

微生物固定化酒糟多孔炭对亚甲基蓝的吸附和降解

闫宇豪¹, 李成涛^{1*}, 马潇涛¹, 卫春会², 汪泽¹

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 四川轻化工大学 四川省酿酒生物技术与应用重点实验室, 四川 宜宾 644000)

摘要: 为提高废弃酒糟资源化利用附加值, 实现对印染废水中亚甲基蓝 (MB) 的高效吸附降解, 采用 *Massibacillus* 菌株和酒糟多孔炭材料 (DGPC) 制备了微生物固定化酒糟多孔炭材料 (M-DGPC)。利用 FTIR、SEM 和 EDS 对 M-DGPC 的结构、形貌和元素组成进行了表征。通过批量实验考察了 pH 和盐度对 M-DGPC 吸附 MB 性能的影响, 比较了在短期实验和长期循环利用中 M-DGPC 对 MB 的吸附和降解的性能。结果表明, 在 pH=6 和盐度为 1% 的环境下, M-DGPC 对水中 MB 的 48 h 去除率分别达到 97.0% 和 98.6%; M-DGPC 在 6 次循环利用后对 MB 的去除率约为 99%, 经过 8 次循环利用后, 对 MB 的去除率约为 93%, 且 MB 降解率约为 50%。

关键词: 微生物固定化; 多孔炭材料; 吸附和降解; 染料废水; 废弃物资源化; 水处理技术

中图分类号: TQ424; X172; X791 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2300-10

Adsorption and degradation of methylene blue by microbial-distillers' grains porous carbon

YAN Yuhao¹, LI Chengtao^{1*}, MA Xiaotao¹, WEI Chunhui², WANG Ze¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Liquor Making Biological Technology and Application of Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science & Engineering, Yibin 644000, Sichuan, China)

Abstract: In order to improve the additional value of waste distiller's resource utilization and achieve the efficient adsorption and degradation of methylene blue (MB) in printing and dyeing wastewater, microbial immobilized porous charcoal (M-DGPC) was prepared from *Bacillus massiliogabonensis* strain and porous charcoal material (DGPC), and characterized by FTIR, EDS and SEM for analyses on its structure, morphology as well as element composition. The effects of pH and salinity on the MB adsorption performance of M-DGPC were investigated by batch experiments, and the adsorption and degradation performance of M-DGPC on MB were compared between short-term experiment and long-term recycling. The results showed that the removal rates of MB in water could reach 97.0% and 98.6% at pH=6 and salinity of 1%. In addition, The MB removal rate of M-DGPC was about 99% after 6 cycles, and about 93% after 8 cycles, with MB degradation rate of about 50%.

Key words: microbial immobilization; porous carbon materials; adsorption and degradation; dye wastewater; waste resource utilization; water treatment technology

在过去几十年, 染料废水的环境污染问题一直备受关注^[1]。亚甲基蓝 (MB) 属于碱性噻嗪染料, 被广泛用于造纸、棉纺、羊毛加工、纺织、皮革制造等行业, 还作为分析化学中的氧化还原指示剂等^[2-3]。

人们如果长间接触 MB, 会诱发高血压、胸痛、发烧、组织坏死、胃肠紊乱和贫血等病症^[4], 严重的可能会造成中枢神经中毒^[5]。

目前, 用于含 MB 染料废水的物理化学处理方

法有很多, 例如: 纳滤膜法^[6]、反渗透法^[7]、混凝法^[8]、离子交换法^[9]、吸附法^[10-11]、氧化法^[12]、电化学法^[13]和光化学法^[14]等。这些方法虽然具有很好的处理效果, 但操作复杂、耗能高、运营成本高, 还可能会产生严重的二次污染^[15-17]。已有文献报道一些微生物, 如细菌^[18-21]、真菌^[22]和藻类^[23]等, 可以降解废水中染料。然而, 生物降解率往往受到细胞生长、细胞分离、底物抑制和对环境因素的敏感性限制^[24-26]。

微生物固定化技术可对游离的微生物有一定的支撑和保护作用^[27], 同时还可提供适当的孔隙结构、营养源等, 从而提高微生物的吸附性能和对环境变化的抵抗力, 使其具有较高的机械性能和生物密度, 以及易于再生利用等优点^[28-30]。碳基材料不仅能提高微生物固定化材料中菌体的环境适应能力和代谢能力, 还能增加其与污染物的接触机会, 增强其降解污染物的效率^[31-32]。酒糟 (DG) 作为酿酒行业的废弃产物, 主要成分为纤维素, 具有纤维强度高、韧性小、比重小的特点, 其表面含有丰富的羟基 (—OH) 等基团, 经过处理后的 DG 可转化为碳基材料, 用作固定化载体材料^[33-36]。

本文拟以 DG 为原材料制备酒糟多孔炭材料 (DGPC), 利用吸附法将可降解 MB 的微生物菌株 *Massibacillus* 固定在 DGPC 上来制备具有吸附和降解双功能的微生物固定化酒糟多孔炭材料 (M-DGPC), 考察不同条件对 M-DGPC 吸附、降解 MB 性能的影响, 同时结合循环利用实验, 探究其循环利用效果。以期利用 DG 废弃物资源化、生物法高效处理染料废水提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸、盐酸、NaOH、MB、丙酮、CaCl₂、NaCl、氯化钾, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 活性炭 (AC), 中国山西河津市华辉杰能源有限公司; DG, 西安白酒厂; *Massibacillus* 菌株, 由浙江某印染废水厂污泥分离筛选获得^[37], 经美吉生物公司鉴定为马氏芽孢杆菌。

OTF-1200X-S 型管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; UV-3000 型紫外-可见分光光度计, 北京美普达仪器有限公司; Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; EDAX Octane Prime 型扫描能谱仪 (EDS), 美国 EDAX 公司; FEI-Q45 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; ASAP2460 型比表面积测定仪, 广州润湖仪器有限公司。

1.2 M-DGPC 的制备

DGPC 制备: DG 经水洗、干燥后, 研磨、粉碎, 过 80 目筛; 将 DG 与浓度为 2 mol/L 磷酸按质量比 1 : 2 在超声 (100 kHz) 条件下浸渍 30 min, 最后在 105 °C 烘箱干燥 12 h; 然后置于管式炉内 (600 °C) 活化 2 h; 将得到的 DGPC 反复用去离子水清洗至 pH 为中性, 置于 60 °C 鼓风干燥箱干燥 12 h 后保存备用。

M-DGPC 制备: 准确称取 1.00 g 已经灭菌 (在超净工作台紫外照射 30 min) 完成的 DGPC 于 250 mL 三角玻璃瓶中, 再向其中加入 10 mL *Massibacillus* 菌悬液 (OD₆₀₀=1.0), 于 37 °C、130 r/min 下培养 24 h, 确保 *Massibacillus* 菌体充分固定在 DGPC 上; 静置、取沉淀用去离子水清洗 3~5 次后, 将其冷冻干燥 (-20 °C), 即制得 M-DGPC, 4 °C 冷藏备用。

