

新型磁性黏土光催化材料的制备及其性能

肖弘耀^{1 2}, 陈卫^{1 2}, 许航^{1 2}, 丁同刚^{1 2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室 江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院 江苏南京 210098)

摘要 配置 FeCl_2 、 FeCl_3 和 ATTs 的悬浊液, 在氮氛下通过协同沉淀法制得 Fe_3O_4 -ATTs 纳米晶体。然后再通过溶胶凝胶法负载 TiO_2 获得 TiO_2 - Fe_3O_4 -ATTs 纳米复合材料。通过 SEM、XRD、VSM 对材料分析可知 TiO_2 和 Fe_3O_4 晶体被成功负载于 ATTs 表面。同时研究了复合材料在不同 pH、剂量和 H_2O_2 条件下对酸性红 B 染料去除效果的影响。在回收再生试验中, 材料在重复使用六次后, 流失率仅为 10.1%, 复合材料显示出良好的光催化活性和回收性能。

关键词 凹凸棒黏土 二氧化钛 磁性纳米复合材料 光催化 酸性红 B

中图分类号: X701 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2015)02-0026-07

DOI:10.15890/j.cnki.jsjs.2015.02.005

Preparation and Properties of New Type of Magnetic Clay Photocatalytic Materials

Xiao Hongyao^{1 2}, Chen Wei^{1 2}, Xu Hang^{1 2}, Ding Tonggang^{1 2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environmental, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract Fe_3O_4 -Attapulgite nanoparticles were prepared by a co-precipitation technique under a nitrogen atmosphere in this paper. An aqueous suspension of attapulgite was modified with FeCl_2 and FeCl_3 . Then TiO_2 was loaded onto the surface of the Fe_3O_4 -Attapulgite by the sol-gel method. After sufficient dried, the colloidal solution was heated at 773 K in a muffle furnace, which forming TiO_2 - Fe_3O_4 -Attapulgite composite. TiO_2 and Fe_3O_4 nanoparticles loaded successfully were confirmed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis and vibrating sample magnetometry (VSM). The effects of pH, dosage and H_2O_2 on acid red B removal were studied. The results show there is only 10.1% mass loss after six cycles. The composite material has good photocatalytic performance and recycling properties.

Keywords attapulgite clay TiO_2 magnetic nanocomposite photocatalysis acid red B

染料作为已发现的环境污染物引起了广泛关注^[1]。偶氮染料被大量应用于印染工业, 某些偶氮染料通过日用品与人体接触后, 在特定情况下, 被还原为芳香胺化合物, 危害人体健康^[2]。因此, 在针对印染废水的处理技术中, 不仅应考虑无色化, 无毒化也应被重点考虑。应用光催化技术手段可对偶氮染料废水达到良好的去除效果。在紫外光照情况下, TiO_2 晶体表面产生电子-空穴对, 继而产生高还原性的活性氧类(ROS), 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等^[2], 该类化合物与偶氮染料分子结

构中氮氮双键发生反应, 将偶氮染料分解为无毒的小分子物质^[3]。然而, TiO_2 因其比表面积小、表面吸附速率小等缺点, 它的使用受到限制^[4]。近年来, 层状双氢氧化物^[5]、活性炭^[6]、ATTs(Attapulgite)^[7] 等各类催化剂载体相继被应用于负载 TiO_2 的光催化研究, 均获得较好的光催化效果。ATTs 是一种具链层状结构的含水富镁硅酸盐黏土矿物。其化学式通常以 $(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 表示^[8], 由于独特的层状结构, ATTs 具有良好的力学性能、高热学稳定性、耐酸碱、比表面积大等特点, 常被应用于制作吸附剂、催化剂、催化剂载体等^[9]。研究者将 ATTs 表面改性以增强其在水中的分散性和选择吸附性, 如采用超声波降解法改性 ATTs 去除水中活性红 MF-3B^[10]; 在 ATTs 表面嫁接 NH_2 基团以强化其对活性染料的去除效果^[11]; 将 Ag_3PO_4 负载于 ATTs 表面考察其对甲基橙的光催化降解过程^[12]。

[收稿日期] 2014-09-11

[基金项目] 国家自然科学基金(51308185)

[作者简介] 肖弘耀(1991—), 男, 在读硕士, 研究方向为光催化水处理。电话: 15195952862; E-mail: xiaohongyaoqd@163.com。

