a)所示,测得的Ni-ZFO光谱表明制备的复合材料含有Fe、Zn、C、O和Ni元素。C1s的光谱如图4(b)所示。284.8 eV、288.94 eV和285.82 eV处的峰可归因于C—C、O—C=O和C—O—C键的伸缩振动。在Ni-ZFO复合材料的O1s光谱中(图4(c)),530.43 eV处的峰是ZFO的阴离子O²⁻,531.86 eV和533.06 eV处的峰与C—O和C=O中的氧有关^[36]。如图4(d)所示,Fe2p光谱上的711.4 eV和725.53 eV的峰值分别对应于Fe2p_{3/2}和Fe2p_{1/2},719.9 eV和733.73 eV处的卫星峰,表明Ni-ZFO中存在Fe³⁺^[37-39]。值得注意的是,712.46 eV处的峰值归因于Fe⁴⁺,铁离子的电子被样品表面的氧捕获,导致三价铁氧化成四价铁^[40]。如图4(e)所示,Ni2p的光谱揭示了Ni2p_{3/2}和Ni2p_{1/2}双原子分别以856.11 eV和873.47 eV的结合能为中心的特征峰及两个分别位于862.23 eV和879.52 eV的卫星峰,表明材料中存在Ni²⁺和Ni³⁺^[41-42]。进一步表明镍元素已成功掺杂到Ni-ZFO复合材料中。Zn2p在1 022.01 eV和1 045.07 eV的峰值可分别归属于Zn²⁺的Zn2p_{3/2}和Zn2p_{1/2}^[23,43]。XPS结果进一步证实了镍的成功掺杂和Ni-ZFO吸附剂的成功合成,这与XRD结果一致。

2.5 饱和磁化强度及N₂吸附等温线分析

吸附剂的磁性对反应后吸附剂的回收起着非常重要的作用。图5显示了ZFO和Ni-ZFO的磁滞回归线。可以看出,ZFO的饱和磁化强度为57.19 emu/g,这与之前的研究一致^[23]。相较于ZFO,Ni-ZFO的饱和磁化强度增强了10.74 emu/g。这可能是由于镍原子占据了尖晶石八面体中Fe³⁺的位置,引起了材料内部原子的重新排列,从而使Ni-ZFO的磁性能得到改善^[44],Ni-ZFO磁性能的增强也使其更容易从溶液中分离出来,使材料易于回收利用,避免了对环境的二次污染。

Ni-ZFO复合材料的氮吸附脱附等温线和孔径分布如图6(a)所示。可以看出,Ni-ZFO材料的氮气吸附-解吸等温线为IV型,吸附曲线和解吸曲线不重叠,表明材料的孔径大于4 nm。孔径分布结果表明,Ni-ZFO具有多孔结构,平均孔径为

