

AlgCa/TiO₂ 凝珠吸附-紫外光催化 协同去除水中 Cr(VI) 的研究

李靖*, 王瑜, 余艳, 邱超, 吴光亮, 陈艳, 杨华美
(徐州工程学院材料与化学工程学院, 江苏徐州 221018)

摘要: 包载型光催化剂可有效解决粉末催化剂处理水中污染物时的回收和再循环问题。以 P25TiO₂ 为原料制备 algCa/TiO₂ 凝珠, 利用 XRD、UV-Vis、FESEM、EDX 等技术手段获得催化剂的结构、组成和光吸收性能, 研究 algCa/TiO₂ 吸附-光催化协同去除水中 Cr(VI) 的性能。结果表明, algCa 裸珠对 Cr(VI) 的吸附去除率为 14.5%; 在 30 W 紫外汞灯照射下, algCa/TiO₂-9 通过吸附-光催化将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的效率为 66.9%。algCa/TiO₂ 表面基团与 Cr(III) 产生的静电引力使催化剂表面残留 Cr(III), 4 次循环利用的 algCa/TiO₂ 活性为 53.8%。同时, 提出了吸附-光催化反应机理。

关键词: 吸附-光催化; 协同作用; 六价铬; 固载; TiO₂

中图分类号: O611; O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.026

Removal of Cr(VI) by synergy of algCa/TiO₂ beads absorption and UV photocatalysis

Li Jing*, WANG Yu, YU Yan, QIU Chao, WU Guang-liang, CHEN Yan, YANG Hua-mei
(School of Materials and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China)

Abstract: A supported photocatalyst is preferred for practical water treatment applications of photocatalytic technology, which can solve the recovery and recycle problems of powder photocatalyst in photocatalytic degradation of pollutants in water. AlgCa/TiO₂ beads are prepared with P25TiO₂, sodium alginate and calcium chloride as raw materials. The composition, structure and light absorption properties of AlgCa/TiO₂ beads photocatalyst are characterized by means of XRD, UV-Vis DRS, TEM, FESEM and EDS, and the adsorption-photocatalytic performance to remove aqueous Cr(VI) are investigated. Experimental results show that adsorption removal rate of aqueous Cr(VI) by algCa bare beads is 14.5%. The reduction efficiency of Cr(VI) to Cr(III) reaches 66.9% through synergy of adsorption and photocatalysis over algCa/TiO₂-9 beads under 30 W of ultraviolet light irradiation. The electrostatic attraction between surficial groups of algCa/TiO₂-9 beads and Cr(III) causes residual Cr(III) to leave on the surface of the beads. The activity of algCa/TiO₂ after four cycles of uses remains 53.8%. The adsorption-photocatalysis mechanism is revealed.

Key words: absorption-photocatalysis; synergistic effect; hexavalent chromium; immobilization; titanium dioxide

水环境中的重金属离子具有不可自然降解、可在动植物体内蓄积、通过食物链危害生命体健康等特点^[1-4], 电镀、革制品等工业三废中的 Cr(VI) 是水体中常见的重金属离子污染物, 在水体中具有很强的水体流动性、毒性和致癌性的特点, 严重污染和危害生态环境^[2-3]。目前常用膜分离、吸附、离子交换、化学还原以及电化学技术等处理含 Cr(VI) 废水^[1-4], 但这些方法存在消耗大量化学试剂、产生含铬污泥导致二次污染、净化不彻底等不足^[5]。因此, 高效去除水中 Cr(VI) 的技术对于可持续发展的

生态环境具有重要意义。光催化技术是利用光催化剂受光激发产生光生电子和空穴实现光解水制氢制氧、光催化二氧化碳还原、处理含有机污染物和重金属离子的废水^[6], 高效、经济、安全的催化剂是该技术推广应用的关键。

TiO₂ 是目前商业化应用最广的催化剂之一, 其价带和导带电势分别为 -0.29 eV 和 2.91 eV, 可用于光催化氧化降解有机污染物和还原高氧化态重金属离子^[7], 具有光催化稳定性好、低成本、无毒等优点。但粉体 TiO₂ 用于处理污水时, 需要借助过滤加

收稿日期: 2020-09-27; 修回日期: 2021-06-05

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20171168, BK20190156); 江苏高校青蓝工程资助项目 (2018); 江苏省高校自然科学基金重大项目 (18KJA430015); 大学生创新训练计划项目 (xcx2020132, xcx2021002)

作者简介: 李靖 (1978-), 女, 博士, 教授, 主要从事无机材料制备和光催化去除水中污染物的研究, 通讯联系人, lijingxz111@163.com。

以分离,存在循环使用性能下降、回收成本增加、对水体产生二次污染等不足。研制包载型光催化剂可以经济低耗的从污水溶液中分离出来,具有更强的实用价值。目前文献报道的固体载体有沸石、二氧化硅、炭材料等^[1,4,8]。海藻酸钠是由古罗糖醛酸和甘露糖醛酸通过1:4糖苷键形成的聚阴离子钠盐^[13],通过Ca²⁺置换Na⁺而形成既有弹性又有强度的海藻酸钙(algCa)凝胶,进一步Ca²⁺与古罗糖醛酸键合形成三维网状的egg-box凝胶结构的algCa^[8],具有可生物降解、稳定高、生物兼容性好、无毒、便宜等优点^[9-10]。同时,algCa凝胶富含大量的羟基基团,其开放型的晶格结构可以快速扩散金属离子^[11],已经被用作载体吸附去除水中重金属离子和有机染料等,具有易回收、无二次污染等优点。目前使用海藻酸钠包载半导体催化剂用于吸附和光催化协同去除Cr(VI)的研究较少。

