# 凹凸棒石/纳米铁复合材料的制备工艺及对 亚甲基蓝废水的处理

贺广喜',朱霞萍',王虹',赵平2,任维2

## (1. 成都理工大学材料与化学化工学院,四川 成都 610059; 2. 贵州省地质矿产勘查 开发局 105 地质大队,贵州 贵阳 550018)

摘要:这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。亚甲基蓝(MB)是工业染料废水中的典型污染物,不经处 理任意排放会给水体带来非常大的危害。本文通过对凹凸棒石灼烧、有机超声改性和原位负载纳米铁制备了凹 凸棒石/纳米铁复合材料(DDBAC/ATP/nZVI)。得到了复合材料的制备工艺:凹凸棒石原土经 300 ℃ 焙烧 1.5 h 后加入 20 mmol/100 g 十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC),超声 20 min,然后用液相还原法负载纳 米铁,铁土比为 1:3、KBH<sub>4</sub> 浓度为 0.25 mol/L、反应时间为 3 h。XRD、IR、SEM、BET、XPS 等表征证实了 DDBAC 和纳米铁成功负载到凹凸棒石表面。复合材料对亚甲基蓝的较大吸附去除量为 114.94 mg/g, 60 d 内应 用性能稳定。

关键词: 陶瓷及复合材料; 凹凸棒石; 纳米铁; 十二烷基二甲基苄基氯化铵; 亚甲基蓝 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.002

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0008-08

**引用格式**: 贺广喜,朱霞萍,王虹,等. 凹凸棒石/纳米铁复合材料的制备工艺及对亚甲基蓝废水的处理[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 8-15.

HE Guangxi, ZHU Xiaping, WANG Hong, et al. Preparation process of attapulgite/nano iron composite and its removal application to methylene blue[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 8-15.

造纸, 纺织, 皮革, 油漆等行业产生的染料 废水不仅会限制水生植物的光合作用、影响水生 生态系统的美学价值, 而且染料还是一种诱变剂 和致癌物, 对生物和人类的健康构成严重威胁<sup>[1]</sup>。 亚甲基蓝是一种常见染料, 能与阴性细胞快速 结合, 并集中在细胞质中, 对生命体造成危害。

目前用于染料的处理方法主要分为生物法、 化学降解法和吸附法<sup>[2]</sup>。生物法处理周期长,而且 对于高度结构化的染料难以降解,一般用于处理 含染料废水的化学试剂包括 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[3]</sup>,金属氧化 物<sup>[4]</sup>,过硫酸盐<sup>[5]</sup>等。吸附法因为材料易得,价 格便宜,是目前工业上应用最广泛的一种处理方 法<sup>[6]</sup>,很多研究者开发更高效的不同形状的纳米材料如 TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>,碳纳米管(CNTs)<sup>[8]</sup>,纳米金属氧化物(NMOs)<sup>[9]</sup>等,用于水环境治理。

纳米铁(nZVI)具有高比表面积,较强的还 原能力,并且制备方法简单,原料来源丰富,是 很有应用前景的环境功能材料。但是 nZVI 在应用 过程中容易团聚和氧化,这大大影响了其使用 效果<sup>[10]</sup>。

凹凸棒石是海泡石族的一种,具有由 Mg、 Al为主的硅酸盐组成的链层状结构,这种特殊结构使其本身就具有良好的吸附性和可塑性。与壳 聚糖、生物炭、沸石等材料相比,凹凸棒石具有

收稿日期: 2022-09-02

基金项目:贵州省科技厅([2019]1424)资助

作者简介:贺广喜(1997-),男,在读研究生,研究方向为粘土矿物的开发与利用。

**通信作者**:朱霞萍(1968-),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事土壤、水体环境污染防控及修复技术的研究。

很强的离子交换能力和永久负电荷性,易于吸附 水中的阳离子型染料,而且它来源广泛,价格低 廉,非常适合作为纳米材料的载体<sup>[11]</sup>。

基于以上原因,本研究首先将凹凸棒石经十 二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)有机改性, 然后以原位生成的方式负载 nZVI,制得的复合材 料既有凹凸棒石带永久负电荷易与阳离子型染料 产生静电吸附的特性,也具有 nZVI 的氧化还原特 性,通过二者的协同效应去除阳离子型染料亚甲 基蓝。本文探究了复合材料的较佳制备工艺,考 查了复合材料的形貌、结构等物化特征,实验了 复合材料对亚甲基蓝的应用效果,分析了复合材 料去除亚甲基蓝的机理,研究成果为含亚甲基蓝 等染料废水的治理提供方法选择。