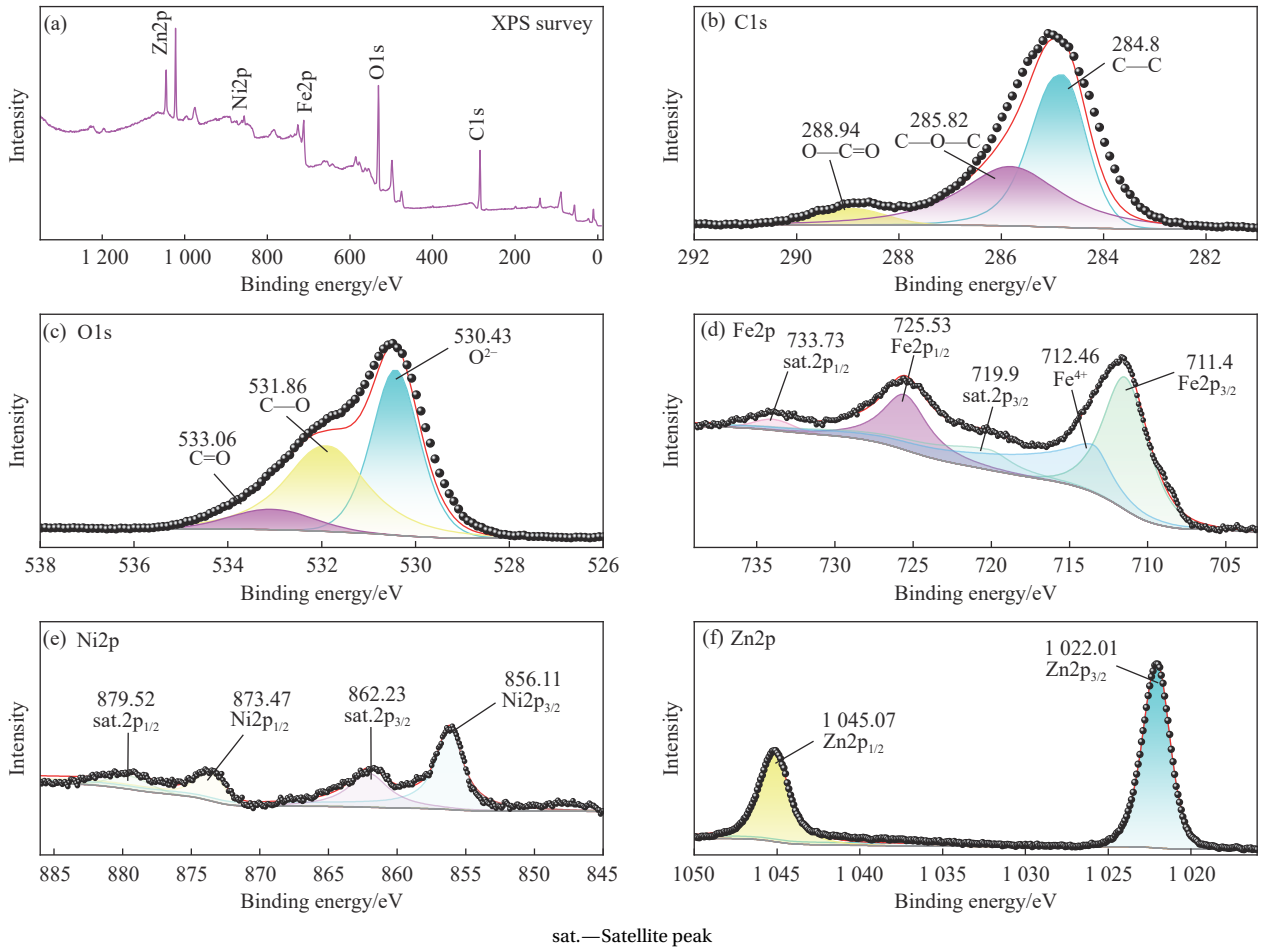


图4 Ni-ZFO的XPS图谱: (a)总谱; (b) C1s; (c) O1s; (d) Fe2p; (e) Ni2p; (f) Zn2p

Fig. 4 XPS spectra of Ni-ZFO: (a) Survey; (b) C1s; (c) O1s; (d) Fe2p; (e) Ni2p; (f) Zn2p

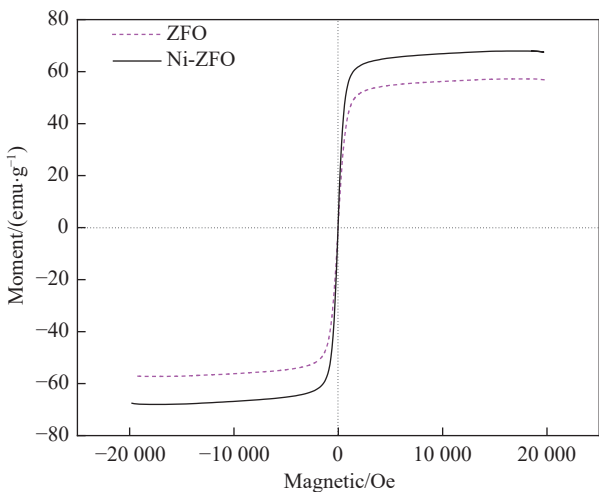


图5 ZFO、Ni-ZFO的磁滞回归线

Fig. 5 Hysteresis regression line of ZFO, Ni-ZFO

16.79 nm, 这与吸附等温线的结果一致。Ni-ZFO的比表面积为 24.82 m²/g, ZFO的比表面积为 22.43 m²/g (图 6(b)), 这进一步表明, 掺入镍后, 晶粒尺寸变小, 比表面积变大, 从而提供了更多

的吸附位点, 这与XRD结果一致。

2.6 Ni-ZFO对铜绿微囊藻的吸附性能

图7展示了各因素对Ni-ZFO和ZFO除藻率的影响。如图7(a)所示, Ni-ZFO的除藻率比ZFO高了42.02%, 这可能归因于Ni-ZFO的比表面积较小, 能够提供更多的吸附位点, 从而提高了除藻率。

从图7(b)可以看出, Ni-ZFO的除藻率随着投加量和反应时间的增加而增加。当浓度为0.05~0.3 g/L时, 除藻率迅速上升, 在30 min时达到最大值, 之后几乎没有变化。当Ni-ZFO的浓度从0.05 g/L增加到0.2 g/L时, 除藻率也从30.38%增加到96.61%, 但吸附剂用量增加到0.3 g/L时, 除藻率没有明显提高。因此, Ni-ZFO复合材料的较优除藻浓度为0.1 g/L, 较优作用时间为30 min。

图7(c)显示了藻类溶液pH值对除藻效果的影响。当pH < 8时, Ni-ZFO对铜绿微囊藻的去除率均保持在90%以上。在pH值为3时, Ni-ZFO对铜绿微囊藻的去除率高达到了99.09%。在pH <

