

硅藻土基复合光催化剂的制备及其在黄药降解中的应用

刘昱辰, 李彦, 吴美丽, 殷超, 赵思凯, 沈岩柏

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD985; TB333.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0076-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.009

摘要 为了实现对浮选废水中残留黄药的高效降解, 首先采用油浴沉淀法制备了 TiO_2 /硅藻土二元复合光催化剂, 考察了 TiO_2 负载量和 H_2O_2 添加量对所获产物在紫外光照射条件下对黄药降解性能的影响。在经优化得到的二元复合光催化剂的基础上, 又采用水浴沉淀法制备得到 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ /硅藻土三元复合光催化剂, 考察了 BiOCl 负载量对三元复合光催化剂降解黄药性能的影响。研究结果表明, 当 TiO_2 与硅藻土的质量比为 1:5、质量分数为 30% 的 H_2O_2 添加量为 2 mL 时, 所获二元复合光催化剂的降解性能最佳, 在 60 min 内对黄药的降解率可以达到近 60%; 当 BiOCl 与 TiO_2 及硅藻土的质量比为 1:2:10 时, 三元复合光催化剂表现出最佳的光降解黄药性能, 在 90 min 内对黄药的降解率可以达到 90% 以上。与二元复合光催化剂相比, $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ /硅藻土三元复合光催化剂不仅实现了对黄药的降解从较高能量的紫外光拓宽至可见光, 而且表现出更加优异的降解黄药性能, 具有潜在的实际应用前景。

关键词 硅藻土; TiO_2 ; BiOCl ; 复合光催化剂; 黄药降解

1 引言

据报道, 全球主要选矿厂每年约有 20 亿 t 的矿物需要用浮选法进行分选处理^[1]。而在浮选过程中, 经常需要用捕收剂来改变目标矿物的表面润湿性, 以达到有用矿物与脉石浮选分离的目的。黄药是浮选金属硫化物矿物最重要的捕收剂, 同时也是选矿废水中含有的主要污染物之一^[2]。据估计, 到 2025 年, 全球每年用于浮选作业的黄药用量将超过 37 万 t^[3]。虽然大部分黄药在浮选作业中都会被目的矿物所消耗, 但选矿厂废水中仍然会残留有高浓度的黄药。这些废水如果不经处理而直接排放, 不仅会造成地下水污染, 而且会严重毒害水生生物, 尤其是当其浓度达到 5 mg/L 时, 在三天内即可杀死水域中的大部分鱼类。此外, 黄药分子还可以与某些重金属离子形成不溶于水的螯合

物, 从而造成重金属的富集, 严重危害矿区周边生态环境^[4]。为了使选矿废水达到排放标准, 保护矿山周边环境, 对浮选废水中的黄药进行降解处理具有重要意义。

传统的浮选废水处理方法, 如生物降解^[5]、物理吸附^[6]、化学氧化^[7]等普遍存在降解效率低、操作成本高、容易造成二次污染等问题, 而高级氧化法则可以有效解决以上这些问题。光催化技术是目前应用最为广泛且有效的一种高级氧化法, 其中基于半导体 TiO_2 光催化技术的研究及应用则最为成熟。自 1972 年 Fujishima 和 Honda 首次报道受辐射的 TiO_2 电极可使水催化分解成氢和氧以来^[8], TiO_2 光催化技术在水体污染物处理方面展现出广阔的应用前景^[9-10]。但单一的 TiO_2 光催化剂往往存在分散性及吸附性差、可见光利用率低、分离回收困难等问题, 从而限制了其实际应

收稿日期: 2022-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674067, 51422402); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(N2201008, N2201004, N2101016)

作者简介: 刘昱辰(2001—), 女, 辽宁沈阳人, 本科生, 主要从事矿物材料和固废资源的功能化应用研究。

通信作者: 沈岩柏(1978—), 男, 黑龙江密山人, 教授, 主要从事矿产资源安全高效利用、矿物材料、资源与环境微生物技术。

用。为了改善 TiO_2 光催化剂的整体性能,对其进行固定负载和表面修饰是行之有效的改性手段。

在载体材料的选择方面,我国非金属矿物资源丰富、种类繁多,且廉价易得,其中硅藻土、沸石、高岭石等多孔矿物更是储量丰富。硅藻土作为一种天然多孔矿物,具有孔道分布均匀、孔隙率高、化学稳定性及热稳定性好、价格低廉等诸多优点,是理想的光催化剂载体材料^[11-12]。将 TiO_2 负载在硅藻土表面,不仅可以显著增强光催化剂的吸附性能,还可以有效提高光催化剂的分散性,并为光催化微化学反应过程提供更多的活性位点。而在对 TiO_2 表面进行修饰的光敏感材料选择方面,具有层状晶体结构的 BiOCl 因其独特的光电性质、良好的稳定性及污染物降解能力而受到国内外学者越来越多的关注^[13]。Zhang 等^[14]利用沉淀焙烧法制备得到硅藻土负载的 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ 异质结复合材料,并研究了所获三元复合材料在可见光条件下对甲醛的降解性能,考察了 pH 值、烧结温度及 $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ 质量比对复合材料降解甲醛性能的影响,结果表明,当 pH 值为 6、烧结温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 TiO_2 与 BiOCl 质量比为 55 : 45 时,三元复合材料对甲醛的降解率可以达到 84.1%。Ao 等^[15]利用改进的溶胶-凝胶及沉淀烧结法合成出 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ (BTD) 三元复合光催化剂,并研究了其对罗丹明-B 的降解性能,结果表明,当 BiOCl 与 TiO_2 的摩尔比为 1 : 1、烧结温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,BTD 表现出最佳的降解性能。