1 实验步骤

#### 1.1 复合材料制备方法

(1) 焙烧

取一定量的凹凸棒石放入马弗炉中焙烧,焙 烧温度设置为100~700℃,焙烧时间为1.5h,冷 却后,过0.074 mm筛。

(2) 凹凸棒石有机改性

按 20 mmol/100 g 的添加比例称取十二烷基二 甲基苄基氯化铵 (C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>ClN),使其完全溶于 50 mL 水中,加入 5 g 经过焙烧后的凹凸棒石,搅拌均匀 后,超声波处理 20 min,离心分离,滤饼用蒸馏 水洗涤 3 次,在 60 ℃ 下干燥 5 h,研磨过 0.074 mm 筛,得到有机改性凹凸棒石(DDBAC/ATP)。

(3)零价铁原位负载凹凸棒石制备 DDBAC/ATP/ nZVI 复合材料

在 500 mL 三颈烧瓶中, 先加入 0.5 g DDBAC/ ATP, 用 50 mL 醇水混合液(体积比 1:4)溶解, 接着加入 100 mL 一定浓度的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液, 搅拌 30 min 充分混匀;在全程充入 N<sub>2</sub> 下滴加 100 mL 一定浓度的 KBH<sub>4</sub> 溶液(约 5 mL/min),滴加完 成后继续搅拌 3 h。反应结束后真空抽滤,滤饼用 无水乙醇洗涤,于 60 ℃ 干燥箱干燥 5 h,得到 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料密封保存。

#### 1.2 复合材料对含亚甲基蓝废水的应用

取一定量的 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料,加 入一定浓度的亚甲基蓝溶液,调节 pH 值为 6,温 度 40 ℃,反应 30 min。采用分光光度计在 λ= 664.4 nm 处测量反应前后溶液中亚甲基蓝浓度, 计算 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料对亚甲基蓝的去 除率和单位饱和去除容量。计算公式如下:

去除率(%) = 
$$\left(\frac{c_0 - c_t}{c_0}\right) \times 100\%$$

其中, $c_0$ 为亚甲基蓝溶液的初始质量浓度,mg/L;  $c_t$ 为反应至t时亚甲基蓝溶液的质量浓度,mg/L。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{M}$$

其中, $q_e$ 为反应平衡时的吸附去除量,mg/g;  $c_0$ 为亚甲基蓝的初始质量浓度,mg/L; $c_e$ 为反应 平衡时亚甲基蓝溶液的质量浓度,mg/L;V为溶 液体积,L;M为DDBAC/ATP/nZVI投加量,g。

# 2 结果与讨论

# 2.1 工艺优化

2.1.1 焙烧温度和时间的影响

焙烧可以使凹凸棒石中的碳酸盐等杂质去 除,增加凹凸棒石比表面积和孔径,更重要的是 可以刻蚀凹凸棒石的边缘表面,移除部分 Mg、 Fe、Al 离子, 增加表面羟基活性位点<sup>[12]</sup>。因此, 本文首先对凹凸棒石进行了焙烧处理。考查了不 同焙烧温度对复合材料去除亚甲基蓝的影响。图 1a 表明, DDBAC/ATP/nZVI 复合材料对亚甲基蓝的 去除率随温度的升高先增加后减少,在300℃焙 烧制备的复合材料对亚甲基蓝的去除效果较佳, 去除率达 91.15%。再分别取一定量的凹凸棒石 300 ℃ 焙烧 1、1.5、2、3、4 h, 结果见图 1b, 复 合材料对亚甲基蓝的去除率随焙烧时间延长同样 呈先增大后减小的趋势。在焙烧时间为 1.5 h 制得 的复合材料对亚甲基蓝的去除率达 98.34%。有研 究表明,凹凸棒石焙烧温度太高,或焙烧时间过 长,会导致层状结构塌陷,而且表面的羟基(Si-OH)和一些活性官能团会被除去,另外,高温会 使凹凸棒石颗粒连接起来,导致比表面积和多 孔网络体积的减少[12],这都不利于纳米铁在其表 面的负载,直接影响复合材料对亚甲基蓝的去除 性能。