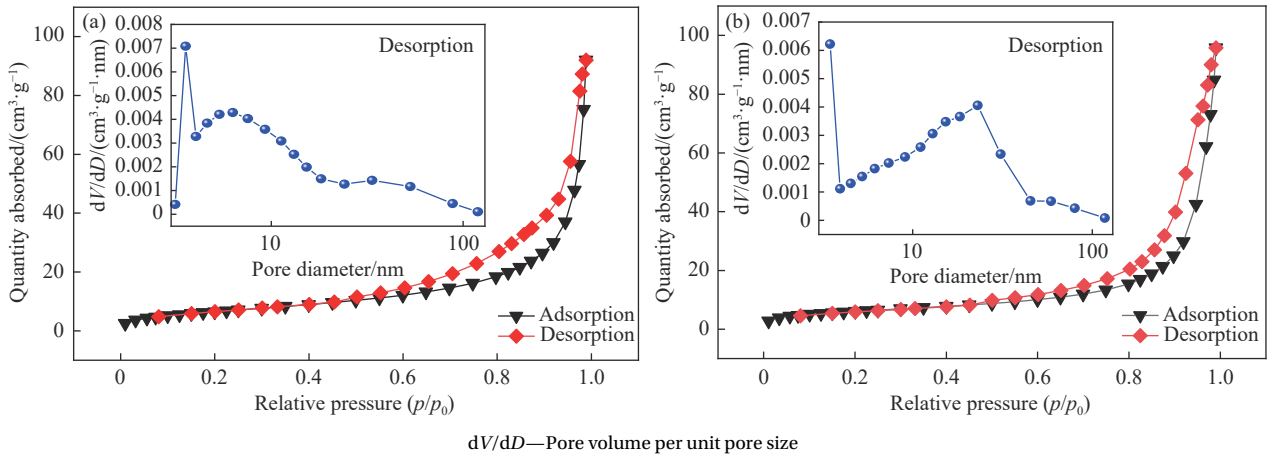
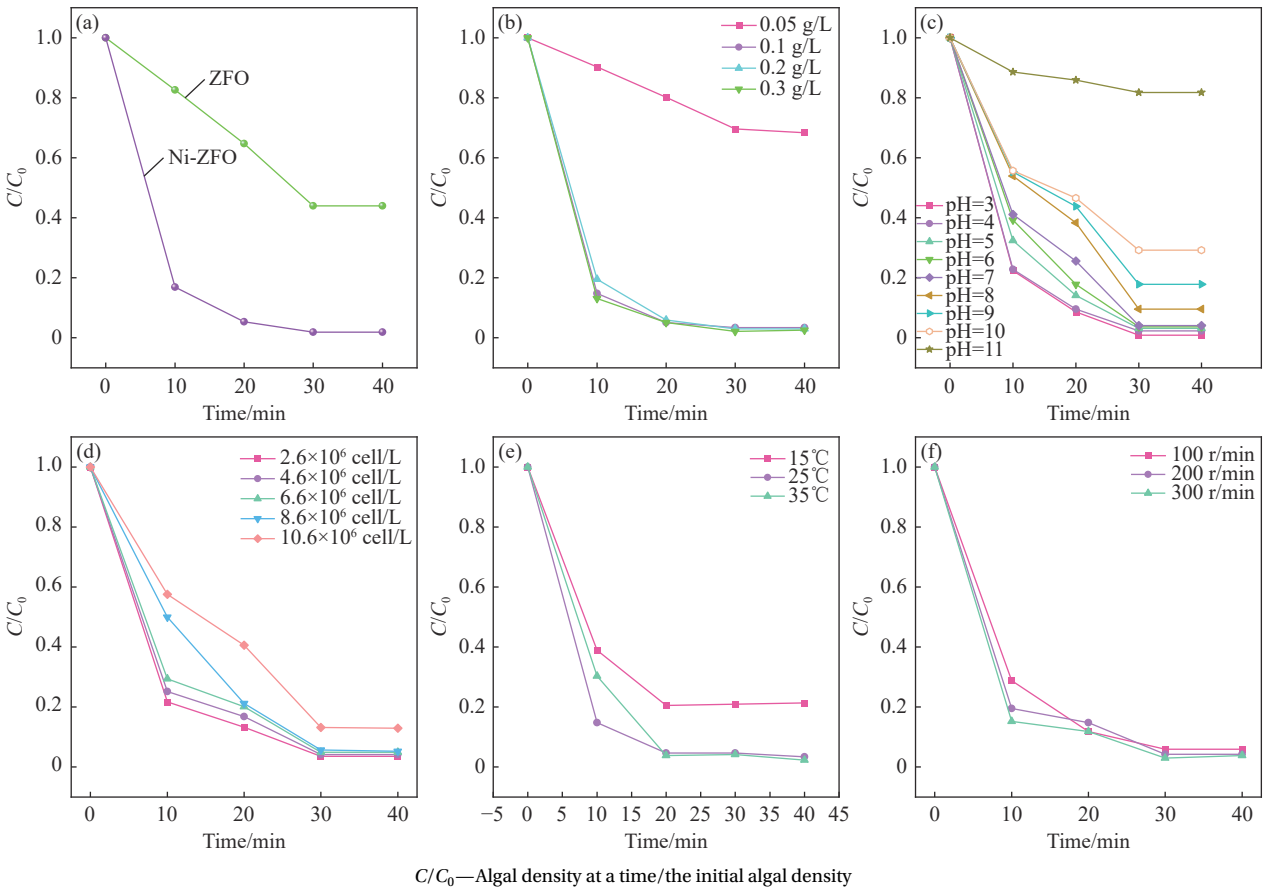