用 AC 替换多孔炭材料 DGPC, 其他操作同上, 制备了 *Massibacillus*-AC (M-AC)。

1.3 结构表征

FTIR 测试: 将固体样品 (干基) 与 KBr 混合, 混合物充分研磨, 制成薄片后进行 FTIR 表征, 测试波数为 4000~500 cm⁻¹。EDS 测试: 对固体样品进行元素面扫描, 分析样品的元素组成及各元素的质量比。SEM 测试: 加速电压为 15 kV, 分辨率 1.2 nm, 扫描模式为高真空模式, 在放大 500 倍条件下观测样品的形貌变化。比表面积测试: 样品在 300 °C 下加热 2 h 后, 称取 0.5 g 置于比表面积测定仪中进行测定。

1.4 M-DGPC 吸附 MB 的影响因素考察

无机盐培养基 (MSM) 的制备: 称取 1.00 g 的 (NH₄)₂SO₄、0.40 g 的 K₂HPO₄·H₂O、0.40 g 的 KH₂PO₄、0.01 g 的 CaCl₂ 和 0.40 g 的 MgSO₄·7H₂O 加入到 1 L 容量瓶中, 再加入去离子水至 1 L 刻度线附近, 用浓度为 0.1 mol/L KOH 水溶液调至 pH=7.0~7.2, 用去离子水定容至 1 L。

1.4.1 pH 的影响实验

将 MB 添加到 MSM 液体培养基中配成质量浓度 100 mg/L, 用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 将 pH 分别调至 2、4、6、8、10, M-DGPC 投加量为 4 g/L (以 MSM 液体培养基体积为基准, 下同), 盐度 (即 NaCl 质量占 MSM 质量的百分数, 下同) 为 3%, 于 37 °C、130 r/min 条件下分别培养 12、24、36、48 h 后, 用紫外-可见分光光度计测定溶液在 664 nm 下的吸光度, 考察 pH 对 M-DGPC 吸附 MB 的影响。

1.4.2 盐度的影响实验

将 MB 染料添加到 MSM 液体培养基中配成质量浓度为 100 mg/L, 用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 调至 pH=6, M-DGPC 投加量为 4 g/L, 盐度分别设

为 1%、2%、3%、4%、5%，于 37 °C、130 r/min 条件下分别培养 12、24、36、48 h 后，用紫外-可见分光光度计测定溶液在 664 nm 下的吸光度，考察盐度对 M-DGPC 吸附 MB 的影响。

根据 MB 质量浓度 (x)-吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=5.5728x-0.0186$ ($R^2=0.99834$)，得到吸附后溶液中 MB 的质量浓度，然后采用公式 (1) 和 (2) 计算平衡吸附量 (q_e , mg/g) 和去除率 (η , %)。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta / \% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： q_e 为平衡吸附量，mg/g； η 为吸附率，%； ρ_0 为 MB 初始质量浓度，mg/L； ρ_e 为吸附平衡后 MB 的质量浓度，mg/L； V 为染料溶液的体积，L； m 为吸附材料的质量，g。

1.5 M-DGPC 对 MB 的吸附和降解实验

1.5.1 M-DGPC 对 MB 的短期吸附和降解实验

将 5 份相同质量的 M-DGPC (40 mg) 分别置于 pH=7、MB 初始质量浓度为 100 mg/L 的 10 mL MSM 培养液中，于 37 °C、130 r/min 振荡培养，分别在 0、12、24、36、48 h 时取出，在 4800 r/min 下离心 10 min，分离固相和液相，并分别测定固相和液相中 MB 的吸光度，计算其质量浓度。共设置 5 个处理组：(a) 单一 DGPC；(b) 单一 AC；(c) 游离菌 *Massibacillus* (M)；(d) M-DGPC；(e) M-AC。每组设置 3 个平行实验，取其平均值为最终值，标准差为偏差作误差棒。

1.5.2 M-DGPC 对 MB 的长期循环吸附和降解实验

仅考察水中 MB 吸附率并非污染治理的最终目的，水中被吸附的 MB 包含载体材料吸附部分和微生物降解部分，在固相中很有可能存在 MB 残留，所以还需进行长期循环利用实验，一方面，可以探究经过长期循环利用后体系中 MB 的残留量是否会引发二次污染；另一方面，也能探究不同微生物固定化材料的重复利用性能。

长期循环吸附和降解实验共设置 8 次循环实验，每次循环的降解时长为 2 d，每组设置 3 个平行实验。

第 1 次：在离心管中放置 40 mg M-DGPC，将其置于 pH=7、MB 初始质量浓度为 100 mg/L 的 10 mL MSM 培养液中，于 37 °C、130 r/min 振荡培养；分别在 0 和 2 d 时各取出 1 组，用紫外-可见分光光度计测定溶液在 664 nm 下的吸光度并计算样品中液相和固相中 MB 质量浓度，余下所有组进行后续吸附和降解实验。

第 2 次：第 1 次实验结束后，将剩下所有组的样

品取出，通过低速离心进行固液分离，弃去上层液体，将所得固体重新加入 MB 初始质量浓度为 100 mg/L 的 10 mL MSM 培养液中。模拟序批实验中的进出水，开始 M-DGPC 的第 2 次吸附和降解实验，分别在 0 和 2 d 时各取出 1 组，按上述方法测定溶液的吸光度并计算样品中液相和固相残留中的 MB 质量浓度，余下的样品继续进行后续循环实验。以此类推，共进行 8 次循环吸附和降解实验。

1.5.3 MB 质量浓度的测定及降解率计算

在微生物存在下，体系中 MB 的归趋主要有：降解部分；MB 完全被降解，且消失在体系中；出水部分，在 MB 吸附和降解实验中没有被真正降解的部分；残留部分，存在于载体材料和菌体内部，表示 MB 已从水中被吸附，但未在体系中消失，仍存在于微生物固定化材料内部。通过测定固相中 MB 的质量浓度可得材料对 MB 的吸附率；通过测定液相中 MB 的质量浓度可得到 MB 的去除率 [按公式 (2) 计算]，降解率=去除率-吸附率。

将样品置于离心管中，于 4800 r/min 下离心 10 min，分离出固相和液相两相。用丙酮解吸固相中以及菌体残留的 MB，用紫外-可见分光光度计测定萃取液在 664 nm 下的吸光度，通过 1.4 节中的拟合方程计算 MB 的质量浓度；液相中 MB 的质量浓度计算同 1.4 节方法。通过固相和液相中 MB 的质量浓度数据，根据公式 (3) 计算 MB 的降解率 (D , %)。

$$D / \% = \frac{\rho_0 - \rho_{ne}}{\rho_0} \times 100 \quad (3)$$

式中： D 为降解率，%； ρ_0 为 MB 初始质量浓度，mg/L； ρ_{ne} 为第 n 次后液相和固相中的 MB 质量浓度之和，mg/L。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 DGPC 的结构分析

图 1 为 AC、DGPC 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线；表 1 是它们的孔参数数据。

从图 1 可以看出，AC 属于 II 型等温线 (图 1a)，表明其表面均匀地分布着无孔或大孔结构，为典型的 Langmuir 等温线，由于气体进入微孔的体积有限，导致其吸附量很快趋于饱和，然而，当 p/p_0 较小时，其气体吸附量反而增大，这主要是因为狭窄的微孔增强了材料与气体之间的相互作用，导致相对压力较低微孔被吸附气体填充；当 $p/p_0 > 0.99$ 时，压力已经促使吸附量达到饱和，吸附质会发生凝聚，于是曲线开始出现上扬。DGPC 属于 I 型等温线 (图 1a)，表明其具有相对较小的外表面微孔，这也可以从其孔径分布曲线 (图 1c) 得到印证。