本研究以酸活化后的硅藻土为载体材料,首先采用油浴沉淀法制备得到 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ (TD) 二元复合光催化剂,随后采用水浴沉淀法优化制备得到 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ (BTD) 三元复合光催化剂,在对两种复合光催化剂结构特性的表征分析的基础上,分别考察 TD 在紫外光及 BTD 在可见光照射条件下对异丙基黄药的降解性能。

2 试验

2.1 试验材料

试验所用硅藻土粉末购买自天津科密欧化学试剂有限公司,使用前对其进行酸浸处理以去除杂质。所用 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 H_2O_2 、尿素及 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

硅藻土基复合光催化剂的制备流程如图 1 所示。在二元复合光催化剂的制备中,首先称取 3 g 硅藻土,将其分散在 50 mL 的稀盐酸溶液中,随后转移至反应釜内,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对硅藻土进行酸活化处理 4 h,

以达到提纯及通孔扩容的目的;然后称量 0.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 溶解在 40 mL 体积比为 1 : 1 的乙醇/水混合溶液中,先后加入一定量的 H_2O_2 溶液、0.5 g 硅藻土和 3 g 尿素,磁力搅拌 20 min 后,将得到的悬浊液转移至圆底烧瓶中,快速升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 进行回流反应 1 h;待反应完成,将沉淀物进行多次洗涤和干燥后便可获得 $\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ (TD) 二元复合光催化剂。将 TiO_2 与硅藻土质量比为 1 : 10、1 : 5 和 3 : 10 时获得的二元复合光催化剂分别记为 TD-1、TD-2 和 TD-3。

在三元复合光催化剂的制备中,称取 1.45 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 50 mL 去离子水中,随后加入 0.5 g 的 TD 二元复合光催化剂,超声分散 5 min 后将所得悬浊液转移至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中,边搅拌边滴加浓度为 0.025 mol/L 的 NaCl 溶液,通过控制 NaCl 的加入量使 Bi 与 Cl 元素的摩尔比为 1 : 1,恒温搅拌 2 h 后,将产物进行离心、洗涤、干燥后,便可获得 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{硅藻土}$ (BTD) 三元复合光催化剂。将 BiOCl 与 TiO_2 质量比为 0.25 : 1、0.5 : 1、1 : 1、1.5 : 1 和 2 : 1 时获得的三元复合光催化剂分别记为 BTD-1、BTD-2、BTD-3、BTD-4 和 BTD-5。

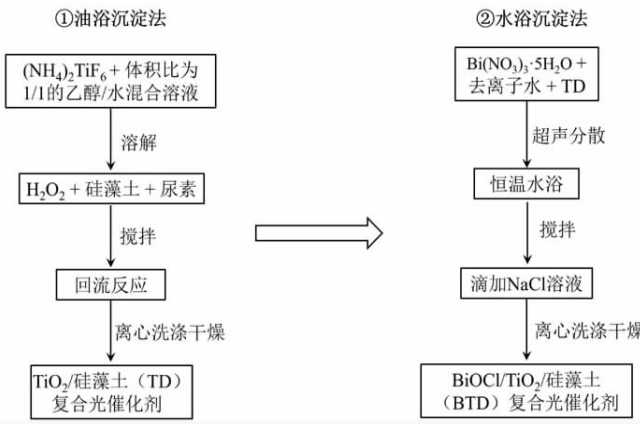


图 1 硅藻土基复合光催化剂的制备流程
Fig. 1 Preparation process of diatomite-based composite photocatalyst

2.2 复合光催化剂的结构表征

采用 X Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$) 对所制备样品的物相和晶体结构进行分析,测试过程中的管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描步长为 $0.15(^\circ)/\text{s}$,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的微观形貌和结构进行观察,测试过程中的电子加速电压为 2 kV。

2.3 光催化降解黄药试验

在本研究中,以异丙基黄药[(CH₃)₂CHOCSNa, Sodium isopropyl xanthate, SIPX]为目标污染物,以评价所制备复合光催化剂的降解性能。在浮选作业过程中,SIPX 主要被用作有色金属硫化矿的浮选捕收剂,其用量较大,因此在浮选废液中更为常见、更具代表性。SIPX 的分子结构式及球棍模型如图 2 所示。

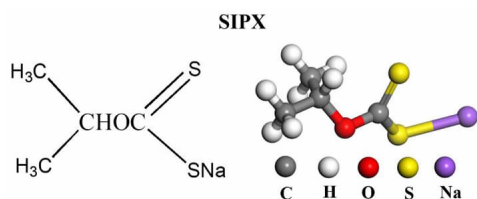


图 2 异丙基黄药的分子结构和球棍模型

Fig. 2 Molecular structure and ball-stick model of sodium isopropyl xanthate

SIPX 的体积浓度采用分光光度法进行测定。通过利用 UV1901PC 型紫外可见分光光度计测定 SIPX 的吸光度,并对浓度为 20 mg/L 的 SIPX 在 $\lambda = 190 \sim 400$ nm 范围内进行光谱测量,结果如图 3(a)所示。可