[通讯作者] 陈卫 电话: 13913899869; E-mail: CW_HHU@163.com。

在实际应用中,吸附剂难于回收,容易造成二次污染和资源浪费^[13]。因 Fe_3O_4 拥有良好的磁性特征,所以常被应用于材料改性以增强材料回收性能。研究表明采用 Fe_3O_4 合成的复合材料在去除溴酸盐过程中回收率达到80%^[14],将 Fe_3O_4 负载于ATTs表面降解2-4-二氯苯酚在五次重复利用之后,质量流失率仅为7.53%^[15]。研究还发现ATTs/IOM对铀的吸附效果优于单独使用黏土或者磁性材料^[16]。本试验通过一种简单易行的协同沉淀-溶胶凝胶法制备出 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料,并分别研究了其对偶氮染料废水的去除效果、光催化活性、再生性能等特征。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

ATTs(平均尺寸为200目)购于Oilbetter; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 购于Sinopharm Chemical Reagent。在氮气气氛下保存,避免 Fe(II) 被氧化。酸性红B通过染料公司获得。处理目标溶液母液浓度为30 mg/L,由0.303 g酸性红B溶解于1 L去离子水中获得。甲醇、乙醇、钛酸四丁酯、 H_2O_2 、硝酸、氢氧化钠购于Sigma-Aldrich公司。试验中所用均为去离子超纯水,用超纯水仪制备。所有试剂纯度均为分析级别,直接使用,不做进一步提纯。

1.2 催化剂制备

1.2.1 ATTs 预处理

使用细筛筛选出ATTs粉末(粒径为0.074 mm),将筛得ATTs粉末溶解于去离子水中,制成5%悬浊液,静置24 h使其充分陈化。使用磁力搅拌器持续搅拌4 h,使ATTs均匀分散于溶液中,然后离心分离ATTs粉末置于378 K烘箱中充分干燥。待ATTs完全脱水后,干燥保存,待后续使用。

1.2.2 ATTs 负载 Fe_3O_4

通过协同沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 。研究表明ATTs表面存在-OH基团^[17],本方法通过将铁离子和亚铁离子与ATTs表面的 $=\text{Si}/\text{Al-OH}$ 发生协同反应达到负载目的。

步骤一:在343 K,氮气气氛下,将1.0 g ATTs加入由5.0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配置的200 mL溶液中,逐滴加入NaOH溶液(10 mL,8 mol/L),调整溶液pH至11,持续搅拌1 h。

步骤二:将混合液在343 K条件下陈化4 h后,

使用去离子水将颗粒洗至中性,置于373 K烘箱中干燥3 h,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 晶体。

1.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 负载 TiO_2

步骤一:将2.0 g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 置于烧杯中,加入80 mL乙醇溶液,超声处理20 min后静置。

步骤二:将80 mL乙醇与20 mL钛酸四丁酯在烧杯中混合,超声处理20 min。然后加入80 mL乙醇和10 mL去离子水,制成黄色胶体溶液。超声处理1 h后,将混合液置于搅拌器上搅拌30 min,然后静置24 h使其熟化。

步骤三:将上述胶体溶液置于353 K烘箱中,待完全干燥后,将其放置于873 K马弗炉中烘烤3 h,制得 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 颗粒。

1.3 分析方法

采用XTRA型(Thermo)X射线衍射仪测定晶体结构。样品晶体尺寸和形态使用扫描电子显微镜成像(Hitachi LTD, S-4800)。样品磁性采用振动样品磁强计(VSM)测定(Lake Shore VSM7410)。

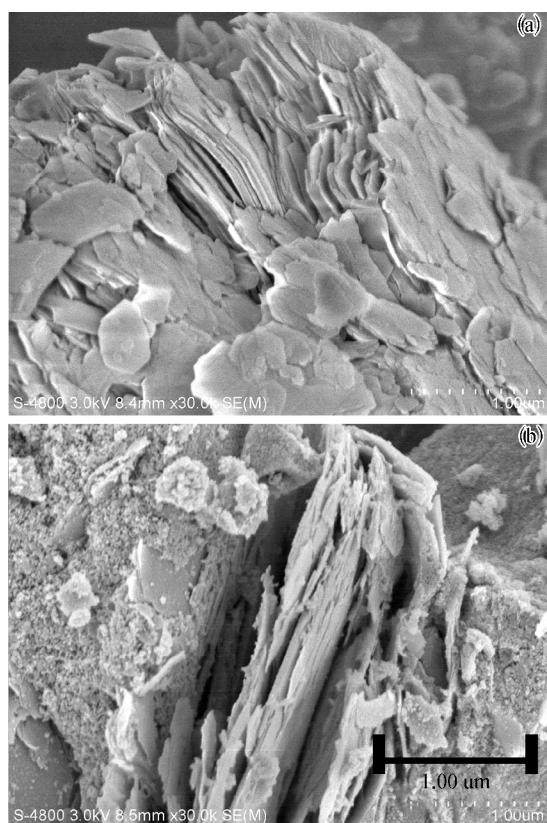
1.4 光催化试验

使用酸性红B模拟偶氮染料废水,配置浓度为1 g/L的母液,其余模拟染料废水的溶液均通过母液稀释获得。通过对酸性红B的降解试验研究 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料的光催化效果,试验采用高×宽×长=50 cm×15 cm×15 cm的1 L柱形光催化反应器,反应器是装备288 K恒温循环器的350 W的氙光灯。酸性红B浓度通过取2 mL反应器上层清液离心分离后,采用紫外分光光度计在510 nm波长下分别测定获得。