2.1.2 有机改性剂种类及其用量的影响

选择有机改性剂包括十二烷基二甲基苄基氯化 铵(DDBAC)、十八烷基三甲基氯化铵(ODAC)、 双十八烷基二甲基氯化铵(DODMAC)、四乙烯 五胺(TEPA)对焙烧后凹凸棒石进行改性,结果 见图 2a,与对照相比,经有机改性的复合材料对 亚甲基蓝的去除率均得到提升,其中 DDBAC 有 机改性后制备的复合材料对亚甲基蓝溶液的去除 率较好,达 91.74%。ODAC、DODMAC、TEPA 分子较小,在凹凸棒石层间进行阳离子交换,容 易造成孔道堵塞,从而减少复合材料的表面积, 降低吸附效果<sup>[13]</sup>。DDBAC 是一种阳离子型表面活 性剂,易与带永久负电荷的凹凸棒石结合,减少 了表面的负电荷密度,利于悬浮液的稳定分散, 利于纳米铁晶体的均匀负载<sup>[14]</sup>。同时,DDBAC 作 为一种表面活性剂可以降低相界面的表面张力, 降低亚甲基蓝向凹凸棒石界面的液膜扩散阻力。 因此,实验选择 DDBAC 作为制备复合材料的较 佳有机改性剂。



图 1 焙烧温度(a)和焙烧时间(b)对复合材料去除亚甲基蓝的影响 Fig.1 Effect of roasting temperature (a) and roasting time (b) on the removal of methylene blue by composites



CK: 凹凸棒石经焙烧后; DDBAC: 十二烷基二甲基苄基氯化铵; ODAC: 十八烷基三甲基氯化铵; DODMAC: 双十八烷基二甲基氯化铵; TEPA: 四乙烯五胺



Fig.2 Effect of organic modifiers and amount of modifier on the removal of methylene blue by composites

不同 DDBAC 添加量的实验结果见图 2b。当 改性剂添加量为 20 mmol/100 g 时,复合材料对亚 甲基蓝的去除率较高,达 96.20%。DDBAC 含量 较低时,凹凸棒石表面结合的表面活性剂分子较 少,载体的表面张力和表面自由能较高,凹凸棒 石悬浮液稳定性不好,限制了纳米铁在其表面的 成核生长,而当表面活性剂过量后,溶液中会产 生大量泡沫,增加了 Fe<sup>3+</sup>向载体表面的传质阻力, 影响了后续纳米铁晶体的成核,同时也会导致凹凸棒石表面的负电荷位点大大降低,不利于亚甲基蓝的吸附。因此后续实验选择 DDBAC 的用量为 20 mmol/100 g。

#### 2.1.3 超声时间的影响

加 20 mmol/100 g 的 DDBAC 超声处理 5、10、 15、20、30、40 min,制得的 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料对亚甲基蓝的去除结果见图 3(a)。随着超

应更加充分,对亚甲基蓝去除率增加。而超声时间过长,表面活性剂脱附导致纳米铁出现团聚现象,使得亚甲基蓝的去除率下降。因此后续实验选择超声改性时间为20min。



图 3 超声时间(a)、铁土比(b)、KBH<sub>4</sub>浓度(c)、反应时间(d)对复合材料去除亚甲基蓝的影响 Fig.3 Effect of sonication time (a), iron soil ratio (b), KBH<sub>4</sub> concentration (c) and reaction time (d) on the removal of methylene blue by composites