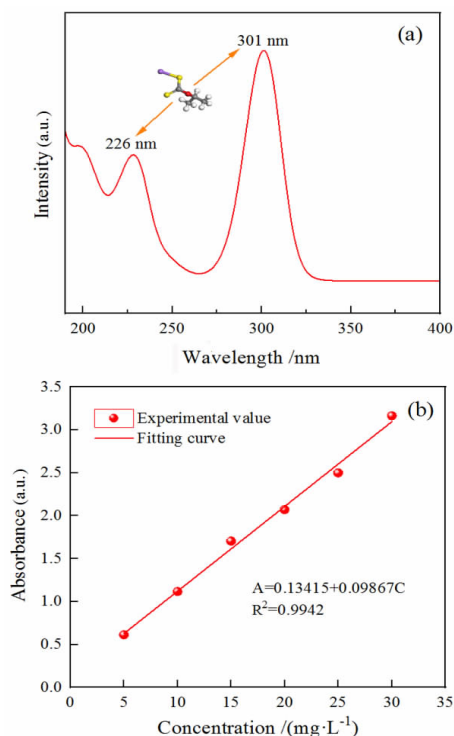


图 3 异丙基黄药的紫外可见光吸收图谱(a)和标准曲线图(b)

Fig. 3 UV-vis absorption spectrum (a) and standard curve of SIPX (b)

以发现,SIPX 有两个明显的特征峰,分别对应波长为 226 和 301 nm 的位置,本试验选取吸收波长 $\lambda_{\max} = 301$ nm 作为参照来进行后续 SIPX 吸光度的测量。研究中采用标准曲线法测定 SIPX 的吸光度,分别配制质量浓度为 5、10、15、20、25 和 30 mg/L 的 SIPX 标准溶液,利用紫外可见分光光度计分别测定其在 $\lambda = 301$ nm 处的吸光度(A),并绘制吸光度(A)与质量浓度(C)的对应关系曲线,结果如图 3(b)所示。由图 3(b)可知,吸光度 A 与 SIPX 质量浓度 C 之间具有良好的线性关系,该标准曲线的线性方程见式(1):

$$A = 0.13415 + 0.09867C, R^2 = 0.9942 \quad (1)$$

因此,根据测定的溶液吸光度值,可以判定经过一定吸附或降解时间后 SIPX 的残留浓度。结合朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,可以计算出所制备产物对 SIPX 的吸附率或降解率(D),其计算公式如式(2)所示^[16]:

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_t 分别表示 SIPX 的起始浓度及被吸附或降解后的浓度; A_0 和 A_t 分别表示 SIPX 在特征吸收波长 $\lambda_{\max} = 301$ nm 处的起始吸光度及相应的被吸附或降解后的吸光度。

本研究中的光降解黄药试验借助于 PL-03 双旋转运动通气型光化学反应器来完成,反应器的结构示意图如图 4 所示。该装置由滤光器、支架、石英冷阱和石英管组成。其中,滤光器配有两组滤光片,分别与汞灯和氙灯搭配使用,汞灯透过深棕色滤光片发射出紫外光,用于研究 TD 二元复合光催化剂对黄药的降解性能,而氙灯透过淡黄色滤光片发射出可见光,用于研究 BTd 三元复合光催化剂对黄药的降解性能。

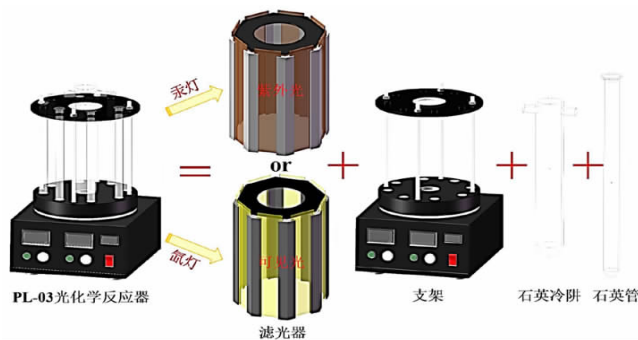


图 4 光化学反应器装置图

Fig. 4 Device diagram of the photochemical reactor

在光催化降解黄药的试验中,分别取 20 mg 的 TD 和 BTd 复合光催化剂加入到 50 mL 起始浓度为 20

mg/L 的 SIPX 溶液中,通气并进行磁力搅拌,以防止光催化剂的沉降。首先将悬浊液避光进行暗吸附 1 h,以确保光催化剂表面的黄药分子达到动态吸附平衡,将光照时间设定为 60 min,取样时间设定为 10 min。当光源换成氙灯后,对悬浊液进行光催化降解 30 min,此时光照时间设定为 90 min,取样间隔设定为 15 min。试验过程中,用带刻度的 1 mL 塑料吸管从石英管中快速取样 4 mL 并置于 5 mL 的离心管内,然后利用高速离心机在 10 000 r/min 的转速下将样品离心 5 min,再用新的塑料吸管吸取离心管上清液并转移至分光光度计的比色皿中,测试其在波长为 301 nm 处的吸光度值。根据朗伯 - 比尔定律,即可计算得出溶液中残留黄药的浓度。