2 结果与讨论

2.1 复合材料表征与物相分析

图1为ATTs、 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 的SEM图谱。由图1(a)可知ATTs为片层状结构,以多层片状聚合体结合,单片ATTs厚度为40~50 nm。ATTs在5%盐酸陈化处理24 h后,使晶体分散于溶液中,增加了ATTs比表面积,为后续负载提供了良好的表面条件。由图1可知在负载 Fe_3O_4 和 TiO_2 后,相比ATTs载体结构未被改变,表面形态也未产生较大变化,但复合材料更为松散,结合图2复合材料XRD图谱可发现,在片层结构之间吸附了大量粒径为10~20 nm的 Fe_3O_4 和 TiO_2 晶体,ATTs表面-OH基团为 TiO_2 提供结合点,更方便 TiO_2 负载,这样的结构改善不仅为光催化反应提供更大的接触面积,同时还保证了复合材料的结构完整性。

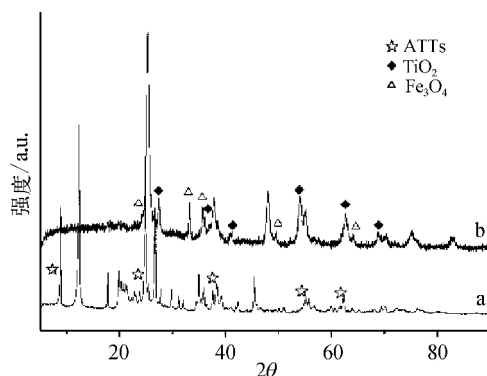


注: a 为 ATTs; b 为 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$

图 1 样品 SEM 图谱

Fig. 1 SEM Analysis of Samples

图 2 为 ATTs、 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 的 XRD 图谱。由图 2 可知对 ATTs 改性处理并未造成黏土结构的改变, 提纯 ATTs 的衍射角度 2θ 为 $8^\circ \sim 9^\circ$, 分析图 2(a) 发现本试验采用的 ATTs 的特征峰衍射角度 2θ 为 8.6° 特征峰值为 $10.5 \text{ \AA}$, 对比 ATTs 和复合材料 XRD 图谱可知在负载 TiO_2 和 Fe_3O_4 之后, ATTs 特征峰值强度有所降低, 表明合成过程对 ATTs 结晶度产生了影响, 但并未破坏 ATTs 晶体结



注: a 为 ATTs; b 为 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$

图 2 样品 XRD 图谱

Fig. 2 XRD Analysis of Samples

构。参照 TiO_2 和 Fe_3O_4 标准峰位, 对图 2(b) 复合材料峰位分析可知其中 27.5° 、 36.1° 、 41.2° 、 54.3° 、 62.7° 、 64.0° 、 69.0° 与 TiO_2 峰位相对应; 33.1° 、 35.6° 、 38.5° 、 55.5° 与 Fe_3O_4 峰位相对应。综上所述通过协同沉淀-溶胶凝胶法, TiO_2 和 Fe_3O_4 被成功负载于 ATTs 表面。

图 3 为复合材料的磁滞曲线, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料磁性性质通过振动试样磁力计 (VSM) 测量, 温度为室温, 磁场强度 $-20 \text{ kOe} \leq H \leq 20 \text{ kOe}$ 。该复合材料饱和磁性 (M_s)、残余磁性 (M_r)、矫顽力 (H_c) 和垂直度 ($S_r = M_r/M_s$) 分别为 7.33 emu/g 、 0.22 emu/g 、 9.75 G 和 0.03 。低残余磁性和矫顽磁性显示样品在室温情况下具有铁磁行为, 弱磁滞现象表明材料具有较强顺磁性, 该现象应归因于纳米晶体的单畴性质, 在负载 TiO_2 后, Fe_3O_4 磁性被相应减弱, 但其拥有的 7.33 emu/g 的磁性仍然能被普通磁铁磁场作用, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料能通过简单的磁分离技术进行分离。