图 6 Ni-ZFO (a)、ZFO (b) 的氮吸附-解吸和孔径分布

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption and pore size distribution of Ni-ZFO (a), ZFO (b)



C/C₀—Algal density at a time/the initial algal density

图 7 (a) Ni-ZFO、ZFO 除藻率对比; (b) Ni-ZFO 吸附剂用量对除藻率的影响; (c) pH 对 Ni-ZFO 除藻率的影响; (d) 藻密度对 Ni-ZFO 除藻率的影响; (e) 温度对 Ni-ZFO 除藻率的影响; (f) 转速对 Ni-ZFO 除藻率的影响

Fig. 7 (a) Comparison of algal removal rates of Ni-ZFO and ZFO; (b) Effect of Ni-ZFO adsorbent dosage on algae removal rate; (c) Effect of pH on the algae removal rate of Ni-ZFO; (d) Effect of algae density on the algae removal rate of Ni-ZFO; (e) Effect of temperature on the algae removal rate of Ni-ZFO; (f) Effect of speed on the algae removal rate of Ni-ZFO

8 时, Ni-ZFO 对藻类的去除率较高, 这可能是由于带负电荷的藻类细胞与材料之间存在静电吸附作用, 因此它能很好地与带负电荷的藻类细胞结合并形成絮状物。但当 pH>8 时, 除藻率逐渐下

降, 这可能是由于 Ni-ZFO 复合材料表面负电荷密度逐渐增大, 从而使材料与藻细胞之间产生静电排斥, 难以形成藻絮体, 导致除藻率下降。虽然当 pH 值达到 11 时, 藻类去除率仅为 18.26%, 但

在 pH 值为 3-8 时，藻类去除率始终保持在 90.41% 以上，这证明了 Ni-ZFO 具有较高的 pH 适应性。

图 7(d) 显示了藻密度对 Ni-ZFO 除藻效果的影响。在恒温条件下，当藻密度为 2.6×10^6 cell/L 时，投加 0.1 g/L 复合材料，Ni-ZFO 对铜绿微囊藻的去除率在 30 min 内达到最大值 96.38%。但随着藻密度的增加，藻细胞的去除率逐渐下降，在藻密度为 10.6×10^6 cell/L 时，Ni-ZFO 对藻细胞的去除率出现了较大幅度的下降，这是由于 Ni-ZFO 的吸附位点有限，过多的藻细胞无法被材料吸附，虽然去除率有所下降，但仍保持在 87.08% 以上。而藻类密度在 $2.6 \times 10^6 \sim 8.6 \times 10^6$ cell/L 范围内，Ni-ZFO 对藻类的去除率始终保持在 94.96% 以上，说明该材料对不同密度的藻类具有较高的适应性。

图 7(e) 显示了 Ni-ZFO 在 15℃、25℃ 和 35℃ 下的除藻率变化。可以看出，随着温度的升高，除藻率略有增加。这可能是由于温度升高使藻类细胞更加活跃，增加了藻类细胞与 Ni-ZFO 的接触几率，从而提高了 Ni-ZFO 的去除率。但去除率仍保持在 79.06% 以上，说明 Ni-ZFO 对温度的适应性很强。值得注意的是，35℃ 时的去除率仅比 25℃ 时高 0.49%，考虑到自然环境条件，后续实验的温度控制在 25℃。

为了更好地模拟自然水流，在吸附过程中进行了搅拌。此外，还探讨了转速对吸附效果的影响(图 7(f))。随着转速的增加，Ni-ZFO 复合材料的藻类去除率略有上升。值得注意的是，在转速为 300 r/min 的试验组中，当反应进行到 40 min 时，藻类去除率略有下降，这可能是由于随着转速的增加，部分被吸附的藻细胞从材料上脱落，导致藻类去除率下降。因此，为了避免转速过高对除藻率的影响，后续实验选择 200 r/min 进行实验。

2.7 藻胆蛋白含量

藻胆蛋白作为光合捕光蛋白，它是水溶性蛋白，通过半胱氨酸氨基酸发色团共价结合，在藻类细胞光合作用中发挥关键作用。当藻类细胞破裂时，藻胆蛋白就会被释放出来，因此藻胆蛋白的变化可以显示 Ni-ZFO 复合材料对藻类细胞光合系统的破坏程度和藻类细胞的裂解情况^[45]。藻胆蛋白在 620 nm 波长处有一个特征吸收峰^[46]。因此，测量反应过程中的 OD_{620} 值可间接反映 Ni-ZFO 复合材料对海藻细胞的破坏程度，实验重复 3 次，取平均值。

图 8 显示了反应过程中藻胆蛋白的 OD_{620} 值， OD_{620} 始终在 0.0015~0.002 之间波动，且始终低于或等于初始 OD_{620} ，而在反应过程中藻类去除率不断上升，当反应进行到 30 min 时去除率达到 98.44%，同时 OD_{620} 不超过 0.002，因此吸附过程中，不会造成藻细胞破裂。为了进一步验证这一观点，本文对吸附后的藻絮体进行液态扫描电镜观察(图 9)，发现藻细胞只吸附在材料表面并且保持完整，这也表明在吸附过程中藻细胞没有被破坏，不会出现藻毒素进入水体造成二次污染的情况。