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 负载量对 TD 复合光催化剂形貌结构的影响

图 5 所示为不同 TiO₂ 负载量条件下所制备 TD 复合光催化剂的 XRD 衍射图谱。从图中可以明显看到 SiO₂ 方石英相的特征衍射峰,其衍射图谱中所有的衍射峰均与标准卡片 JCPDS # 39 - 1425 相匹配,主要来自复合光催化剂中的载体硅藻土。分布在硅藻土颗粒表面的 TiO₂ 呈锐钛矿晶相,其特征衍射峰均与标准卡片 JCPDS # 46 - 1238 相匹配。此外,随着 TiO₂ 负载量的增加,其特征衍射峰的强度有所增强,表明其结晶度提高。在 XRD 图谱中,并未检测到其他杂质的衍射峰,表明制备得到的 TD 复合光催化剂的纯度较高。

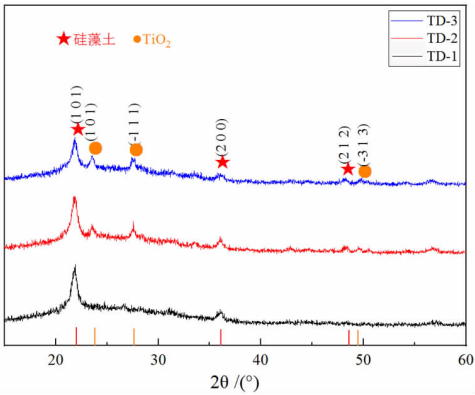


图 5 不同 TiO₂ 负载量条件下所获 TD 复合光催化剂的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of TD composite photocatalysts with different TiO₂ loading amounts

图 6 所示为不同 TiO₂ 负载量条件下所获 TD 复合光催化剂的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱图。从 TD - 1 的高倍率 SEM 照片(图 6a)中可以看到,TiO₂ 纳米颗粒均匀分布在硅藻土的圆盘表面及微孔结构的周围,表明 TiO₂ 纳米颗粒的分散性良好。随着 TiO₂ 负载量的增加,TiO₂ 纳米颗粒在硅藻土表面的分布也更为致密(图 6b)。而随着 TiO₂ 负载量的进一步增加(图 6c),TiO₂ 纳米颗粒的团聚现象变得较为严重,且造成硅藻土微孔的堵塞,这会降低复合光催化剂的吸附性能,并导致活性位点数量的减少,不利于其作为光催化剂的应用。此外,由样品的 EDS 能谱图可知,TD 二元复合材料主要由 O、Si、Ti 和 Al 四种元素组成,且随着 TiO₂ 负载量的增加,Ti 元素的含量也明显升高。EDS 的表征结果证实了 TD 复合材料中 TiO₂ 和硅藻土的共存。

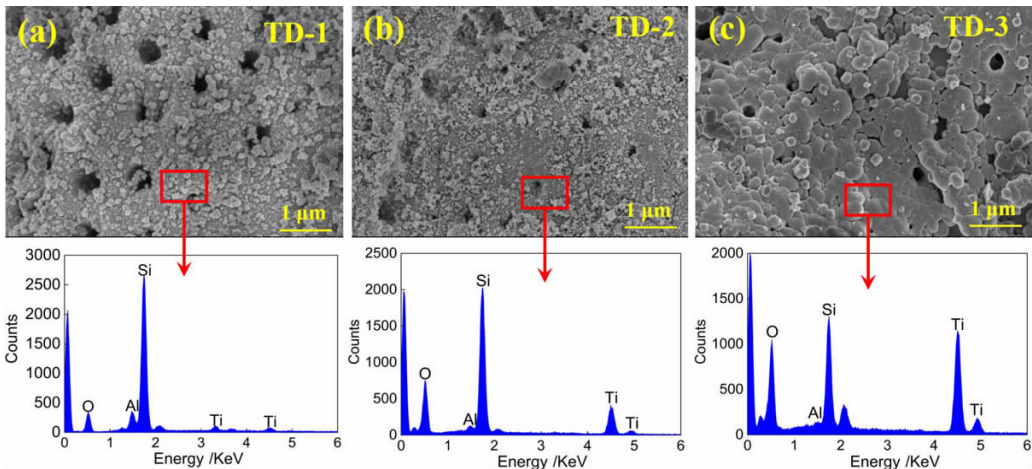


图 6 不同 TiO₂ 负载量条件下所获 TD 复合光催化剂的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱图
Fig. 6 SEM images and corresponding EDS spectra of TD composite photocatalysts with different TiO₂ loading amounts

3.2 BiOCl 负载量对 BTD 复合光催化剂形貌结构的影响

图 7 所示为不同 BiOCl 负载量条件下所制备 BTD 复合光催化剂的 XRD 衍射图谱。产物中 SiO_2 方石英相的特征衍射峰同样来自于载体硅藻土,而在衍射角为 12.1° 、 24.3° 、 26.0° 、 32.6° 和 33.6° 处的特征衍射峰则分别对应于四方相 BiOCl 的 (001)、(002)、(101)、(110) 和 (102) 晶面,这与四方相 BiOCl 的标准卡片 JCPDS # 06 - 0249 相吻合。随着 BiOCl 负载量的增加,产物中对应特征衍射峰的峰形也逐渐变得尖锐,意味着 BiOCl 的结晶逐渐变优。所获产物的 XRD 图谱中未观察到其他杂质的衍射峰,表明制备得到的 BiOCl 结晶良好、纯度较高。值得注意的是,BTD 三元复合光催化剂中并未检测到明显的 TiO_2 特征衍射峰,这可能是 BiOCl 较强的特征峰将 TiO_2 的特征衍射峰屏蔽所导致的。