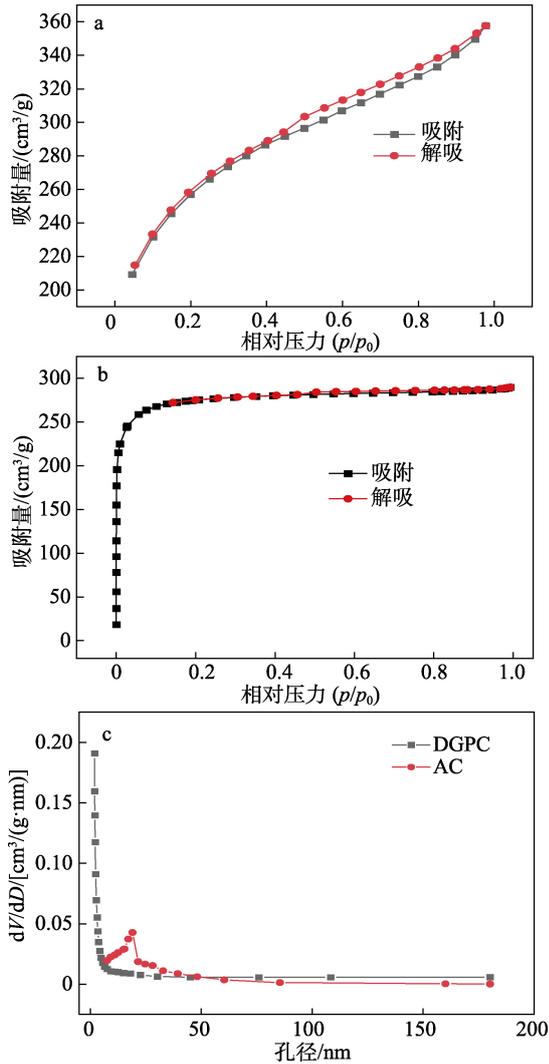


图 1 AC (a) 和 DGPC (b) 的 N₂ 吸附-脱附曲线及其孔径分布曲线 (c)

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption curves of DGPC (a) and AC (b) as well as their pore size distribution curves (c)

从图 1c 和表 1 结合看, 对比之下, DGPC 的比表面积(877.45 m²/g)大于 AC 的比表面积(832.21 m²/g), 表明 DGPC 具有更高的吸附能力。

表 1 AC 和 DGPC 的孔参数

Table 1 Pore parameters of AC and DGPC

样品	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
AC	832.21	0.45	14.14
DGPC	877.45	0.37	2.04

2.1.2 M-DGPC 的结构表征

图 2 为 DG、DGPC 的 FTIR 谱图。可以看出, DG 在 2925 cm⁻¹ 处峰主要归因于甲基和亚甲基中 C—H 键的伸缩振动; 1738 cm⁻¹ 处峰是酮、醛、羧酸或酯中 C=O 键的伸缩振动; 1376 cm⁻¹ 处峰为烷基上 C—H 键的伸缩振动。而这些峰在 DGPC 上消失, 说明高温炭化过程中, DG 的大部分有机物被去除。在 DGPC 在 3697 cm⁻¹ 处出现了新峰, 对应于—OH 的

伸缩振动, 因为在处理过程中 DG 上的氢键断裂, 使—OH 暴露, 可增加其化学吸附能力^[38-39]。

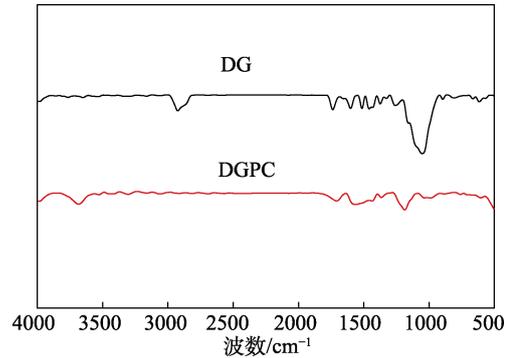


图 2 DG 和 DGPC 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of DG and DGPC

图 3 为 M-DGPC 和 M-DGPC 吸附 MB 后的 EDS 局部面扫描能谱图; 表 2 为各元素质量分数数据。

从图 3 可以看出, M-DGPC 吸附 MB 前后材料的元素组成没变, 但元素质量分数发生了变化。由表 2 可知, 吸附 MB 前, M-DGPC 中 C 元素质量分数为 55.67%, O 元素质量分数为 14.71%, P 元素质量分数为 26.03%; 吸附 MB 后, M-DGPC 中 C 元素质量分数升为 83.56%, O 元素质量分数降为 10.67%, P 元素质量分数降为 1.56%, 而其他元素质量分数有略微变化。这可能是因为, MB 被 M-DGPC 吸附后, 大部分被 *Massibacillus* 降解为有机物或其他营养源, 而只有极少部分留在 M-DGPC 内部。

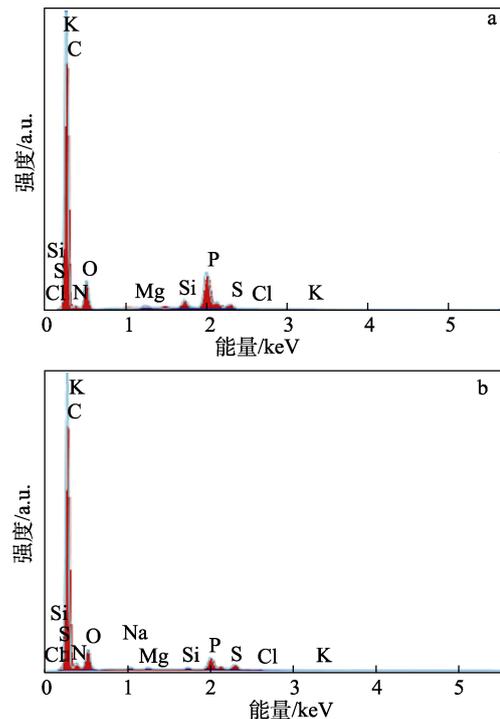


图 3 M-DGPC 吸附 MB 前 (a)、后 (b) 的 EDS 谱图
Fig. 3 EDS spectra of M-DGPC before (a) and after (b) MB adsorption

表 2 M-DGPC 吸附 MB 前后各元素的质量分数

Table 2 Mass fraction of each element before and after adsorption of by M-DGPC

M-DGPC	元素质量分数/%					
	C	N	O	Si	P	其他
吸附 MB 前	55.67	3.50	14.71	0.07	26.03	0.02
吸附 MB 后	83.56	3.60	10.67	0.30	1.56	0.31

图 4 为 M-DGPC 吸附 MB 前后的 SEM 图。

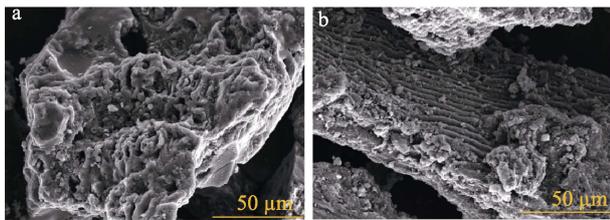


图 4 M-DGPC 吸附 MB 前 (a)、后 (b) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of M-DGPC before (a) and after (b) adsorption of MB