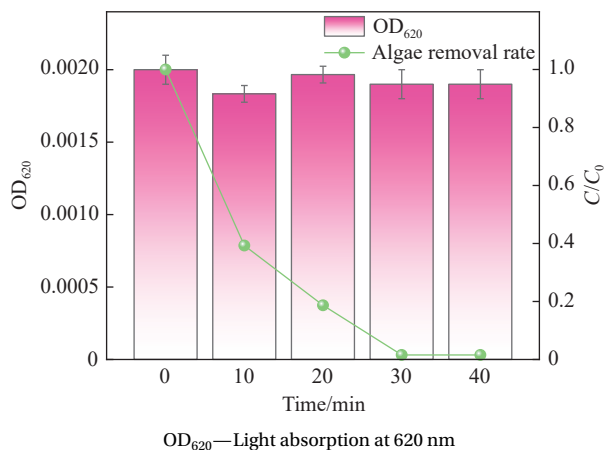


图 8 除藻过程中藻细胞溶液在 620 nm 波长处的值

Fig. 8 Value of algal cell solution at 620 nm during algae removal

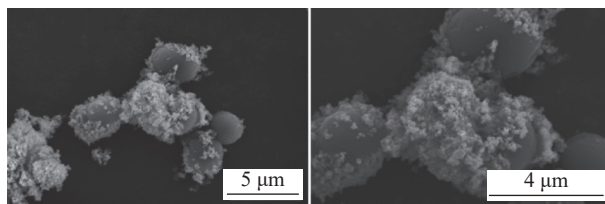


图 9 Ni-ZFO 吸附后藻絮体液态 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of the liquid state of algal flocs after Ni-ZFO adsorption

2.8 阴离子干扰实验及循环实验

研究了一些具有代表性的竞争阴离子 (PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-) 对藻类去除率的影响，以确定 Ni-ZFO 对铜绿微囊藻的吸附选择性(图 10(a))。结果表明，当 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的浓度为 5 mmol/L 时，Ni-ZFO 对藻类细胞的去除率始终保持在 97% 以上，表明 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 对藻类去除率的影响可以忽略。当含有 Cl^- 和 NO_3^- 时，去除率仍保持在 80% 以上。随着阴离子浓度的增加，去除率下降。这是由于无机阴离子占据了 Ni-ZFO 的吸附位点，而材料的

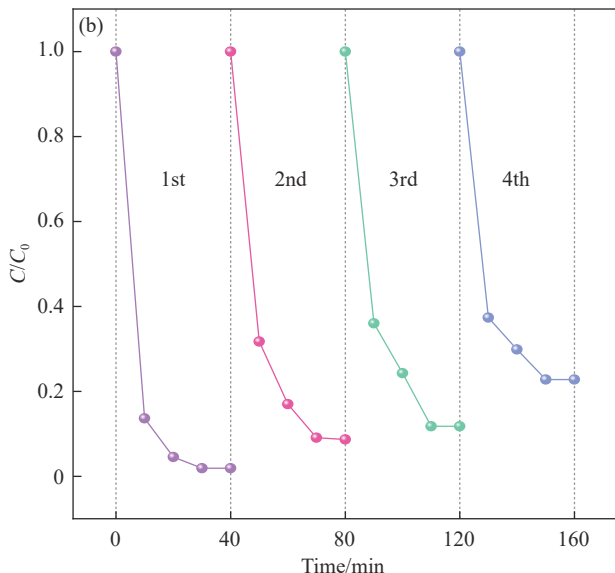
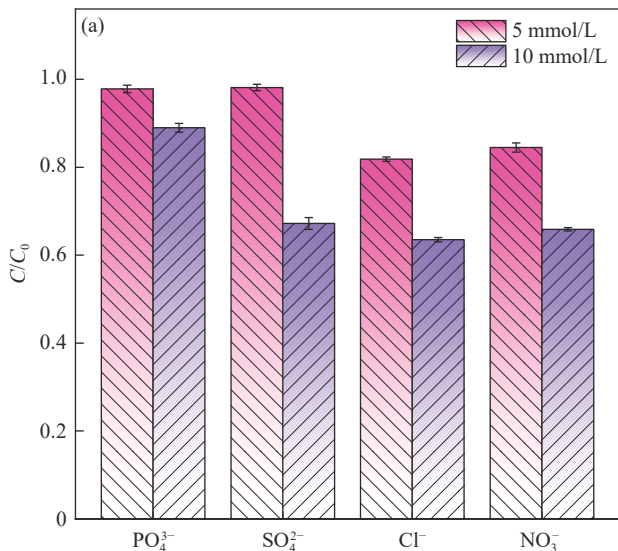


图 10 (a) Ni-ZFO 的阴离子干扰实验; (b) Ni-ZFO 的循环实验

Fig. 10 (a) Anion interference experiment of Ni-ZFO; (b) Cycle experiment of Ni-ZFO