#### 2.1.4 铁土比的影响

铁土比对 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料去除亚 甲基蓝的性能影响也很大。凹凸棒石用量过多, 负载的纳米铁的量较分散,对亚甲基蓝去除起主 要作用的还是凹凸棒石的表面静电吸附,吸附容 量小,吸附作用力弱。凹凸棒石用量过少,吸附 位点有限,负载的纳米铁可能会比较密集,反而 会降低纳米铁的表面能,而且也会造成 Fe<sup>3+</sup>的浪 费。图 3 (b)是不同铁土比条件下制备的复合材 料对亚甲基蓝的去除效果。当铁土比在 1:2~ 1:3 之间时,去除率由 91.60% 增长至 96.35%。继 续增加凹凸棒石的用量时,材料对亚甲基蓝的去 除效果出现下降趋势。因此后续实验选择 1:3 的 铁土比制备 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料。

### 2.1.5 KBH4 浓度的影响

KBH<sub>4</sub> 作为还原剂,直接影响了纳米铁的生成 和负载。本实验选择 0.05、0.10、0.15、0.20、 0.25、0.30 mol/L 的 KBH<sub>4</sub> 进行复合材料制备。结 果见图 3(c),当 KBH<sub>4</sub> 浓度小于 0.25 mol/L 时,复 合材料对亚甲基蓝的去除率随 KBH<sub>4</sub> 浓度的增加 而大幅增加,说明 KBH<sub>4</sub> 量太少不能充分将 Fe<sup>3+</sup>还 原为纳米铁。继续增加 KBH<sub>4</sub> 浓度,材料对亚甲 基蓝的去除率大大下降。因此后续实验选择 0.25 mol/L KBH<sub>4</sub> 来制备 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料。 2.1.6 原位负载时间的影响

分别选择原位负载时间为 0.5、1、1.5、2、 3、4、5 h,复合材料对亚甲基蓝去除实验结果见 图 3(d)。当反应时间由 0.5 h 增加到 3 h, DDBAC/ ATP/nZVI 复合材料对亚甲基蓝的去除率由 66.11% 增加到 90.82%,可能是随着搅拌时间的增长,溶 液中有更多的 Fe<sup>3+</sup>吸附在凹凸棒石上,纳米铁负载 量增多。但反应时间过长,机械搅拌使部分纳米 铁脱落,去除率反而下降。因此实验选择较佳原 位负载时间为 3 h。

综上所述, DDBAC/ATP/nZVI 复合材料的较 佳制备工艺为:凹凸棒石经 300 ℃ 焙烧 1.5 h 后加 入 20 mmol/100 g DDBAC,超声 20 min,然后用 液相还原法原位负载纳米铁,铁土比为 1:3、KBH<sub>4</sub> 浓度为 0.25 mol/L、负载时间为 3 h。 2.2 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料的表征 2.2.1 XRD

由图 4 可知,凹凸棒石 XRD 图谱在 20=9.48°、 12.98°、19.91°处出现了硅酸镁、铝盐的特征衍射 峰,而 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料 XRD 图谱中 此处的峰明显减弱,可能是前处理刻蚀了凹凸棒 石的边缘表面,去除了部分 Mg、Al离子。20= 20.82°、25.72°为 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,改性前后基 本没有变化,表明改性没有破坏凹凸棒石的晶相 结构; 20=30.27°、34.61°处是 CaCO<sub>3</sub> 的特征衍射 峰,在 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料中峰明显变 弱,表明改性去除了部分杂质,这有利于凹凸棒 石比表面积和孔隙数的增大;另外,DDBAC/ ATP/nZVI 的图谱中 20=44.2°处出现纳米铁的特征 衍射峰,表明铁负载成功。



#### 图 4 凹凸棒石(a)和 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料 (b) 的 XRD

Fig.4 XRD patterns of attapulgite (a) and DDBAC/ATP/nZVI composites (b)