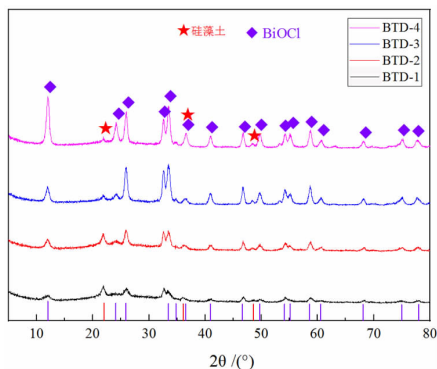


图 7 不同 BiOCl 负载量条件下所获 BTD 复合光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of BTD composite photocatalysts with different BiOCl loading amounts

图 8 为不同 BiOCl 负载量条件下所获 BTD 复合光催化剂的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱图。由图 8(a) 可以看到,BTD - 1 样品中生成许多片层状结构的 BiOCl,其尺寸多在 500 nm 左右,团聚现象较为严重。随着 BiOCl 负载量的增加,如图 8(b) 所示,BTD - 2 样品中 BiOCl 片状结构的尺寸有所增大,达到 1 μm 左右,分散性也得到明显改善。而当进一步增加 BiOCl 的负载量时[图 8(c,d)],产物中出现了 BiOCl 纳米片相互堆叠的现象,其片状结构也受到一定程度的破坏,片层尺寸又逐渐下降,这对于 BTD 复合光催化剂降解活性的提高产生不利影响。此外,由样品的 EDS 能谱图可知,BTD 三元复合材料主要由 O、Si、Ti、Al、Bi 和 Cl 六种元素组成,且随着 BiOCl 负载量的增加,Bi 元素

的含量也明显升高。EDS 的表征结果证实了 BTD 复合材料中 BiOCl、 TiO_2 和硅藻土的共存。

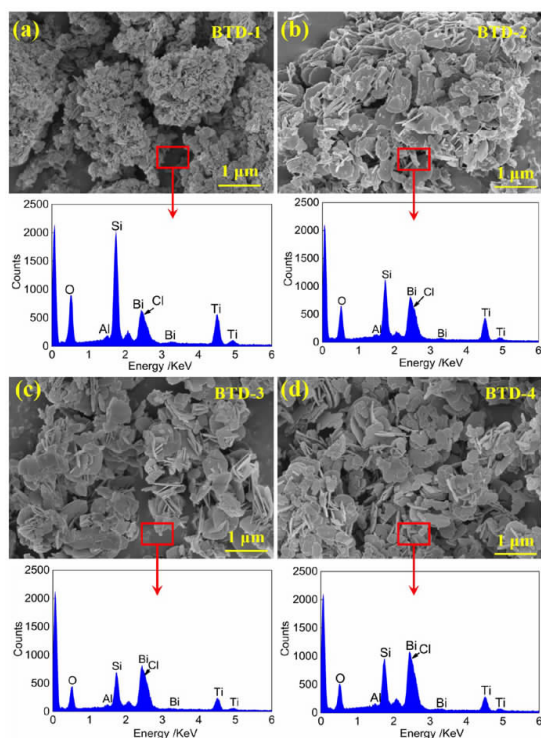


图 8 不同 BiOCl 负载量条件下所获 BTD 复合光催化剂的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱图

Fig. 8 SEM images and corresponding EDS spectra of BTD composite photocatalysts with different BiOCl loading amounts

3.3 复合光催化剂降解黄药的性能

在紫外光照射条件下,考察不同 TiO_2 负载量对 TD 复合光催化剂降解黄药性能的影响,并对比研究了在未添加光催化剂的条件下 SIPX 的降解情况。将 TD

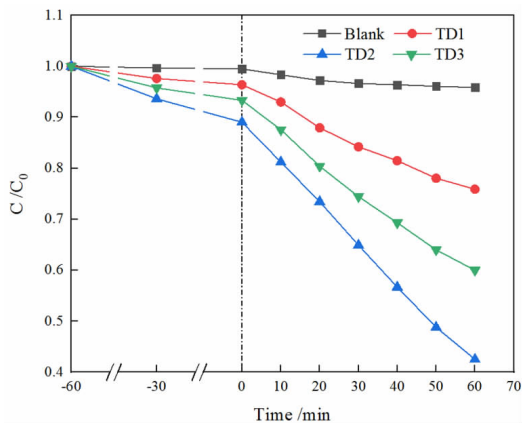


图 9 TiO_2 负载量对 TD 复合光催化剂降解黄药性能的影响
Fig. 9 Effect of TiO_2 loading amount on xanthate degradation performance of TD composite photocatalyst