吸附位点有限, 导致部分藻细胞不被材料吸附。然而, 5 mmol/L 和 10 mmol/L 的除藻率都保持在 60% 以上。这表明 Ni-ZFO 对藻类细胞具有良好的选择性, 有望应用于实际废水中。

可重复使用的吸附剂具有更好的使用价值, 因此有必要探究合成的 Ni-ZFO 复合材料的循环再生能力。Ni-ZFO 进行了 4 次吸附除藻实验。用磁铁分离吸附剂, 用去离子水和酒精洗涤, 然后在 200℃ 下热处理再生 2 h, 再用于下一个循环。循环实验的结果如图 10(b) 所示。铜绿微囊藻细胞的去除率分别为 98.11%、91.32%、88.25% 和 77.23%。随着循环次数的增加, 除藻率逐渐下降, 这可能是由于材料回收过程中不可避免的质量损失所致^[47], 回收材料未能彻底清洗, 部分吸附位点被未清洗掉的藻细胞占据, 而复合材料的吸附位点有限。循环使用 4 次后 Ni-ZFO 的除藻率始终保持在 75% 以上。这表明 Ni-ZFO 具有良好的重复使用性。

2.9 除藻机制

为了更好地说明 Ni-ZFO 的除藻机制, 本文使用 Zeta 电位分析仪测量了 Ni-ZFO 复合材料的 Zeta 电位, 如图 11 所示。在不同的 pH 值条件下, 铜绿微囊藻溶液的 Zeta 电位始终为负, 这表明藻细胞表面带负电^[48]。可以看出, Ni-ZFO 复合材料在 pH=8.1 时出现等电点, 这表明在 pH 值小于 8.1 时, Ni-ZFO 复合材料表面带正电, 此时 Ni-ZFO 与带负电的藻细胞会发生静电吸附, 从而形

成藻絮体, 达到除藻效果。随着 pH 值的降低, 除藻率逐渐升高, Ni-ZFO 复合材料的 Zeta 电位也逐渐升高, 这也说明 Ni-ZFO 复合材料上聚集的正电荷逐渐增多, 从而促进了对藻细胞的吸附; 当 pH > 8.1 时, Ni-ZFO 复合材料的表面 Zeta 电位为负, 说明 Ni-ZFO 与带负电荷的藻细胞之间存在排斥作用。藻细胞无法完全吸附在 Ni-ZFO 复合材料上, 导致去除率下降。这与不同 pH 值下 Ni-ZFO 的除藻率一致(图 7(c))。

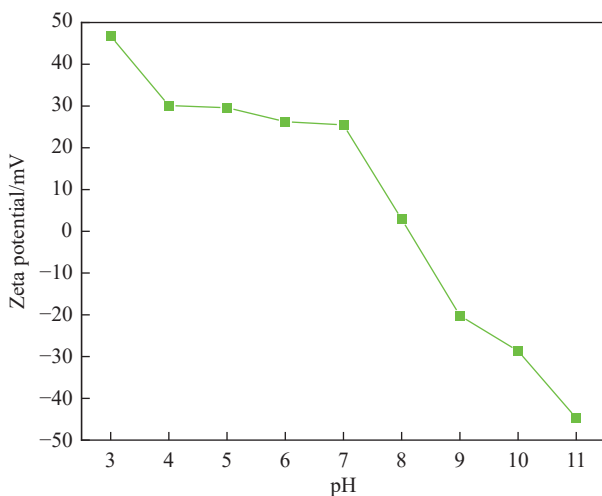


图 11 Ni-ZFO 的 Zeta 电位图

Fig. 11 Zeta potential diagram of Ni-ZFO

3 结论

(1) 采用简单的水热法成功制备了镍掺杂 ZnFe₂O₄ (Ni-ZFO) 复合材料。Ni-ZFO 复合材料能

在 30 min 内有效去除铜绿微囊藻, 去除率最高可达 99.09%。

(2) 在不同浓度的阴离子干扰下, Ni-ZFO 对藻类的去除率始终保持在 60% 以上; 并且阴离子浓度在 5 mmol/L 时, 去除率始终保持在 80% 以上。Ni-ZFO 对铜绿微囊藻的吸附具有较高的选择性。

(3) Ni-ZFO 的饱和磁化强度和比表面积均优于 ZFO, 并且在循环使用 4 次后, 铜绿微囊藻的去除率仍保持在 75% 以上。且藻细胞不会因吸附而破裂, 不会造成二次污染, 这表明 Ni-ZFO 具有可回收性和可循环性。

参考文献:

- [1] YEMA L, LITCHMAN E, DE TEZANOS PINTO P. The role of heterocytes in the physiology and ecology of bloom-forming harmful cyanobacteria[J]. *Harmful Algae*, 2016, 60: 131-138.
- [2] SARAF S R, FRENKEL A, HARKE M J, et al. Effects of microcystis on development of early life stage Japanese medaka (*Oryzias latipes*): Comparative toxicity of natural blooms, cultured microcystis and microcystin-LR[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 194: 18-26.
- [3] CHEN Y, XIE P, WANG Z, et al. UV/persulfate preoxidation to improve coagulation efficiency of microcystis aeruginosa[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 508-515.
- [4] ZHANG W, XIN H, CHEN J, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange on La-In co-doped TiO₂[J]. *Current Nanoscience*, 2014, 10(4): 582-587.
- [5] ZHANG M, WANG Y, WANG Y, et al. Efficient elimination and re-growth inhibition of harmful bloom-forming cyanobacteria using surface-functionalized microbubbles[J]. *Water Research (Oxford)*, 2019, 161: 473-485.
- [6] SUN S, TANG Q, ZHOU L, et al. Exploring the photocatalytic inactivation mechanism of microcystis aeruginosa under visible light using Ag₃PO₄/g-C₃N₄[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(20): 29993-30003.
- [7] BOUAÏCHA N, MILES C, BEACH D, et al. Structural diversity, characterization and toxicology of microcystins[J]. *Toxins*, 2019, 11(12): 714.
- [8] CODD G A. Cyanobacterial toxins: Occurrence, properties and biological significance[J]. *Water Science and Technology*, 1995, 32(4): 149-156.
- [9] GALLARDO RODRÍGUEZ J J, ASTUYA VILLALÓN A, LLANOS RIVERA A, et al. A critical review on control methods for harmful algal blooms[J]. *Reviews in Aquaculture*, 2019, 11(3): 661-684.
- [10] 徐园园, 郑宇, 田啸, 等. 壳聚糖/浮石浮上式复合除藻材料的制备及其除藻性能和除藻机制[J]. *复合材料学报*. 2022, 39(3): 1300-1307.
XU Yuanyuan, ZHENG Yu, TIAN Xiao, et al. Study on the preparation of chitosan-pumice floating composite material for removing algae and its performance and mechanism of removing algae[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1300-1307(in Chinese).
- [11] QU F, DU X, LIU B, et al. Control of ultrafiltration membrane fouling caused by microcystis cells with permanganate preoxidation significance of in situ formed manganese dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 56-65.
- [12] CHANG S C. Effective removal of microcystis aeruginosa and microcystin-LR using nanosilicate platelets[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 49-55.
- [13] OU H, GAO N, DENG Y, et al. Mechanistic studies of microcystic aeruginosa inactivation and degradation by UV-C irradiation and chlorination with poly-synchronous analyses[J]. *Desalination*, 2011, 272(1-3): 107-119.
- [14] FAN G, DU B, ZHOU J, et al. Porous self-floating 3D Ag₂O/g-C₃N₄ hydrogel and photocatalytic inactivation of microcystis aeruginosa under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126509.
- [15] SERRÀ A, PIP P, GÓMEZ E, et al. Efficient magnetic hybrid ZnO-based photocatalysts for visible-light-driven removal of toxic cyanobacteria blooms and cyanotoxins[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118745.
- [16] FAN G, CHEN Z, GU S, et al. Self-floating photocatalytic hydrogel for efficient removal of microcystis aeruginosa and degradation of microcystins-LR[J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131283.
- [17] YANG X, YAO L, WANG Y, et al. Simultaneous removal of algae, microcystins and disinfection byproduct precursors by peroxymonosulfate (PMS)-enhanced Fe(III) coagulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136689.
- [18] KIM B, LEE J, HWANG S. Removal of cyanobacteria and microcystin by natural plant-mineral combinations in eutrophic waters[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 90(2): 216-221.
- [19] HABIBI M K, RAFIAEI S M, ALHAJI A, et al. Synthesis of ZnFe₂O₄ : 1wt%Ce³⁺/carbon fibers composite and investigation of its adsorption characteristic to remove Congo red dye from aqueous solutions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161901.
- [20] SARMA G K, SHARMA R, SAIKIA R, et al. Facile synthesis of chitosan-modified ZnO/ZnFe₂O₄ nanocomposites for effective remediation of groundwater fluoride[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*,