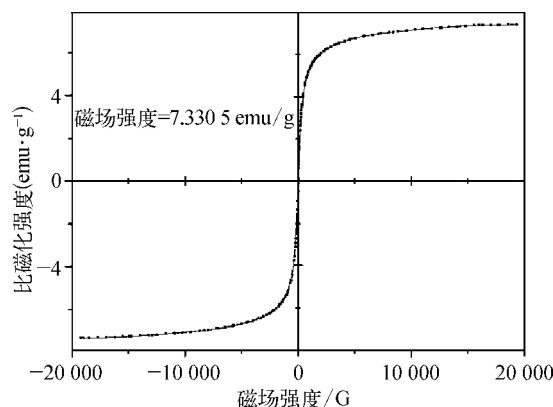


图 3 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料 VSM 图谱

Fig. 3 VSM Analysis of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$

2.2 pH 对酸性红 B 去除效果的影响

图 4 为不同 pH 条件下 0.5 g 复合材料在室温条件 (298 K) 下对 500 mL 30 mg/L 酸性红 B 的去除效果。在碱性条件下, 酸性红 B 去除率较低, 随着 pH 降低, 复合材料对酸性红 B 的去除率升高。开启紫外光灯之后, 光催化反应迅速进行, 但是在酸性、中性、碱性条件下, 去除率却相差较大。当 pH 为 5 时, 酸性红 B 去除率为 91.2% , 而当 pH 为 9 时, 酸性红 B 去除率仅为 69.6% 。通常, 吸附过程先于分解过程发生, 反应物要先吸附于复合材料表面才能被光催化分解。因此, 光催化材料的界面吸附条件就非常重要。酸性红 B 溶液本底 pH 为 6, 而 ATTs 的等电点 pH 为 4.43, 在吸附过程中, ATTs 表面带负

电荷,而酸性红 B 染料为阴离子染料,因此存在静电排斥作用。然而,酸性红 B 分子在溶液中可电离出 Na^+ ,其吸附作用则主要通过 Na^+ “搭桥”作用实现。在酸性条件下,一定程度上促进了 Na^+ 离子的电离,溶液中 Na^+ 离子可扩散至 ATTs 表面双电层结构,从而降低 ATTs 表面 ζ 点位,降低静电阻力;酸性红 B 分子存在氮氮双键和苯环等疏水性结构,其亲水性主要来源于 $-\text{SO}_3^-$ 基团,由于 Na^+ 浓度的强烈水化作用,降低了极性基团和带电基团附近的水分子数量,增强了材料的疏水性,使得染料分子更倾向于移向 ATTs,然后通过范德华力和氢键作用吸附于 ATTs 表面。

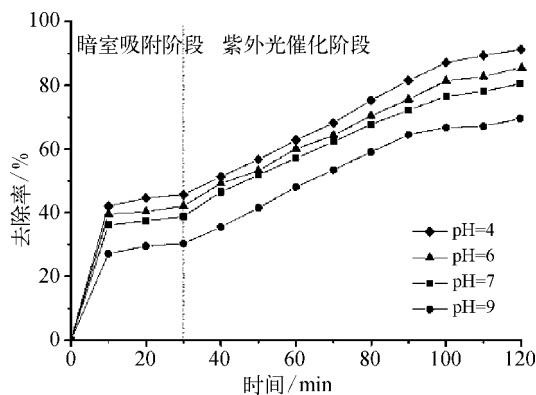


图4 不同 pH 条件对酸性红 B 去除效果的影响
Fig. 4 Effect of Different pH on Acid Red B Removal

2.3 复合材料投加量对酸性红 B 去除效果的影响

图 5 为不同催化剂投加量条件下,复合材料对酸性红 B 分子的去除效果,反应条件: 室温 (298 K), 溶液 pH 为 6。由图 5 可知在暗室反应阶段(光催化反应器处于遮光状态且紫外光灯关闭), 吸附反应迅速发生, 并且吸附量随着催化剂的投加量增加而增加, 当投加量为 1.0 g 时, 溶液中酸性红 B 溶液被迅速吸附在复合材料表面, 去除率达到 74.5%, 其原因是复合材料剂量增多, 溶液中起吸附作用的 ATTs 的浓度也随之增多, ATTs 较高的比表面积为酸性红 B 分子提供了许多吸附位点, 酸性红 B 分子可迅速吸附至复合材料表面。在光催化反应阶段(开启紫外光灯), 负载的 TiO_2 晶体, 在紫外光激发下, 产生大量的光生电子, 在复合材料表面形成浓度较高的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 并与吸附至复合材料表面的酸性红 B 分子发生反应, 达到最终降解效果。在低剂量条件下, 复合材料光能利用率高, 对酸性红 B 去除速率大, 但因 TiO_2 浓度较低, 产生的