从图 4 可以看出, M-DGPC 的表面比较粗糙, 分布着许多不规则的孔隙结构, 有大量菌体不均匀地附着在 DGPC 表面和孔隙内; 吸附 MB 后的 M-DGPC 孔隙明显减少, 孔隙及表面观察到极少的 MB, 这说明 MB 在 M-DGPC 中被微生物降解, 还有一部分 MB 会黏附在材料表面, 这可能是细胞与载体之间的物理作用以及细菌胞外分泌物的作用增加了它们之间的黏合力^[40-41]。

2.2 M-DGPC 吸附 MB 的影响因素分析

2.2.1 pH 的影响

pH 对 M-DGPC 去除水中 MB 的影响如图 5 所示。可以看出, 随着 pH 的升高, MB 去除率先升高后降低。在 pH 为 6 条件下去除率最高, 当处理时间为 48 h 时去除率达 97.0%, 而在酸性和碱性条件下 M-DGPC 去除率保持在 72.1% 以上。这说明 M-DGPC 具有良好的酸碱耐受性, 这可能归因于附着在 DGPC 上的微生物不断增殖代谢, 在其表面形成了较密的生物膜, 减少了外界环境对微生物的影响, 致使体系内部的酸碱度保持稳定^[42]。

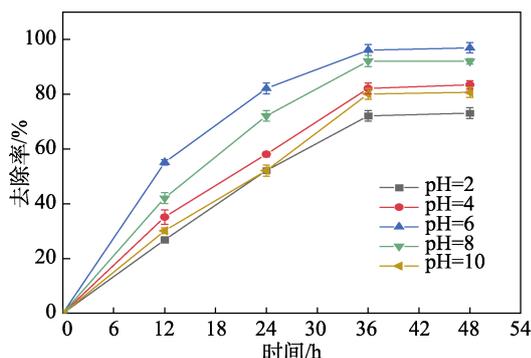


图 5 pH 对 MB 去除率的影响
Fig. 5 Effect of pH on removal rate of MB

2.2.2 盐度的影响

盐度对 M-DGPC 去除水中 MB 的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 固定其他条件, 随着盐度的升高, MB 去除率大致呈降低趋势, 但降幅不大。处理 48 h 时, 当溶液盐度为 1%, 去除率保持在 98.6%, 当盐度为 5%, 去除率仍保持在 84.0% 以上。这可能是由于, 低盐度环境有利于微生物的生长, 而高盐度则会改变微生物细胞的渗透压, 影响微生物的代谢活性和对污染物的降解能力^[43]。

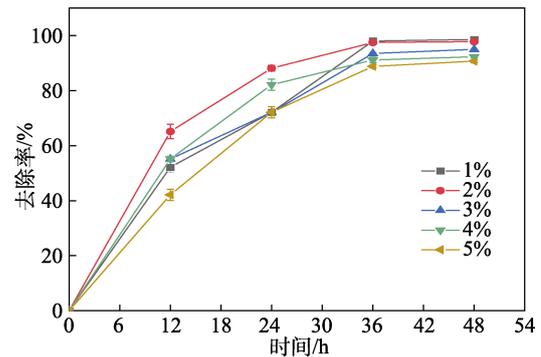


图 6 盐度对 MB 去除率的影响
Fig. 6 Effect of salinity on removal rate of MB

2.3 M-DGPC 对 MB 的吸附和降解分析

2.3.1 短期吸附和降解分析

图 7 为各体系对 MB 短期吸附和降解实验结果对比。

从图 7 可以看出, M-DGPC、DGPC 处理组经过 12 h 以上的处理后, 液相 (图 7a) 中 MB 质量浓度远小于固相 (图 7b) 中 MB 的质量浓度, M-DGPC、M 和 M-AC 处理后液相中的 MB 质量浓度随着处理时间的延长而减少, 这也说明了 *Massibacillus* 对 MB 起到了降解作用。

从图 7a 可以看出, 在液相中, 5 个处理组处理 48 h 后剩余 MB 质量浓度高低顺序为: M 组 (35.44 mg/L) > M-AC 组 (28.95 mg/L) > AC 组 (20.43 mg/L) > DGPC 组 (1.16 mg/L) > M-DGPC 组 (0.34 mg/L), 且各处理组的液相 MB 质量浓度随着时间的延长, 其变化速率也是不同的, 在前 12 h, 液相中 MB 的去除速率高低顺序为: DGPC 组 > M-DGPC 组 > AC 组 > M-AC 组 > M 组, 这可能是炭载体的吸附性能差异导致的, 因为吸附过程比较快, 液相中的 MB 通过传质作用能很快从液相转移到 DGPC 表面, 而 M-DGPC 表面一些孔隙被微生物所占据, 所以去除速率低于 DGPC, *Massibacillus* 对 MB 的去除过程是缓慢的。随着时间的继续延长, AC 组和 M-AC 组液相中的 MB 质量浓度几乎保持不变, 但在 36~48 h 间, M-AC 中 MB 的质量浓度反而增加, 这可能是由于 *Massibacillus* 在体系中分

泌的胞外聚合物 (EPS) 增加了 MB 在水中的溶解度所致^[44]; 而 M-DGPC 组中液相 MB 的质量浓度与 DGPC 组相比降低了, 这是因为, 吸附于 M-DGPC 表面的 MB 随着时间的延长部分被 *Massibacillus* 降解了。

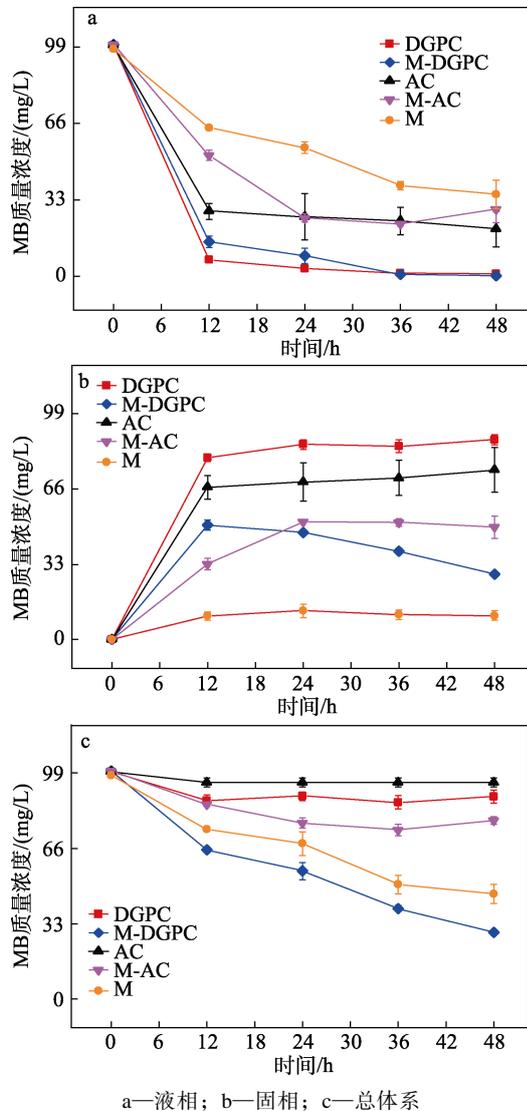


图 7 5 种吸附降解 MB 体系中 MB 的质量浓度
Fig. 7 Mass concentrations of MB in five systems

从图 7b 可以看出, 5 个处理组在 48 h 后 MB 剩余质量浓度高低顺序为: DGPC 组 (87.55 mg/L) > AC 组 (74.34 mg/L) > M-AC 组 (49.28 mg/L) > M-DGPC 组 (28.79 mg/L) > M 组 (10.52 mg/L)。添加了 *Massibacillus* 的处理组固相中 MB 质量浓度随着时间的延长先升高后降低, 而未添加 *Massibacillus* 的处理组 (DGPC 组和 AC 组), 固相 MB 质量浓度随着时间的延长先升高后稳定。