- 2020, 27(24): 30067-30080.
- [21] APPIAH-NTIAMOAH R, BAYE A F, GADISA B T, et al. In-situ prepared ZnO-ZnFe₂O₄ with 1D nanofiber network structure: An effective adsorbent for toxic dye effluent treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 459-467.
- [22] LIN Z, CHEN J. Magnetic Fe₃O₄@MgAl-LDH@La(OH)₃ composites with a hierarchical core-shell structure for phosphate removal from wastewater and inhibition of labile sedimentary phosphorus release[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128551.
- [23] FAN G, LIN X, YOU Y, et al. Magnetically separable ZnFe₂O₄/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ photocatalyst for inactivation of microcystis aeruginosa: Characterization, performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126703.
- [24] JETHAVE G, FEGADE U, ATTARDE S, et al. Exploration of the adsorption capability by doping Pb@ZnFe₂O₄ nanocomposites (NCs) for decontamination of dye from textile wastewater[J]. *Heliyon*, 2019, 5(9): e2412.
- [25] KONICKI W, SIBER D, NARKIEWICZ U. Removal of rhodamine B from aqueous solution by ZnFe₂O₄ nanocomposite with magnetic separation performance[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2017, 19(4): 65-74.
- [26] ZHAO H, CHEN Z, TAO L, et al. In vitro toxicity evaluation of ultra-small MFe₂O₄ (M=Fe, Mn, Co) nanoparticles using A549 cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(84): 68454-68460.
- [27] YALCIN B, OZCELIK S, ICIN K, et al. Structural, optical, magnetic, photocatalytic activity and related biological effects of CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 2021, 32(10): 13068-13080.
- [28] GORGIZADEH M, AZARPIRA N, LOTFI M, et al. Sonodynamic cancer therapy by a nickel ferrite/carbon nanocomposite on melanoma tumor: In vitro and in vivo studies[J]. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2019, 27: 27-33.
- [29] NIGAMA, PAWAR S J. Structural, magnetic, and antimicrobial properties of zinc doped magnesium ferrite for drug delivery applications[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 4058-4064.
- [30] 付晓雨, 毕菲, 李运成, 等. 铁酸锌基复合材料在各领域的研究现状 [J]. *化工技术与开发*, 2022, 51(4): 35-39.
FU Xiaoyu, BI Fei, LI Yuncheng, et al. Current research status of zinc ferrite based composites in various fields[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2022, 51(4): 35-39(in Chinese).
- [31] HU X, GUAN P, YAN X. Hydrothermal synthesis of nanometer microporous zinc ferrite[J]. *China Particuology*, 2004, 2(3): 135-137.
- [32] EL-SALAMONY R A, ABOUTALEB W A, DHMEES A S. Photodegradation of amido black 10b dye under visible light using Ni and Zn ferrite catalysts prepared by a simple modified sol-gel method[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2023, 48(6): 7661-7672.
- [33] GU W, XIE Q, QI C, et al. Phosphate removal using zinc ferrite synthesized through a facile solvothermal technique[J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 723-729.
- [34] SUNDARARAJAN M, SUKUMAR M, DASH C S, et al. A comparative study on NiFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ spinel nanoparticles: Structural, surface chemistry, optical, morphology and magnetic studies[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2022, 644: 414232.
- [35] HASSANZADEH-AFRUZI F, ESMAILZADEH F, HEIDARI G, et al. Arabic gum-grafted-hydrolyzed polyacrylonitrile@ZnFe₂O₄ as a magnetic adsorbent for remediation of levofloxacin antibiotic from aqueous solutions[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(7): 6337-6348.
- [36] CHEN X, DAI Y, LIU T, et al. Magnetic core-shell carbon microspheres (CMSs)@ZnFe₂O₄/Ag₃PO₄ composite with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 409: 198-206.
- [37] ZHU F, LIU Y, YAN M, et al. Construction of hierarchical FeCo₂O₄@MnO₂ core-shell nanostructures on carbon fibers for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 419-427.
- [38] ACHARYA J, RAJ B G S, KO T H, et al. Facile one pot sonochemical synthesis of CoFe₂O₄/MWCNTs hybrids with well-dispersed MWCNTs for asymmetric hybrid supercapacitor applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 3073-3085.
- [39] LI S, ZHANG Y, HAN L, et al. Hierarchical kiwifruit-like ZnO/ZnFe₂O₄ heterostructure for high-sensitive triethylamine gaseous sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 344: 130251.
- [40] WANG H, FU Y, LIU X, et al. Snowball flower-like g-C₃N₄/ZnFe₂O₄ mesoporous hollow microspheres with enhanced triethylamine sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 377: 132796.
- [41] GAO M, LE K, XU D, et al. Controlled sulfidation towards achieving core-shell 1D-NiMoO₄@2D-NiMoS₄ architecture for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804: 27-34.
- [42] ACHARYA J, PANT B, PRASAD OJHA G, et al. Embellishing hierarchical 3D core-shell nanosheet arrays of ZnFe₂O₄@NiMoO₄ onto rGO-Ni foam as a binder-free electrode for

- asymmetric supercapacitors with excellent electrochemical performance[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2022, 610: 863-878.
- [43] SUN L, SHAO R, TANG L, et al. Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2013, 564: 55-62.
- [44] LI H, ZENG Z, ZHANG J, et al. Atomic-scale imaging of dopant sites in a Ni-doped ideal normal spinel ZnFe₂O₄ nanofiber and its correlated magnetism origin[J]. [The Journal of Physical Chemistry C](#), 2022, 126(16): 7326-7336.
- [45] KOVALESKI G, KHOLANY M, DIAS L M S, et al. Extraction and purification of phycobiliproteins from algae and their applications[J]. [Frontiers in Chemistry](#), 2022, 10: 1065355.
- [46] MANIRAFASHA E, NDIKUBWIMANA T, ZENG X, et al. Phycobiliprotein: Potential microalgae derived pharmaceutical and biological reagent[J]. [Biochemical Engineering Journal](#), 2016, 109: 282-296.
- [47] JOO J, YE Y, KIM D, et al. Magnetically recoverable hybrid TiO₂ nanocrystal clusters with enhanced photocatalytic activity[J]. [Materials Letters](#), 2013, 93: 141-144.
- [48] SALAWUDEEN A O, TAWABINI B S, AL-SHAIBANI A M, et al. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted graphene oxide for cadmium removal from water with interaction mechanisms[J]. [Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management](#), 2020, 13: 100288.