有效光催化离子浓度较低, 因此对酸性红 B 分子反应不完全。但是, 随着复合材料剂量的增多, 复合材料同时也会对紫外光造成屏蔽效应, 影响其在水中的光能利用率, 继而影响光催化降解效果。除此之外, 悬浮于溶液中的复合材料在水中也容易发生团聚效应, 不利于反应的发生。

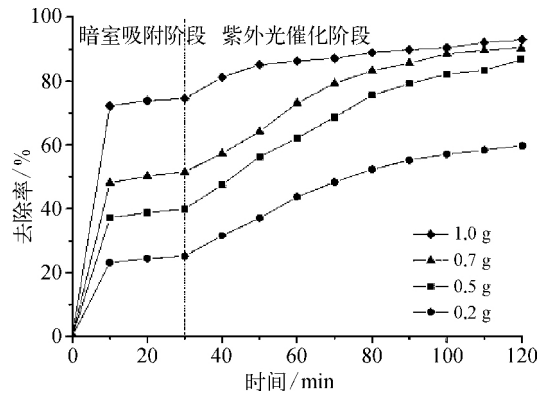


图5 不同剂量复合材料对酸性红 B 去除效果的影响
Fig. 5 Effect of Different Compound Material Dosage on Acid Red B Removal

2.4 H_2O_2 对酸性红 B 去除效果的影响

在光催化技术实际应用中, 通常添加少量 H_2O_2 以增强光催化反应效果。本试验在室温 (298 K), pH 为 6 的条件下, 分别试验了不同 H_2O_2 浓度对 0.5 g 复合材料光催化性能的影响, 如图 6 所示。由图 6 可知不同 H_2O_2 浓度条件下, 复合材料对酸性红 B 分子去除速率差异较大, 在添加 H_2O_2 后, 去除速率得到较大提升。复合材料表面存在大量的酸性基团和碱性基团, 特别是羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的存在, 不仅对酸性红 B 分子的吸附起到促进作用, 还能作为光催化反应中的主要离子。溶解于 H_2O_2 中的 O_2 在与复合材料接触后, 捕捉光生电子, 产生羟基自由基, 极大地提高了 H_2O_2 的光催化活性。在溶液中,

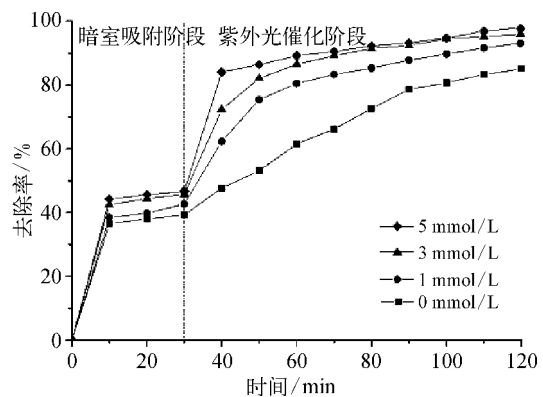
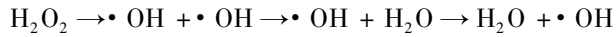


图6 H_2O_2 对酸性红 B 去除效果的影响
Fig. 6 Effect of Different H_2O_2 Concentration on Acid Red B Removal

H_2O_2 的 O—O 键极不稳定, 易分解为两个 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 结合能较小, 不易再复合产生 H_2O_2 , 因此, 游离的 $\cdot\text{OH}$ 在溶液中极易夺取相邻水分子的氢生成水, 失掉氢的水分子继而生成为 $\cdot\text{OH}$, 发生如下的传递过程。



由于 $\cdot\text{OH}$ 在溶液中的扩散效应, 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的浓度得以提高, 增加了与酸性红 B 分子的接触几率。与此同时, 游离的 $\cdot\text{OH}$ 可成为空穴的捕获剂, 增加电子空穴 ($e^- - h^+$) 的复合时间。又因为 H_2O_2 在水中是均相分布, 少量的 H_2O_2 即可在较大程度上提高复合材料对酸性红 B 废水的去除效果。

2.5 复合材料重复利用性能研究

取用 0.5 g 复合材料, 在室温 (298 K)、pH 为 6 的条件下进行六次吸附和解吸附循环试验。使用甲醇与乙酸混合液 (9.5 : 0.5) 为洗脱剂, 每次试验结束采用磁分离将催化剂从混合液中分离, 使用 5 mL 洗脱液进行 30 min 超声清洗, 充分干燥后使用电子天平称量重量, 试验结果如图 7 所示。结果表明复合材料在连续使用过程中 (6 次) 质量流失仅为 10.1%, 且对酸性红 B 去除率保证在 85% 以上, 可推断 TiO_2 负载量在重复利用过程中未见明显减少, 复合材料保持有较好的光催化效果, 复合材料在使用过程中表现出良好的稳定性和重现性。