的用量设定为 20 mg, SIPX 起始质量浓度为 0.02 g/L, 光照强度为 300 W, 光催化降解 SIPX 的结果如图 9 所示。

可以看到,对于空白试验组而言,在紫外光照射条件下, SIPX 仅有少量的分解,这主要归因于紫外光本身具有一定的降解效果。而在添加 TD 二元复合光催化剂的条件下,随着 TiO₂ 负载量的增加, TD 对黄药的降解效果呈现出先升高后降低的趋势。明显地, TD - 2 复合光催化剂表现出对黄药的最佳降解性能, 其在 60 min 内可以降解近 60% 的黄药, 结合图 6 的表征结果分析可知, 当 TiO₂ 在硅藻土的表面负载量较高时, TiO₂ 纳米颗粒的团聚现象变得较为严重, 这会造成硅藻土微孔的堵塞, 降低复合光催化剂的吸附性能并导致其活性位点数量的减少, 从而造成光催化降解效率的下降。TD - 2 复合光催化剂中 TiO₂ 纳米颗粒尺寸均一、分布均匀, 可以提供更多的反应活性位点参与光催化降解黄药的过程, 因此此时效果最为显著。

研究表明, 在一些光催化剂的制备过程中, 加入适当的 H₂O₂ 可以显著提高其催化降解性能, 这是因为 H₂O₂ 中的过氧根对电子具有捕获效应, 从而抑制光生电子空穴对的复合^[17], 此外, H₂O₂ 容易吸附在 TiO₂ 表面从而生成更多的 ·OH 等反应活性物质^[18]。因此, 在上述 TD - 2 复合光催化剂的制备过程中分别加入 H₂O₂ 与去离子水体积比为 1 : 20、1 : 10 和 3 : 20 的 H₂O₂, 以考察所获产物降解黄药的性能, 结果如图 10 所示。可以看到, 与未添加 H₂O₂ 的产物相比, H₂O₂ 的加入可以显著提升复合光催化剂对黄药的降解效果。在制备过程中, 随着 H₂O₂ 加入量的增加, 所获得产物对黄药的降解率也呈现出先升高后降低的趋势, 降低

的原因可能是因为二元光催化剂表面残留过多的 H₂O₂ 分子将会捕获 ·OH 而生成氧化能力较弱的 HO₂ ·^[19]。当质量分数为 30% 的 H₂O₂ 添加量为 2 mL 时, 二元复合光催化剂对黄药表现出最佳的降解性能, 其在 60 min 内对黄药的降解率可以达到 95% 以上。

然而, TD 二元复合光催化剂只有在较高能量的紫外光照射条件下才能实现对黄药分子的高效降解, 这严重限制了它的进一步实际应用。基于此, 从拓宽 TiO₂ 光谱响应范围以及提高光生电子/空穴对分离效率的角度出发, 可以考虑选用一种光敏感半导体材料对 TiO₂ 纳米颗粒的表面进行修饰, 旨在实现对黄药的彻底降解, 并从较高能量的紫外光条件拓展至普通的可见光, 使复合光催化剂在选矿厂浮选废水处理中的实际应用成为可能。研究表明, 片状结构的纳米 BiOCl 材料具有独特的光电性质、良好的稳定性及污染物降解能力, 是一种优良的光敏感半导体材料^[20]。因此, 使用纳米 BiOCl 对 TD 的表面进行修饰, 可制备得到 BTD 三元复合光催化剂。

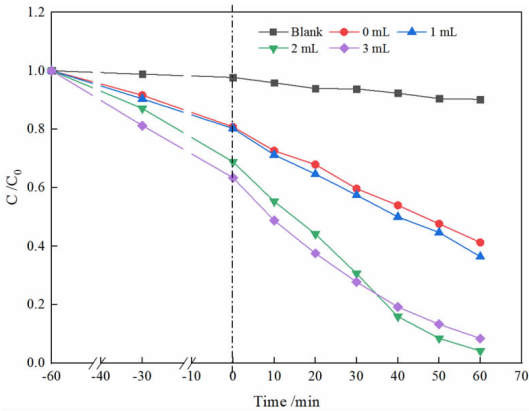


图 10 H₂O₂ 加入量对 TD 复合光催化剂降解黄药性能的影响
Fig. 10 Effect of H₂O₂ dosages on xanthate degradation performance of TD composite photocatalyst

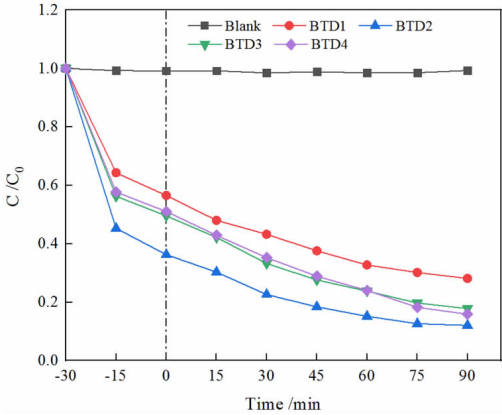


图 11 BiOCl 负载量对 BTD 复合光催化剂降解黄药性能的影响
Fig. 11 Effect of BiOCl loading amount on xanthate degradation performance of BTD composite photocatalyst