从图 7c 可以看出, 5 个处理组在 48 h 后剩余 MB 质量浓度高低顺序为: AC 组 (94.77 mg/L) > DGPC 组 (88.71 mg/L) > M-AC 组 (78.23 mg/L) > M 组 (45.96

mg/L) > M-DGPC 组 (29.13 mg/L)。

图 8~10 为 M-DGPC 组、M-AC 组和 M 组中降解部分、出水部分以及残留部分中 MB 质量百分比 (简称占比, 即 MB 在每部分中的质量占三部分中总质量的百分比) 变化。

从图 8 可以看出, 随着处理时间的增加, M-DGPC 组中, 降解部分 MB 占比由 0 增加到 71%, 表明以 *Massibacillus* 的降解作用为主; 出水部分 MB 占比几乎为 0, 说明去除率接近 100%, 但仍有 29% 的 MB 残留在 M-DGPC 内部。

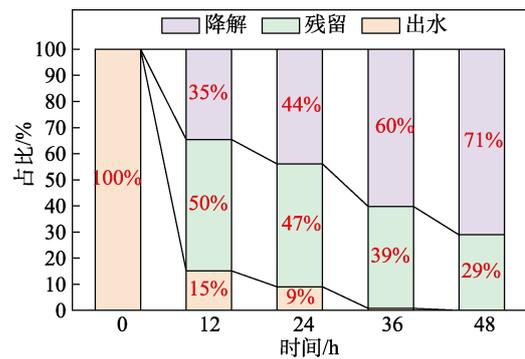


图 8 M-DGPC 组 MB 归趋的占比变化
Fig. 8 Proportion change of MB reductive tendency in M-DGPC group system

从图 9 可以看出, 随着处理时间的增加, M-AC 组中, 降解部分 MB 占比先增加至 26% 后降低至 22%, 随着时间的增加, 降解速率放缓, 这可能是由于 *Massibacillus* 的活性被抑制, 降低了降解效率; 而 48 h 后出水部分 MB 占比为 29%, 说明其去除率为 71%, 仍有 49% 残留在 M-AC 内部。

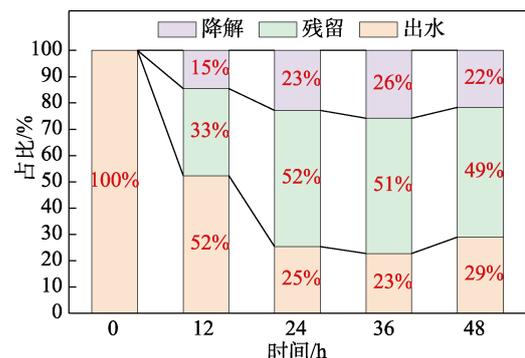


图 9 M-AC 组 MB 归趋的占比变化
Fig. 9 Proportion change of MB reductive tendency in *Massibacillus*-AC group system

从图 10 可以看出, 随着处理时间的增加, M 组降解部分 MB 占比由 0 增加至 53%, 且随着时间的增加, 降解速率加快; 而出水中 MB 占比为 36%, 说明其去除率为 64%, 仍有 11% 残留在 *Massibacillus* 内部, 这是由于菌体细胞壁的黏附作用。

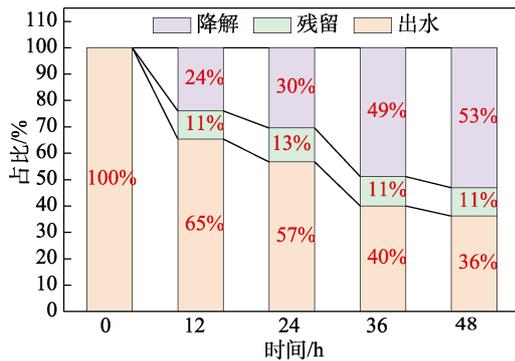


图 10 M 组 MB 归趋的占比变化

Fig. 10 Proportion change of MB reductive tendency in *Massibacillus* group system

综合图 8~10, 比较不同处理组中 MB 占比变化可知, 各部分 MB 占比高低排序为: 降解部分, M-DGPC 组>M 组>M-AC 组; 出水部分, M 组>M-AC 组>M-DGPC 组; 残留部分, M-AC 组>M-DGPC 组>M 组。只有降解部分的 MB 实现了真正的降解。由此可知, 相比 M 组和 M-AC 组, M-DGPC 组的降解效果最佳。

2.3.2 长期循环利用性能分析

图 11 是长期循环利用实验液相中 MB 质量浓度变化情况。

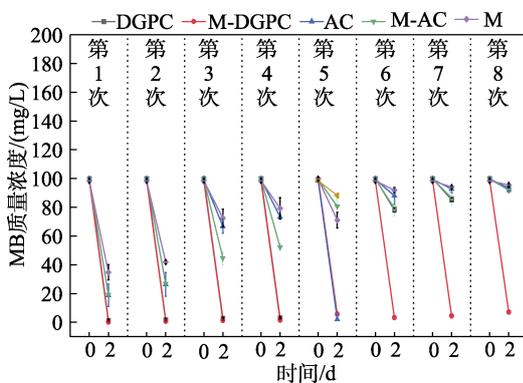


图 11 长期循环利用实验液相中 MB 质量浓度的变化

Fig. 11 Variation of MB mass concentration in the liquid phase of long-term recycling experiments

从图 11 可以看出, 随着循环利用次数的增加, M-DGPC 组液相中 MB 质量浓度最低, 在 6 次循环后 MB 质量浓度为 1.44 mg/L, M-DGPC 液相中 MB 的去除率约 99%。在 8 次循环后 MB 质量浓度为 7.06 mg/L, M-DGPC 液相中 MB 的去除率约 93%。而在前 4 次循环中, DGPC 组液相中 MB 质量浓度都很低, 在第 5 次循环液相中为 5.63 mg/L, 然而在第 6 次循环后, 其升高至 78.05 mg/L, 之后随着循环次数增多而继续升高。这可能是由于 DGPC 的最大吸附容量制约了 DGPC 的吸附作用。AC 组和 M 组在两次循环后, 液相中的 MB 质量浓度就不断升高, 对比 DGPC 可知, AC 的重复利用和可再生性