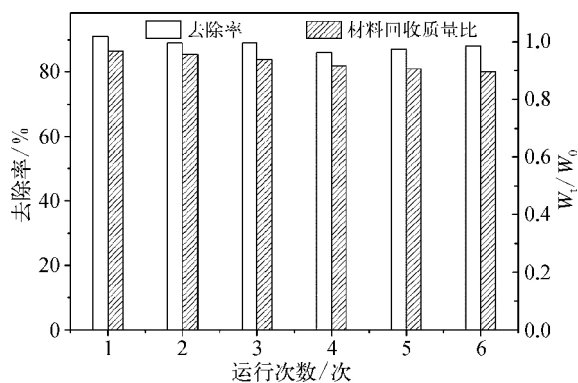


图 7 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料回收性能

Fig. 7 Recycling Performance of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$

2.6 复合材料对酸性红 B 去除机理

图 8 和图 9 分别为 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型拟合复合材料在 298 K 条件下的吸附过程。通过最小二乘法分别计算 Q_0 、 b 、 K 、 $1/n$ 如表 1 所示。由表 1 相关系数 R^2 可知, Langmuir 吸附模型相比 Freundlich 吸附模型更符合本试验吸附过程。 $1/n$ 用以衡量 Freundlich 吸附模型对吸附

系统的适用性 (通常情况下, $1/n$ 为 0.1 ~ 1 属于适用) 本试验中 $0.1 < 1/n < 1$ 。同理, 通过无量纲常数 R 验证 Langmuir 适用性, 当 R 处于 0 ~ 1 范围时 Langmuir 吸附模型适用, 计算 R 验证知 Langmuir 吸附模型适用于本吸附试验。Langmuir 吸附模型通常假设吸附质在吸附剂表面为均匀单层吸附, 而 Freundlich 吸附模型为非均匀吸附^[5]。通过比较两者相关系数 R^2 发现, Langmuir 吸附模型比 Freundlich 吸附模型更符合本试验过程, 在室温 (298 K) 条件下, 复合材料表面应以均匀吸附位点为主, 但同时也存在非均匀吸附过程。

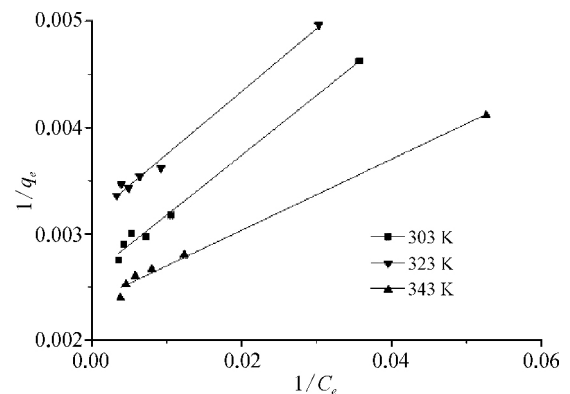


图 8 不同温度下酸性红 B 的 Langmuir 等温线拟合结果

Fig. 8 Fitted Results of Acid Red B by Langmuir Isotherm at Different Temperature

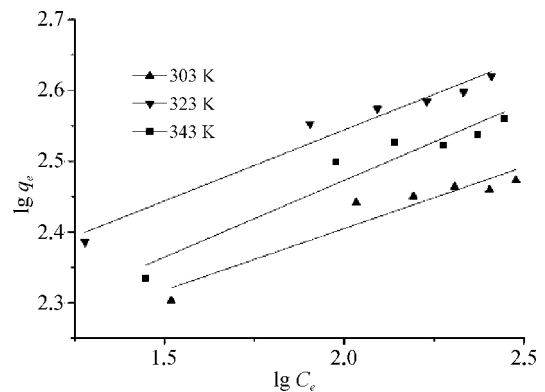


图 9 不同温度下对酸性红 B 的 Freundlich 等温线拟合结果

Fig. 9 Fitted Results of Acid Red B by Freundlich Isotherm at Different Temperature

表 1 Langmuir 系数和 Freundlich 系数

Tab. 1 Parameters of Langmuir Isotherm and Freundlich Isotherm

温度 / K	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	Q_0	b	R^2	K	$1/n$	R^2
303	316.455 7	0.053 369	0.990 5	113.8	0.174 09	0.884 2
323	381.679 4	0.046 603	0.991 1	109.4	0.216 81	0.916 7
343	421.940 9	0.070 979	0.992 0	139.4	0.199 59	0.953 7