#### 2.2.2 红外光谱(IR)

对凹凸棒石、DDBAC/ATP/nZVI 复合材料进行红外光谱分析,结果见图 5。吸收峰 3458~3624 cm<sup>-1</sup>,1650 cm<sup>-1</sup>属于 O-H 伸缩和弯曲振动峰,来源于铝、镁配位的水和凹凸棒石孔道中的水分子<sup>[15]</sup>,复合材料的图谱中有些峰变弱消失,可能是焙烧过程中吸附水和沸石水的脱除所制。800~1200 cm<sup>-1</sup>范围内,特别是 1030 cm<sup>-1</sup>附近吸收峰,为 Si-O、Si-O-Si 的对称或不对称振动,属于凹凸棒石的专属特征峰<sup>[15]</sup>,476、528 cm<sup>-1</sup>处属于 Mg-O、Al-O 的伸缩振动吸收峰,改性前后这些吸收峰基本一致,说明经有机改性和原位负载均未改变凹凸棒石的特征结构。复合材料的 IR 图谱在 2976、2850 cm<sup>-1</sup>处出现新峰,对应于-CH<sub>3</sub>、

-CH<sub>2</sub>-和 C-H 的伸缩振动,表明表面活性剂 DDBAC 成功嫁接在材料表面。



图 5 凹凸棒石(a)和 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料 (b)的 IR

Fig.5 IR spectra of attapulgite (a) and DDBAC / ATP / nZVI composites (b)

#### 2.2.3 扫描电子显微镜 (SEM)

对所制备的 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料及凹 凸棒石在1、2、5 μm 处扫描得到的结果见图 6。 凹凸棒石整体呈片状层链结构,由于范德华力和 氢键的相互作用力,层与层之间比较密集,以块 状晶体束和聚集体的形式存在,与文献所述一致<sup>[16]</sup>。 由图 6 (c)可见凹凸棒石的层片状结构大小不 均,内部孔隙数量较少。改性后,凹凸棒石上明 显可以看到大量均匀分布的球状颗粒(图 6 (d)), 说明纳米铁成功均匀地负载到了凹凸棒石表面, 避免了纳米铁团聚成簇的现象。由图 6 (f)可见 改性后的凹凸棒石明显变蓬松,孔隙数也显著增多。



图 6 凹凸棒石 (a:1  $\mu$ m b: 2  $\mu$ m c: 5  $\mu$ m)和 DDBAC/ ATP/nZVI 复合材料(d:1  $\mu$ m e: 2  $\mu$ m f: 5  $\mu$ m)的 SEM Fig.6 SEM of attapulgite (a:1  $\mu$ m b: 2  $\mu$ m c: 5  $\mu$ m) and DDBAC/ATP/nZVI composites (d:1  $\mu$ m e: 2  $\mu$ m f: 5  $\mu$ m)

#### 2.2.4 比表面积分析 (BET)

对凹凸棒石及 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料进行 BET 测试分析,结果见表 1。凹凸棒石比表面

积为 52.080 m<sup>2</sup>/g,经过改性与负载后 DDBAC/ATP/ nZVI 复合材料的比表面积增加到 84.408 m<sup>2</sup>/g,相 比于凹凸棒石原土增加了 1.62 倍。此外,DDBAC/ ATP/nZVI 复合材料的孔容相比于凹凸棒石增加了 2 倍、孔径增加了 1.84 倍,表明有机改性剂 DDBAC 的加入对纳米铁起到了很好地分散作用,而纳米 铁粒径小,比表面积大,因此使得复合材料的比 表面积大大增加。