能要低于 DGPC, 而游离菌 *Massibacillus* 的可再生性能更差。

图 12 是长期循环利用实验固相中 MB 质量浓度变化。

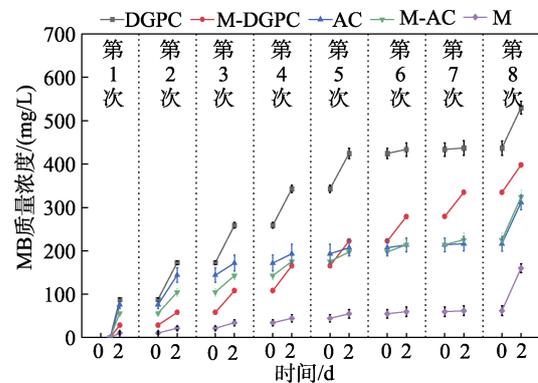


图 12 长期循环利用实验固相中 MB 质量浓度的变化

Fig. 12 Variation of MB mass concentration in the solid phase of long-term recycling experiments

从图 12 可以看出, 各处理组固相中 MB 质量浓度随着循环次数的增加呈现不同程度增加的趋势, 经过 8 次循环后, 固相 MB 质量浓度高低顺序为: DGPC 组>M-DGPC 组>M-AC 组>AC 组>M 组。第 5 次循环后, DGPC 组固相中 MB 质量浓度为 426.04 mg/L, 已经超过了 DGPC 最大吸附容量 (407.07 mg/g), 所以在图 11 中, 从第 6 次循环开始, DGPC 组吸附能力下降, 导致 DGPC 组液相中的 MB 质量浓度升高。

图 13 是长期循环利用实验总体系中 MB 质量浓度变化情况。

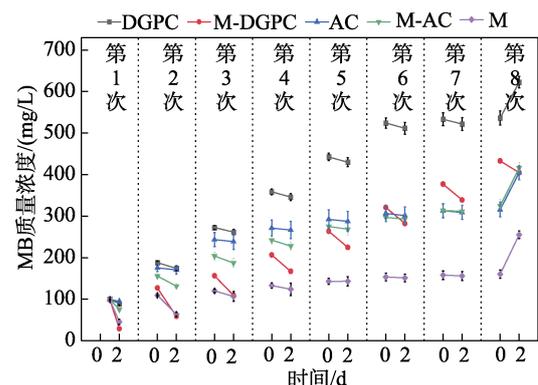


图 13 长期循环利用实验总体系中 MB 质量浓度的变化

Fig. 13 Variation of MB mass concentration in the total system of long-term recycling experiments

从图 13 可以看出, 随着循环次数的增加, 各处理组总体系中 MB 质量浓度不断升高, 这是因为, 经过每次循环实验的吸附降解后, 体系中会重新加入相同质量浓度、相同体积的 MB 溶液, 由于载体材料和细菌菌体的吸附作用, 残余的 MB 会得到累积同时进入下一循环实验中, 故各体系中的 MB 质量

浓度不断升高。相较 M-DGPC 组, DGPC 组总体系中的 MB 质量浓度更高, 这可能是由于 *Massibacillus* 对 MB 的降解作用, 会在载体表面形成生物膜, 自由态和吸附态的污染物都很快被降解^[45], 空余吸附位点再次吸附 MB, 产生“吸附再生”效果^[46]。经过 8 次循环后, DGPC 组 MB 总质量浓度为 622.80 mg/L, 降解率约 22%, M-DGPC 组 MB 总质量浓度为 400.10 mg/L, 降解率约 50%。

因此, 制备优良的微生物固定化材料, 不仅可以提高菌种的降解效果, 同时还会增大载体材料的吸附潜能。对比固定化材料处理组 M-DGPC 组与 M-AC 组可知, M-DGPC 组的吸附降解性能以及可再生性能更优, 这表明, 固定化载体材料的性能也是制约固定化材料中固定菌降解性能的决定性指标, 故在制备微生物固定化材料之前, 应该选择具有更加理想(如高孔隙率、高比表面积以及高吸附容量)的吸附材料作为固定化载体。

2.3.3 吸附效果对比分析

表 3 为本文制备吸附材料和目前已报道的同类研究结果的数据对比。

表 3 不同吸附剂对 MB 废水的去除率

Table 3 Removal rate of MB wastewater by different adsorbents

吸附剂	MB 去除率/%	参考文献
聚甲基丙烯酸甲酯/氧化石墨烯-Fe ₃ O ₄	92	[47]
海藻酸钠改性磁性炭	81	[48]
高结晶度 Cu-BTC 复合琼脂糖多孔泡沫	95	[49]
磁性活性炭	96	[50]
NaOH 改性丝瓜皮	90	[51]
白蜡树种子	95	[52]
三维磁性细菌纤维素纳米纤维/氧化石墨烯聚合物气凝胶	93	[53]
β 辐射改性孔雀石绿吸附二氧化硅/稻壳 MCM-41 复合材料	97	[54]
M-DGPC	99	本文

从表 3 可以看出, 对比 8 种不同的吸附材料对 MB 的去除率, M-DGPC 具有明显的优势。例如: MASHKOOR 等^[51]利用 Ash samara 种子作为原始形式的生物吸附剂用于净化 MB 废水, 该吸附剂无需加工、活化, 在 pH=7 时对 MB 的去除率达 90%, 是一种高效且低成本的生物吸附剂。M-DGPC 在同条件下对 MB 的去除率更高, 达 99%。RAJABI 等^[47]制备的海藻酸钠改性磁性炭 (Fe₃O₄@SBC-SA) 在 MB 质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 去除率为 81%, 但在循环 4 次后, MB 的去除效果明显下降。柳富杰等^[48]将高结晶度 Cu-BTC 与琼脂糖 (AG) 复

合得到多孔泡沫 (Cu-BTC@AG), 其对 MB 的最大去除率为 95%, 并且在 MB 质量浓度为 40 mg/L 条件下, 经过 6 次循环实验, 去除率几乎没有下降, 具有良好的再生性能。M-DGPC 在 MB 为 100 mg/L 条件下经过 8 次循环使用, 对 MB 的去除率仍能达到约 93%, 表明 M-DGPC 具有更良好的再生性能。

3 结论

本文制备了 M-DGPC, 并用于对 MB 的吸附和降解, 结论如下:

(1) pH 和盐度等因素对 M-DGPC 吸附 MB 效果有影响, 在 pH 为 6 时 48 h 最大去除率达到 97.0%, 而在酸性和碱性条件下 M-DGPC 对 MB 的去除率保持在 72.1% 以上; 当溶液盐度为 1% 时, 48 h 去除率保持在 98.6%, 当盐度为 5% 时, 去除率仍能保持在 84.0% 以上, 说明 M-DGPC 具有很好的耐酸碱性以及耐盐性。

(2) 短期实验与 8 次循环利用实验表明, M-DGPC 与其他处理组相比, 具有对 MB 最优的吸附降解效果和可再生性能。M-DGPC 在 6 次循环利用中对 MB 的去除率约 99%, 经过 8 次循环后, 对水中 MB 去除率约 93%。相比于非固定化的 DGPC, M-DGPC 对 MB 的降解率有所提升, 降低了残留 MB 的二次污染问题。

本文研究结果对于 DG 废弃物资源化利用、生物法高效处理染料废水具有一定的参考价值。

参考文献:

- ZENG H J (曾红杰), YU J (余静), WANG Y Y (王盈盈). The performance and mechanism of adsorption azo dye neural red from aqueous solution using magnetic adsorbent MZFS[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2019, 39(9): 3814-3823.
- HAMMED K, DEWAYANTO N, DU D, et al. Novel modified ZSM-5 as an efficient adsorbent for methylene blue removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(3): 2607-2616.
- KADIROVA Z C, KATSUMATA K I, ISOBE T, et al. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(1): 72-79.
- SU L (苏龙), ZHANG H B (张海波), CHENG H Y (程红艳), et al. Study on adsorption properties of biochar derived from spent *Auricularia auricula* substrate for cationic dyes[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2021, 41(2): 693-703.
- OYELUDE E O, TAKYI F A. Removal of methylene blue from aqueous solution using alkali-modified malted sorghum mash[J]. Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences, 2014, 36(2): 161-169.
- DASS A, HAMDIOUI O. Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 348(1/2): 360-368.
- GREENLEE L F, LAWLER D F, FREEMAN B D, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges[J]. Water Research, 2009, 43(9): 2317-2348.
- GADEKAR M R, AHAMMED M M. Coagulation/flocculation process for dye removal using water treatment residuals: Modelling

- through artificial neural networks[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(55): 1-9.
- [9] NASAR A, SHAKOOR S. Applications of adsorption and ion exchange chromatography in waste water treatment[M]. Millersville: Materials Research Forum LLC, 2017.
- [10] YOU S H (游少鸿), YANG Q (杨畦), ZHENG J L (郑君里), *et al.* Efficient and selective adsorption of cationic dyes by maleic anhydride modified passion fruit peel[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2021, 52(8): 8024-8030
- [11] DUAN A Y (段安阳), LI Z Q (李柱泉), SU Y F (苏扬帆), *et al.* Modification of cellulose nanofiber membrane and its adsorption properties for dyes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2002-2008.
- [12] WANG S B. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(3): 714-720.
- [13] GERCEL Ö. Removal of textile dye from aqueous solution by electrochemical method[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(4): 711-717.
- [14] GUPTA V K, JAIN R, MITTAL A, *et al.* Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(2): 464-469.
- [15] AL-SAKKARI E G, ABDELDAYEM O M, GENINA E E, *et al.* New alginate-based interpenetrating polymer networks for water treatment: A response surface methodology-based optimization study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 772-785.
- [16] HADDAD M, REGTI A, LAAMDRI M R, *et al.* Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2): 533-540.
- [17] GUERRERO-CORONILLA I, MORALES-BARRERA L, CRISTIANI-URBINA E. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152: 99-108.
- [18] SHEN L, JIN Z H, WANG D, *et al.* Enhance wastewater biological treatment through the bacteria induced graphene oxide hydrogel[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 201-210.
- [19] VIKRANT K, GIRI B S, RAZA N, *et al.* Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 253: 355-367.
- [20] UPENDAR G, DUTTA S, BHATTACHARYA P, *et al.* Bioremediation of methylene blue dye using *Bacillus subtilis* MTCC 441[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(7/8): 1572-1583.
- [21] LI L (李莉), DAI Q (代勤), ZHANG S (张赛), *et al.* Degradation efficiency and mechanism of sulfur-containing azo dye wastewater by microbial fuel cell under different pH conditions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2021, 15(1): 115-125.
- [22] AKAR T, UZUN C, ÇELİK S, *et al.* Biosorption of Basic Blue 7 by fungal cells immobilized on the green-type biomatrix of *Phragmites australis* spongy tissue[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2018, 20(2): 145-152.
- [23] WU Y W, GUO H P, ZHANG J C, *et al.* Multiple applications of enzymes induced by algal biomasses from a new bacillus isolate to saccharify algae and degrade chemical dyes[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2019, 9(10): 2517-2526.
- [24] CHEN Y, YU B, LIN J J, *et al.* Simultaneous adsorption and biodegradation (SAB) of diesel oil using immobilized *Acinetobacter venetianus* on porous material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 463-470.
- [25] LIN C, GAN L, CHEN Z L, *et al.* Biodegradation of naphthalene using a functional biomaterial based on immobilized *Bacillus fusiformis* (BFN)[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, 90: 1-7.
- [26] ZHUANG H F, HAN H J, XU P, *et al.* Biodegradation of quinoline by *Streptomyces* sp. N01 immobilized on bamboo carbon supported Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 99: 44-47.
- [27] PARTOVINIA A, NAEIMPOO F. Phenanthrene biodegradation by immobilized microbial consortium in polyvinyl alcohol cryogel beads[J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2013, 85: 337-344.
- [28] JIN X, TIAN W J, LIU Q, *et al.* Biodegradation of the benzo[a]pyrene contaminated sediment of the Jiaozhou Bay wetland using *Pseudomonas* sp. immobilization[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 117(1/2): 283-290.
- [29] LIU L, ZHAI J F, ZHU C Z, *et al.* one-pot synthesis of 3-dimensional reduced graphene oxide-based hydrogel as support for microbe immobilization and BOD biosensor preparation[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 63: 483-489.
- [30] HOU L G, LI J, CHEN G H, *et al.* Application of microorganism immobilization technology in wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(1): 1-5.
- [31] PENG D H, QIAO S Y, LUO Y, *et al.* Performance of microbial induced carbonate precipitation for immobilizing Cd in water and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123116.
- [32] LU J (陆建), LI Y Y (李耀悦), ZHOU Y B (周彦波). Adsorption properties of modified straw materials for dye and heavy metals removal in high-salt wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2019, 39(10): 3395-3401.
- [33] SANTANA M V B, GONALVES P B, SILVEIRA R A M. Nonlinear oscillations and dynamic stability of an elastoplastic pyramidal truss[J]. *Nonlinear Dynamics*, 2019, 98: 3-5.
- [34] LYU Q, ZHANG Y X Y, LI Z H, *et al.* Quasi-static-dynamic transformation numerical analysis of rock landslide based on the second-order work criterion[J]. *Yantu Lixue/Rock and Soil Mechanics*, 2018, 39(3): 1091-1099.
- [35] HORLAIT D, GOSSET D, JANKOWIAK A, *et al.* Experimental determination of intragranular helium diffusion rates in boron carbide (B₄C)[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 527: 151834.
- [36] ELWAKEEL K Z, GUIBAL E. Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)₂ and chitosan/CuO composite sorbents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 190-204.
- [37] CHEN L (陈丽), REN H Y (任宏洋), WEN T X (文天祥), *et al.* Screening and metabolic activity of pyrene degrading bacteria in oily sludge[J]. *Environmental Science and Development (环境科学与发展)*, 2019, 31(11): 96-97, 99.
- [38] BAO S Y, TANG L H, LI K, *et al.* Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nano-adsorbent[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 462: 235-242.
- [39] REN Y, ABBOOD H A, HE F, *et al.* Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226(12): 300-311.
- [40] CHAN C S, LIU J, DENG Y, *et al.* Uranium(VI) adsorption from aqueous solutions by microorganism-graphene oxide composites via an immobilization approach[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 236: 6526.
- [41] FRANKEL M L, BHUIYAN T I, VEKSHA A, *et al.* Removal and biodegradation of naphthenic acids by biochar and attached environmental biofilms in the presence of co-contaminating metals[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 352-361.
- [42] ZHANG G L, YI L G, DENG H, *et al.* Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26: 1203-1211.
- [43] MA C, QIN D, SUN Q, *et al.* Removal of environmental estrogens by bacterial cell immobilization technique[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 607-614.
- [44] LI X, DAI L H, ZHANG C, *et al.* Enhanced biological stabilization of heavy metals in sediment using immobilized sulfate reducing bacteria beads with inner cohesive nutrient[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 340-347.
- [45] HONG C, SI Y X, XING Y, *et al.* Effect of surfactant on bound water content and extracellular polymers substances distribution in sludge[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(30): 23383-23390.
- [46] LIN J J, GAN L, CHEN Z L, *et al.* Biodegradation of tetradecane using *Acinetobacter venetianus* immobilized on bagasse[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 100: 76-82.
- [47] RAJABI M, MAHANPOOR K, MORADI O. Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe₃O₄ nanocomposites formalachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies[J].

- Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 544-555.
- [48] LIU F J (柳富杰), HE Q (何倩), SU L (苏龙), *et al.* Adsorption characteristics of magnetic biochar functionalized with sodium alginate surface on methylene blue[J/OL]. Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业), 2023. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2023-0180.
- [49] FU Q P, SHI D, MO C L, *et al.* Adsorption characteristics of magnetic biochar functionalized with sodium alginate surface on methylene blue[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 311: 123100.
- [50] ALTINTIG E, ONARAN M, SARI A, *et al.* Preparation, characterization and evaluation of biobased magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 220: 313-321.
- [51] MASHKOOR F, NASAR A. Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified *Luffa aegyptica* peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 274: 315-327.
- [52] GRABI H, OUKOUAK A, KADOUACHE S, *et al.* Mechanism and adsorptive performance of ash tree seeds as a novel biosorbent for the elimination of methylene blue dye from water media[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 30: 101947.
- [53] ARABKHANI P, ASFARAM A. Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 384: 121394.
- [54] MOBARAK M, MOHAMED E A, SELIM A Q, *et al.* Experimental results and theoretical statistical modeling of malachite green adsorption onto MCM-41 silica/rice husk composite modified by beta radiation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 273: 68-82.

(上接第 2222 页)

- [27] PANDIARAJ M, SHUNMUGIAH M, SUBBIAH S, *et al.* *In vitro* antioxidant activity of exopolysaccharide extracted from marine sediment soil bacteria[J]. Research Journal of Pharmacy and Technology, 2019, 12(9): 4496-4502.
- [28] XIAN R H (羨荣华), PU D W (蒲锋文), FAN Z L (樊梓鸾), *et al.* Isolation, purification, structure characterisation and hypoglycemic activity analysis of polysaccharides from *Heracleum dissectum*[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2023, 49(18): 113-118, 124.
- [29] LIU G Y, YANG X, ZHANG J X, *et al.* Synthesis, stability and anti-fatigue activity of selenium nanoparticles stabilized by *Lycium barbarum* polysaccharides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 179: 418-428.
- [30] LIU S M (刘思美), ZHAO P (赵鹏), ZHANG T T (张婷婷), *et al.* Synthesis, characterization, and immunological activity of *Rehmannia glutinosa* seleno-polysaccharides[J]. China Journal of Chinese Materia Medica (中国中药杂志), 2022, 47(11): 2938-2946.
- [31] TANG L, LUO X M, WANG M Y, *et al.* Synthesis, characterization, *in vitro* antioxidant and hypoglycemic activities of selenium nanoparticles decorated with polysaccharides of *Gracilaria lemaneiformis*[J]. Int J Biol Macromol, 2021, 193: 923-932.
- [32] DURGO K, KONCAR M, KOMES D, *et al.* Cytotoxicity of blended *versus* single medicinal mushroom extracts on human cancer cell lines: Contribution of polyphenol and polysaccharide content[J]. Int J Biol Macromol, 2013, 15(5): 435-448.
- [33] GAO P Y, BIAN J, XU S S, *et al.* Structural features, selenization modification, antioxidant and anti-tumor effects of polysaccharides from alfalfa roots[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 149: 207-214.
- [34] CHENG L Z, WANG Y F, HE X X, *et al.* Preparation, structural characterization and bioactivities of Se-containing polysaccharide: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 82-92.
- [35] LI S W (李思维), WEI Q Q (卫倩倩), SONG X (宋宵), *et al.* Study on antioxidant and hypoglycemic activities of *Codonopsis pilosula* polysaccharide[J]. Clinical Research and Practice (临床医学研究与实践), 2020, 5(32): 8-11.
- [36] KUMAR G S, KULKARNI A, KHURANA A, *et al.* Selenium nanoparticles involve HSP-70 and SIRT1 in preventing the progression of type 1 diabetic nephropathy[J]. Chemo-Biological Interactions, 2014, 223: 125-133.

(上接第 2272 页)

- [18] LUO Y W, LI Y L, WANG C H, *et al.* Highly active CuO/KCC-1 catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. Processes, 2022, 10(145): 145.
- [19] PENG H G, ZHANG X H, HAN X, *et al.* Catalysts in Coronas: A surface spatial confinement strategy for high-performance catalysts in methane dry reforming[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(10): 9072-9080.
- [20] SIANG T J, JALIL A A, HAMID M Y S, *et al.* Role of oxygen vacancies in dendritic fibrous M/KCC-1 (M=Ru, Pd, Rh) catalysts for methane partial oxidation to H₂-rich syngas production[J]. Fuel, 2020, 278: 118-131.
- [21] DHIMAN M, CHALKE B, POLSHETTIWAR V. Organosilane oxidation with a half million turnover number using fibrous nanosilica supported ultrasmall nanoparticles and pseudo-single atoms of gold[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(5): 1935-1940.
- [22] OZCELIK N, YYRTCAN A B. Drug loading with supercritical carbon dioxide deposition on different silica derivatives: Carvedilol study[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2019, 53: 101213.
- [23] GUO L, CHU X F, GAO X H, *et al.* AC humidity sensing properties of mesoporous K₂CO₃-SiO₂ composite materials[J]. Journal of Chemistry, 2016, 2016: 130-137.
- [24] SANTHANAKRISHNAN A, PEEREBOOM L, MILLER D J. Catalytic epoxidation of propylene glycol and its acetates[J]. Applied Catalysis A-General, 2018, 561: 19-27.
- [25] LI T T, GAO X J, QI S C, *et al.* Potassium-incorporated mesoporous carbons: Strong solid bases with enhanced catalytic activity and stability[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(11): 2794-2801.
- [26] STRYDOM C A, COLLINS A C, BUNT J R. The influence of various potassium compound additions on the plasticity of a high-swelling south african coal under pyrolyzing conditions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 221-229.
- [27] ZHANG B, DING G Q, ZHENG H Y, *et al.* Transesterification of dimethyl carbonate with tetrahydrofurfuryl alcohol on the K₂CO₃/ZrO₂ catalyst-function of the surface carboxylate species[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, 152: 226-232.
- [28] YU K J, ZHANG X B, TONG H W, *et al.* Synthesis of fibrous monodisperse core-shell Fe₃O₄/SiO₂/KCC-1[J]. Materials Letters, 2013, 106: 151-154.
- [29] MANADEE S, SOPHIPHUN O, OSAKOO N, *et al.* Identification of potassium phase in catalysts supported on zeolite NaX and performance in transesterification of *Jatropha* seed oil[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 62-67.
- [30] WANG J Y (王吉宇), ZHANG Z G (张志刚), YAO J (姚杰), *et al.* Study on transesterification of dimethyl carbonate with ethanol catalyzed by halogenated alkyl imidazole[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2019, 31(6): 1041-1046.