将 BTD 三元复合光催化剂的添加量设定为 20 mg, 黄药初始浓度为 20 mg/L, 可见光光照强度为 350 W, 考察 BTD 三元复合光催化剂对黄药的降解性能, 结果如图 11 所示。由图可知, 随着 BiOCl 负载量的增加, 所获产物对黄药的降解率呈先上升后下降的趋势。结合 SEM 的表征结果可知, 当 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 添加量较高时, 生成的 BiOCl 纳米片厚度明显增加, 且团聚现象较为严重, 严重影响了其暴露的活性位点数量, 从而造成 BTD 光催化降解黄药效果的下降。明显地, BTD - 2 复合光催化剂对黄药的降解效果最好, 其在 90 min 内对黄药的降解率达到 90% 以上。

为了表明 BTD 三元复合光催化剂在可见光照射条件下降解黄药的优越性,对比研究了其与 TD 二元复合光催化剂在相同条件下对黄药的降解效果,结果如图 12 所示。可以看到,在同等条件下,TD 复合光催化剂对黄药的降解性能远低于 BTD 的,这主要是由于 BiOCl 与 TiO_2 之间形成了异质结^[21],此时更多的活性物质可以参与光催化降解黄药的过程,从而拓宽了三元复合光催化剂的可见光响应范围。据此可以推测,纳米复合材料中 BiOCl 的引入,可以使三元复合光催化剂更容易捕获和利用可见光,从而提升光催化降解效率^[22]。

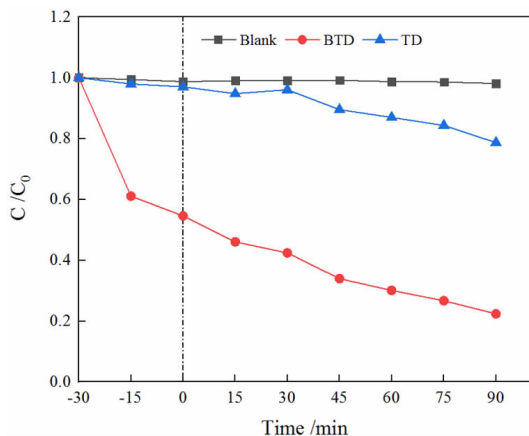


图 12 TD 与 BTD 复合光催化剂在可见光条件下对黄药的降解效果

Fig. 12 Degradation efficiencies of TD and BTD composite photocatalyst to xanthate under visible light

4 结论

(1)与已知的硅藻土基复合光催化剂相比,本研究首次采用油浴沉淀与水浴沉淀相结合的方法来制备 BiOCl/ TiO_2 /硅藻土三元复合光催化剂,使得 TiO_2 及 BiOCl 均匀分散在硅藻土矿物表面且结合牢固,并将 BTD 应用于光催化降解黄药领域,为硅藻土基复合光催化剂的制备及应用提供了新的研究思路。

(2)分别探讨了合成 TD 时 TiO_2 的负载量和 H_2O_2 的添加量以及合成 BTD 时 BiOCl 的负载量对复合光催化剂降解黄药性能的影响。在质量分数为 30% 的 H_2O_2 用量为 2 mL 时所制备的 TD-2 复合光催化剂在紫外光照射条件下表现出对黄药最佳的降解性能,其在 60 min 内对起始浓度为 20 mg/L 的黄药降解率可以达到近 60%,而在 TD-2 的基础上优化制备得到的 BTD-2 复合光催化剂则在可见光照射条件下表现出对黄药最佳的降解性能,其在 90 min 内对起始浓度为 20 mg/L 的黄药降解率可以达到 90% 以上。

(3)BTD 三元复合光催化剂的制备及应用,成功实现了对黄药的降解由紫外光条件拓展至可见光,而硅藻土载体表面 BiOCl/ TiO_2 异质结的形成,则进一步改善了 BTD 复合光催化剂的降解性能。

参考文献:

- [1] ZHOU P F, SHEN Y B, ZHAO S K, et al. Hydrothermal synthesis of novel ternary hierarchical $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{clinoptilolite}$ nanocomposites with remarkably enhanced visible light response towards xanthates [J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148578.
- [2] JIANG M, ZHANG M H, WANG L Z, et al. Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ nanocomposites [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134104.
- [3] AMROLLAHI A, MASSINAEI M, ZERAATKAR M A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles [J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 142-155.
- [4] SHEN Y B, ZHOU P F, ZHAO S K, et al. Synthesis of high-efficient $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolite}$ photocatalyst for complete degradation of xanthate [J]. Minerals Engineering, 2020, 159: 106640.
- [5] MA D S, YI H, LAI C, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2021, 275: 130104.
- [6] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review [J]. Water Research, 2018, 139: 118-131.
- [7] 李诺,刘苏宁,于森,等.选矿废水残留浮选药剂氧化降解试验研究[J].中国有色冶金,2020,49(5):57-61.
LI N, LIU S N, YU M, et al. Experimental study on oxidation degradation of flotation reagent residues in beneficiation wastewater [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(5): 57-61.
- [8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [9] 付小航,王林祥,李瑶,等.可见光回应手性 TiO_2 复合光催化剂及其降解有机污染物[J].环境科学学报,2021,41(12):4862-4870.
FU X H, WANG L X, LI Y, et al. Chiral TiO_2 -based photocatalysts with visible light response and their photodegradation of organic pollutants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(12): 4862-4870.
- [10] GE M, HU Z, WEI J L, et al. Recent advances in persulfate-assisted TiO_2 -based photocatalysis for wastewater treatment: performances, mechanism and perspectives [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 888: 161625.
- [11] ZHANG X W, LI C Q, CHEN T, et al. Enhanced visible-light-assisted peroxydisulfate activation over MnFe_2O_4 modified g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{diatomite}$ composite for bisphenol A degradation [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1169-1179.
- [12] ZHANG G X, LIU Y Y, HASHISHO Z, et al. Adsorption and photocatalytic degradation performances of $\text{TiO}_2/\text{diatomite}$ composite for volatile organic compounds: effects of key parameters [J]. Applied Surface Science, 2020, 525: 146633.
- [13] LIU C, REN Y H, WANG Z W, et al. Flowerlike BiOCl nanospheres fabricated by an in situ self-assembly strategy for efficiently enhancing

- photocatalysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 423–430.
- [14] ZHANG G X, LIU Y Y, ZHENG S L, et al. Efficient removal of formaldehyde by diatomite decorated with BiOCl/TiO₂ under visible – light irradiation: effects of key preparation parameters [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(11): 4364–4372.
- [15] AO M L, LIU K, TANG X K, et al. BiOCl/TiO₂/diatomite composites with enhanced visible – light photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, 10: 1412–1422.
- [16] MISHRA A, MEHTA A, KAINTH S, et al. Effect of g – C₃N₄ loading on TiO₂/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 406–15.
- [17] ZOU J, GAO J C, XIE F Y. An amorphous TiO₂ sol sensitized with H₂O₂ with the enhancement of photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 497(1): 420–427.
- [18] ZOU J, GAO J C, WANG Y. Synthesis of highly active H₂O₂ – sensitized sulfated titania nanoparticles with a response to visible light [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 202(2): 128–135.
- [19] YAN G L, CHEN J, HUA Z Z. Roles of H₂O₂ and OH radical in bactericidal action of immobilized TiO₂ thin – film reactor: an ESR study [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 207(2): 153–159.
- [20] LI H, LI J, AI Z H, et al. Oxygen vacancy – mediated photocatalysis of BiOCl: reactivity, selectivity, and perspectives [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(1): 122–138.
- [21] WANG X X, NI Q, ZENG D W, et al. BiOCl/TiO₂ heterojunction network with high energy facet exposed for highly efficient photocatalytic degradation of benzene [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 590–598.
- [22] HU X L, SUN Z M, SONG J Y, et al. Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite with enhanced visible – light – induced photocatalytic activity towards tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 238–250.

Preparation of Diatomite – Based Composite Photocatalyst and Its Application in the Xanthate Degradation

LIU Yuchen, LI Yan, WU Meili, YIN Chao, ZHAO Sikai, SHEN Yanbai

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract: In order to achieve effective degradation of residual xanthate in flotation wastewater, TiO_2 /diatomite binary composite photocatalyst was firstly prepared by oil bath precipitation method, and the effects of TiO_2 loading amount and H_2O_2 addition amount on the xanthate degradation performance of the product were investigated under the UV irradiation. Based on the optimized binary composite photocatalyst, $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ /diatomite ternary photocatalyst was then prepared by water bath precipitation method, and the effect of BiOCl loading amount on the xanthate degradation performance of the ternary photocatalyst was explored. The results showed that the binary composite photocatalyst possessed the optimal degradation performance to xanthate when the mass ratio of TiO_2 to diatomite was 1 : 5 and the amount of H_2O_2 with the concentration of 30% was 2 mL. The degradation efficiency of xanthate was about 60% within 60 min under the condition. Furthermore, the ternary photocatalyst showed the optimal photodegradation performance to xanthate when the mass ratio of BiOCl to TiO_2 and diatomite was 1 : 2 : 10. The degradation efficiency of xanthate could reach more than 90% within 90 min under the circumstance. Compared with the binary composite photocatalysts, $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ /diatomite ternary photocatalysts can not only achieve the degradation of xanthate from higher energy UV light to common visible light, but also show better degradation performance of xanthate, showing the potential practical application prospect.

Keywords: diatomite; TiO_2 ; BiOCl ; composite photocatalyst; xanthate degradation

引用格式:刘昱辰,李彦,吴美丽,殷超,赵思凯,沈岩柏.硅藻土基复合光催化剂的制备及其在黄药降解中的应用[J].矿产保护与利用, 2022, 42(4): 76–84.

LIU Yuchen, LI Yan, WU Meili, YIN Chao, ZHAO Sikai, SHEN Yanbai. Preparation of diatomite – based composite photocatalyst and its application in the xanthate degradation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 76–84.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

沈岩柏, 东北大学资源与土木工程学院教授, “长江学者奖励计划”特聘教授, 国家优秀青年科学基金获得者, 辽宁省“百千万人才工程”百人层次人选。主要从事矿山污染物传感监测与危害防治研究, 获教育部和辽宁省自然科学奖二等奖各 1 项, 主持国家重点研发计划及自然科学基金项目多项, 以第一/通信作者发表高水平、成体系学术论文 100 余篇, 授权发明专利 30 余项。