# 2.2.5 XPS 分析

对 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料和与亚甲基蓝 反应 30 min 后的复合材料进行 XPS 分析,为进一 步研究反应前后材料铁元素存在形式的变化,绘 制了反应前后材料的 Fe2p 轨道精细谱(图 7)。 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料中 Fe 的结合能为 705.65、719.45 eV,对比 XPS 结合能对照表发现 其对应为 Fe<sup>0</sup>和 Fe2p<sub>3/2</sub> 的卫星峰,而且未出现 Fe 的氧化物的峰,表明复合材料中的纳米铁较稳 定<sup>[17]</sup>。而与亚甲基蓝反应后 DDBAC/ATP/nZVI 复 合材料中的 Fe 的化学位移发生了变化(图7(b)), 结合能增大至710.65、724.45 eV,对应 Fe<sup>2+</sup>,表 明复合材料与亚甲基蓝反应后 nZVI转化成了 Fe<sup>2+</sup>,DDBAC/ATP/nZVI复合材料对亚甲基蓝的 去除发生了明显的化学反应<sup>[18]</sup>。另外图7a中出现 了C1s、N1s、Al2p、Mg1s峰分别来源与DDBAC 的有机改性和凹凸棒石。与亚甲基蓝反应后各原 子含量发生明显变化:因材料表面吸附了亚甲基蓝, C原子含量从42.59%增加到46.24%、N原子含量 从4.12%增加到6.26%,Mg、Al含量基本不变, 而Fe 原子含量因为与亚甲基蓝的生色基团发生反应 而变成 Fe<sup>2+</sup>进入溶液而从34.39%减少到27.93%。

表1	凹凸棒石及 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料的
	BET 参数

Table 1 BET parameters of attapulgite and DDBAC/ATP/nZVI composites

		1	
样品	比表面积/(m²/g)	孔容/(cc/g)	孔(Dv(d))/nm
ATP	52.080	0.079	2.091
DDBAC/ATP/nZVI	84.408	0.158	3.841



图 7 (a):反应前后 DDBAC/ATP/nZVI 的 XPS 全扫描谱 a 前, b 后; (b):吸附亚甲基蓝前后的 DDBAC/ATP/nZVI 的 Fe2p 谱 Fig.7 (a): XPS patterns of DDBAC/ATP/nZVI before(a) and after(b) reaction (b): Fe2p spectra of

DDBAC/ATP/nZVI before and after adsorption of methylene blue

#### 2.3 材料性能研究

2.3.1 材料对亚甲基蓝的较大单位去除量

图 8 表明随着亚甲基蓝浓度的增大,ATP 和 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料对其的去除量均逐渐 增大。通过对 ATP 和 DDBAC/ATP/nZVI 的吸附 数据进行 Langmuir 方程拟合,得到的相关系数分 别为 0.9757、0.9637,计算得 ATP 和 DDBAC/ATP/ nZVI 对亚甲基蓝的较大去除量分别为 100、114.94 mg/g。但明显可以看出 ATP 对亚甲基蓝是吸附作 用,材料后处理不环保,容易造成二次污染。亚 甲基蓝为阳离子型染料,凹凸棒石表面的负电荷 对其有很强的静电吸附作用,此外,经有机改性 后负载的纳米铁具有很强的表面能和氧化还原 能力,会进一步加强对亚甲基蓝的去除能力, 这种协同作用增加了材料对亚甲基蓝的单位去除 容量。





composite for methylene blue

#### 2.3.2 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料稳定性

实验复合材料 0.05 g 分别在制备 0、1、5、 15、30、60 d 后,在 pH 值为 6、温度为 40 ℃ 的 条件下对 25 mL、150 mg/L 的亚甲基蓝溶液应用 效果,实验结果见图 9。在放置 15 d 内,复合材 料对亚甲基蓝的去除率变化并不大,在放置 60 d 后,复合材料对亚甲基蓝的去除率也仅下降了 10.3%, 表明 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料改善了单纯的纳 米铁易氧化的特性,复合材料在 60 d 内性能稳定。