图 10 为酸性红 B 去除过程中 $\ln(C_0/C)$ 与 t 线性关系图。由图 8 可知本反应过程与 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程高度拟合(线性相关系数高于 0.98) K_{app} 表观吸附常数与 $t_{1/2}$ 值如表 2 所示。在紫外光照条件下接触反应 60 min 后,酸性红 B 去除率达 86%。 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$ 复合材料对酸性红 B 吸附速率为 $0.033\ 3\ \text{min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 18.39\ \text{min}$),即对酸性红 B 降解率达到 50% 的用时仅为 18.39 min,由此可知本研究合成的光催化复合材料对酸性红 B 拥有可观的去除效率。

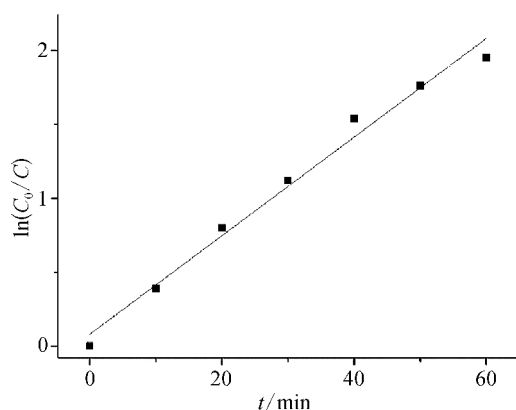


图 10 酸性红 B 降解的 Langmuir-Hinshelwood 动力学曲线

Fig. 10 Pseudo-First-Order Kinetics for the Degradation of Acid Red B

表 2 拟一级吸附动力学参数
Tab. 2 Parameters of Pseudo-First-Order Kinetic

样品名称	酸性红 B		
	K_{app}	$t_{1/2}$	R^2
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$	0.033 3	18.4	0.983 1

3 结论

本试验通过简便易行的离子共沉法和溶胶凝胶法制得一种负载 TiO_2 的磁性黏土复合材料($\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-ATTs}$)。对复合材料表征发现,ATTs 表面负载了大量 10 ~ 20 nm TiO_2 颗粒,复合材料拥有 7.33 emu / g 磁场强度,可被普通磁铁磁场作用。复合材料在光照条件下对酸性红 B 拥有良好的去除效果,吸附过程符合 Langmuir 吸附模型,降解过程符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型,吸附速率为 $0.047\ 9\ \text{min}^{-1}$ 。复合材料对酸性红 B 的去除率在 pH 为 6 时比 pH 为 9 时高 21.6%;合适的投加量对复合材料的光能利用率也有决定性影响。0.7 g 复合材料对 500 mL 30 mg / L 酸性红 B 溶液去除率达 90.5%;加入 5 mmol / L H_2O_2 即可对复合材料光催化性能有较大提升,最终去除率可达 98.1%。除此

之外,复合材料在连续使用六次后,质量流失率仅为 10.1%,且对酸性红 B 去除率保持在 85% 以上,复合材料显示出良好的稳定性和重现性。综上,本试验制得的负载 TiO_2 的磁性黏土材料拥有良好的光催化剂特征,其在偶氮染料处理行业实际应用可做进一步研究。

参考文献

- [1] Bonancêa C E, Nascimento G M D, de Souza M L, *et al.* Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3-4): 339-345.
- [2] 黄应平, 肖峰峰, 方艳芬, 等. 掺 B 纳米 TiO_2 制备及可见光催化降解有机污染物[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(7): 129-132.
- [3] 刘宏芳, 江德顺, 唐和清, 等. H_2O_2 增效 Ag^+ 掺杂 ZnO 纳米晶光催化体系降解亚甲基蓝[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(10): 101-104.
- [4] Bouna L, Rhouta B, Amjoud M, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO_2 supported natural palygorskite microfibers [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 52(3): 301-311.
- [5] Xia S, Liu F, Ni Z, *et al.* Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144(5): 570-579.
- [6] Zhang Z, Xu Y, Ma X, *et al.* Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano- TiO_2 -supported activated carbon (supported- $\text{TiO}_2/\text{AC}/\text{MW}$) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 148(209-210): 271-277.
- [7] Zhang L, Lv F, Zhang W, *et al.* Photo degradation of methyl orange by attapulgite- $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 294-300.
- [8] Bradley W F. The Structural Scheme of Attapulgite [J]. *American Mineralogist*, 1940, 6(25): 401-405.
- [9] Qi Z, Ye H, Xu J, *et al.* Improved the thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by forming nanocomposites with attapulgite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 421(9): 109-117.
- [10] Huang J, Liu Y, Jin Q, *et al.* Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 169(1-2): 541-548.
- [11] Xue A, Zhou S, Zhao Y, *et al.* Effective NH_2 -grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 147(194): 7-14.
- [12] Ma J, Zou J, Li L, *et al.* Nanocomposite of attapulgite- Ag_3PO_4 for Orange II photodegradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 83(10): 36-40.