# 2.4 材料对亚甲基蓝的去除机理

通过 DDBAC 阳离子表面活性剂对凹凸棒石 进行有机改性, 第一, 阳离子表面活性剂可以降 低凹凸棒石的负电荷密度,增加凹凸棒石悬浮液 的稳定性,更有利于 nZVI 在凹凸棒石表面的原位 负载。第二,有研究表明,溶液中液膜扩散阻力 对亚甲基蓝在凹凸棒石表面的吸附有很大影响[19]。 DDBAC 作为表面活性剂可以减少亚甲基蓝向凹凸 棒石表面扩散的液膜阻力。由此增加了 DDBAC/ ATP/nZVI 复合材料对亚甲基蓝的去除量。并由 XPS 的实验结果可知,反应之后,材料中 C、 N 含量增加, Fe 含量减少, 这是因为亚甲基蓝被 吸附在材料表面, Fe 将其还原而变为 Fe<sup>2+</sup>进入到 溶液中的原因。根据表征结果我们推测 DDBAC/ ATP/nZVI 复合材料增强对亚甲基蓝去除量的主要 原因和可能存在的反应途径: 首先经有机改性的 凹凸棒石改善了固体表面与溶液之间的液膜阻 力,使亚甲基蓝更容易吸附到材料表面,然后负

载在复合材料中的纳米铁会与吸附在凹凸棒石表面的亚甲基蓝进一步反应,将其还原而自身则转化为 Fe<sup>2+</sup>,接着亚甲基蓝中的生色基团-C=N-和共轭结构被破坏<sup>[20]</sup>。



图 9 DDBAC/ATP/nZVI 复合材料稳定性能 Fig.9 Stability of DDBAC/ATP/nZVI composites

# 3 结 论

(1) DDBAC/ATP/nZVI 复合材料较佳制备工 艺为:凹凸棒石经 300 ℃ 焙烧 1.5 h 后加入 20 mmol/100 g DDBAC 改性剂,超声 20 min,然后用 液相还原法原位负载纳米铁,铁土比为 1:3、 KBH<sub>4</sub> 浓度为 0.25 mol/L、反应时间为 3 h。

(2) XRD、RI、SEM、BET 和 XPS 表明: 相比于原土,复合材料杂质减少,比表面积和孔 容增大,DDBAC 嫁接在凹凸棒石表面,纳米铁也 均匀分散在凹凸棒石上。

(3)制备的复合材料对亚甲基蓝较大单位去 除量为114.94 mg/g,在 60 d 内应用性能稳定。

(4)凹凸棒石的静电吸附作用与纳米铁的强还原作用的协同效应是增大复合材料对亚甲基蓝去除容量的主要原因。DDBAC/ATP/nZVI是一种有应用前景的亚甲基蓝吸附去除材料。

## 参考文献:

[1] Rai H S, Bhattacharyya M S, Singh J, et al. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2005, 35(3):219-238.

[2] Ngulube T, Gumbo J R, Masindi V, et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review[J]. Journal of Environmental Management, 2017,

#### 191:35-57.

[3] Wang J, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview[J]. Science of the Total Environment, 2020, 701:135023.

[4] Deng C, Hu H, Yu H, et al. Facile microwave-assisted fabrication of CdS/BiOCl nanostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(4):2994-3010.

[5] Wang J, Wang S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401:126158.

[6] Katheresan V, Kansedo J, Lau S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4):4676-4697.

[7] Ghasemzadeh G, Momenpour M, Omidi F, et al. Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, 8(4):471-482.

[8] Adeleye A S, Conway J R, Garner K, et al. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286:640-662.

[9] Tara N, Siddiqui S I, Rathi G, et al. Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review[J]. Current Analytical Chemistry, 2020, 16(1):14-40.

[10] Yan W, Lien H L, Koel B E, et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook[J]. Environmental Science:Processes & Impacts, 2013, 15(1):63-77.

[11] Mu B, Wang A. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1):1274-1294.

[12] Chen H, Zhao J, Zhong A, et al. Removal capacity and

adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1):143-150.

[13] Yan L, Qin L, Yu H, et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: kinetic and isotherm modeling[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211:1074-1081.

[14] Moulin P, Roques H. Zeta potential measurement of calcium carbonate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 261(1):115-126.

[15] Frost R L, Xi Y, He H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 341(1):153-161.

[16] Xu J, Zhang J, Wang Q, et al. Disaggregation of palygorskite crystal bundles via high-pressure homogenization[J]. Applied Clay Science, 2011, 54(1):118-123.