(下转第 41 页)

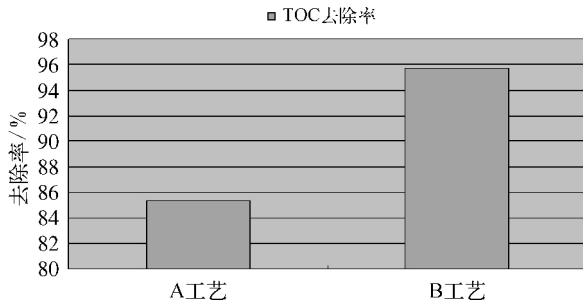


图9 不同除盐工艺对 TOC 的去除率

Fig. 9 TOC Removal Rate of Different Demineralized Process

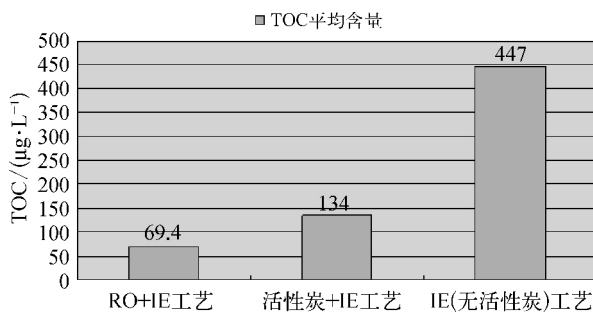


图10 不同除盐工艺除盐水中 TOC 平均含量

Fig. 10 Average TOC Contents in Demineralized Water by Different Demineralization Process

水中 TOC 的去除率分别为 96.0% 和 86.0% 采用 B 除盐工艺的除盐水 TOC 平均含量均小于 100 µg/L; 前置活性炭过滤器的除盐工艺除盐水 TOC 平均含

量小于 200 µg/L; 无前置活性炭过滤器的工艺除盐水 TOC 平均含量小于 500 µg/L。

4 结论

虽然原水水质各异且水中 TOC 含量差别大,但通过合理的水处理工艺设计,除盐水的 TOC 含量基本上都能满足高参数机组对锅炉补给水中 TOC 含量的要求。基于反渗透的膜法水处理系统对水中的 TOC 去除率最高,其除盐水的 TOC 含量明显低于单纯的离子交换水处理系统除盐水 TOC 含量,生产工艺对除盐水 TOC 含量要求高的水处理系统宜优先考虑反渗透水处理技术。

参考文献

- [1] Pavel Hubner. The fate of organics in the water-steam cycle [J]. Power Plant Chemistry, 2006 8(9): 11-16.
- [2] Stefan A. Huber. The behaviour of Natural Organic Matter in water treatment and the water/steam cycle: Deeper insights [J]. Power Plant Chemistry, 2006 8(2): 33-39.
- [3] 苗毓恩, 桓如. 给水处理流程中各处理单元对有机物的去除效率——吸附、离子交换及膜处理单元对有机物的去除[J]. 净水技术, 2012 31(1): 27-33.
- [4] Rob Heijboer, Marga H. Van Deelen-Bremer. The behaviour of organics in a makeup water plant [J]. Power Plant Chemistry, 2006 8(4): 40-43.

(上接第 31 页)

- [13] Zhong W, Liu P, Wang A. Facile approach to magnetic attapulgite-Fe₃O₄/polystyrene tri-component nanocomposite [J]. Materials Letters, 2012 85(11): 11-13.
- [14] 金名惠, 吴自清, 唐和清. TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 的制备及其对溴氨酸降解的光催化活性[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2006 34(10): 108-110.
- [15] Pan J, Xu L, Dai J, et al. Magnetic molecularly imprinted polymers based on attapulgite/Fe₃O₄ particles for the selective

recognition of 2,4-dichlorophenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2011 174(1): 68-75.

- [16] Helmy A K, de Bussetti S G, Ferreira E A. The surface energy of palygorskite [J]. Powder Technology, 2007, 171(2): 126-131.
- [17] Fan Q, Li P, Chen Y, et al. Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U(VI) from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011 173(3): 1851-1859.