[17] Cao Z, Jia Y, Wang Q, et al. High-efficiency photo-Fenton Fe/g- $C_3N_4$ /kaolinite catalyst for tetracycline hydrochloride degradation[J]. Applied Clay Science, 2021, 212:106213.

[18] Jia Y, Ma H, Zhang W, et al. Z-scheme  $SnFe_2O_4$ -graphitic carbon nitride: Reusable, magnetic catalysts for enhanced photocatalytic  $CO_2$  reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383:123172.

[19] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的 吸附动力学[J]. 硅酸盐学报, 2006(6):733-738.

PENG S C, WANG S S, CHEN T H, et al. Adsorption kinetics of methylene blue onto purified palygorskite from aqueous solutions[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006(6):733-738.

[20] Tan K B, Vakili M, Horri B A, et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150:229-242.

(下转第22页)

# Preparation and Properties of Fly Ash Based Porous Ceramics Modified by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

DI Na<sup>1</sup>, LIU Bo<sup>2</sup>, XU Yuanyuan<sup>3</sup>

(1.Changchun Institute of Science and Technology, Changchun 130000, Jilin, China; 2.Chengdu College, University of Electronic Science and Technology of China, Bazhong 611731, Sichuan, China; 3.Institute of

Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China) **Abstract:** This is an article in the field of ceramics and composites. In order to improve the performance of fly ash-based porous ceramic materials, the samples were surface-treated using  $Al_2O_3$  modifying liquid, and physical and mechanical properties, adsorption effects and microscopic experiments were carried out on them. The results showed that the higher the sintering temperature, the smaller the porosity and water absorption of the porous ceramics, and the greater the strength and apparent density. Optimal sintering and molding of porous structures at a temperature of 1100 °C. When the concentration of  $Al_2O_3$  modifying liquid was increased from 0 to 50 mol/L, the saturated adsorption rate of the porous ceramics increased about 6 times, and at the same time, the densities and strengths were also significantly increased. The surface modification effect of the  $Al_2O_3$  modifying liquid promotes the formation of the caliche feldspar crystals, which results in a significant increase in the strength and adsorption properties of the porous ceramics. strength and adsorption performance were significantly improved.

**Keywords:** Ceramics and composites; Porous ceramics; Fly ash; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification; Adsorption performance; Microstructure

(上接第15页)

# Preparation Process of Attapulgite/Nano Iron Composite and its Removal Application to Methylene Blue

HE Guangxi<sup>1</sup>, ZHU Xiaping<sup>1</sup>, WANG Hong<sup>1</sup>, ZHAO Ping<sup>2</sup>, REN Wei<sup>2</sup> (1.College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2.105 Geological Brigade, Guizhou Bureau of Geology & Mineral Exploration & Development, Guiyang 550018, Guizhou, China)

**Abstract:** This is an article in the field of ceramics and composites. Methylene blue is a typical pollutant industrial wastewater.It will bring great harm to the water body if it is discharged arbitrarily without treatment. We prepared a kind of attapulgite/nano iron composite (DDBAC/ATP/nZVI), that the attapulgite was roasted, organic modified and then loaded with nano iron (nZVI) by liquid-phase reduction. The optimum preparation process is obtained: attapulgite raw soil is calcined at 300 °C for 1.5 h, 20 mmol/100 g benzalkonium chloride(DDBAC) is added, then ultrasonic is used for 20 min, and then nano iron is loaded by liquid-phase reduction method. The ratio of iron to soil is 1:3, KBH<sub>4</sub> concentration is 0.25 mol/L and reaction time is 3 h. The XRD, FTRI, SEM, XPS, BET confirm that DDBAC and nano iron are successfully loaded on the surface of attapulgite. The maximum removal of methylene blue by DDBAC/ATP/nZVI is 114.94 mg/g, and the application performance of the DDBAC/ATP/nZVI remains stable within 60 days. **Keywords:** Ceramics and composites; Attapulgite; Nano iron; Benzalkoniumchloride; Methylene blue