笔者以商用P25TiO₂制备包载型algCa/TiO₂凝珠,考察algNa包载剂、CaCl₂的浓度等制备条件对algCa/TiO₂的吸附和光催化性能的影响,结合测试表征技术分析algCa/TiO₂吸附-光催化协同效应去除Cr(VI)的机理。

1 材料与仪器

1.1 实验试剂

海藻酸钠[algNa, (C₆H₇O₆Na)_n]、二水氯化钙(CaCl₂·2H₂O,分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;商用P25TiO₂光催化剂,德国Degussa公司生产。

1.2 实验仪器

催化剂的物相测试使用X-射线粉末衍射仪(XRD,Cu Kα辐射,λ=0.154 06 nm,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA),德国Bruker公司生产;催化剂的光吸收谱使用Cary-5000紫外-可见-近红外吸收光谱仪进行测试(UV-Vis),美国瓦里安公司生产,以标准BaSO₄作为参比;Cr(VI)水溶液的浓度测定使用紫外-可见分光光度计(UV-5500PC),上海元析仪器有限公司生产;形貌观察采用JEM-1200EX型透射电子显微镜(TEM,工作电压为120 kV),美国FEI公司生产;利用S-4800型场发射扫描电子显微镜(FESEM和EDX,喷金处理60 s,电流为40 mA,加速电压为15 kV,日本日立公司生产)观察algCa/TiO₂的形貌与尺寸、元素组成和相对含量。

2 algCa/TiO₂的制备及光催化性能

2.1 algCa/TiO₂的制备

在50.00 mL、1%~4%的algNa水溶液中分别加入质量为200~600 mg的P25TiO₂,于60℃水浴加热、超声分散3 h后,将上述混合物滴入到50.00 mL、3%~9%的CaCl₂溶液中,液滴下降高度固定在7.00 cm,滴入形成的凝珠在室温下静置24 h,以致完全固化;所得凝珠用二次蒸馏水洗涤数次,在50℃鼓风干燥箱中干燥18 h,所得催化剂微球简称为algCa/TiO₂-1~11,保鲜膜密封保存。实验参数详见表1。

表1 所制产品的性能

名称	w _{algNa} / %	m(P25 TiO ₂)/ mg	w _{CaCl₂} / %	吸附量/ %	Cr(VI)的去除率/ %
algCa/TiO ₂ -1	1	300	5	4.5	55.9
algCa/TiO ₂ -2	2	300	5	5.6	69.2
algCa/TiO ₂ -3	3	300	5	5.1	62.4
algCa/TiO ₂ -4	4	300	5	3.4	45.2
algCa/TiO ₂ -5	3	300	3	6.6	58.8
algCa/TiO ₂ -6	3	300	7	10.1	64.6
algCa/TiO ₂ -7	3	300	9	8.8	63.3
algCa/TiO ₂ -8	3	200	7	7.5	47.2
algCa/TiO ₂ -9	3	400	7	10.0	66.9
algCa/TiO ₂ -10	3	500	7	8.8	65.1
algCa/TiO ₂ -11	3	600	7	9.7	60.4
P25 TiO ₂	—	300	—	11.0	86.5
algCa	3	—	7	14.5	14.5

2.2 algCa/TiO₂的光催化性能

以Cr(VI)水溶液为模型污染物评估algCa/TiO₂的光催化活性。在300.00 mL 50.00 mg/L的Cr(VI)水溶液中加入200~600 mg algCa/TiO₂,以30 W紫外汞灯为光源(λ=254 nm)直射进行光催化反应。光照前,将algCa/TiO₂和Cr(VI)的混合溶液在黑暗中搅拌180 min使其达吸附-脱附平衡;每间隔固定时间取5.00 mL上述反应水溶液,通过二苯基碳酰二肼分光光度法检测(λ_{max}=540 nm)Cr(VI)的浓度^[12]。Cr(VI)的还原率计算式为:

$$\text{Cr(VI)的还原率} = (C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:C_t为t时刻Cr(VI)溶液的吸光度;C₀为初始Cr(VI)溶液的吸光度。

以algCa/TiO₂-9光催化还原50.00 mg/L的Cr(VI)水溶液进行重复循环实验。在第1次光催化反应后,过滤分离的algCa/TiO₂用蒸馏水洗涤、

干燥,进行第 2 次吸附-光催化,标记为 algCa/TiO₂-9-2nd。依次类推,第 3 次和第 4 次的样品为 algCa/TiO₂-9-3rd、algCa/TiO₂-9-4th。

3 结果与分析

3.1 P25TiO₂ 的组成和光学性质分析

P25TiO₂ 的 XRD 及紫外-可见漫反射光谱如图 1 所示。

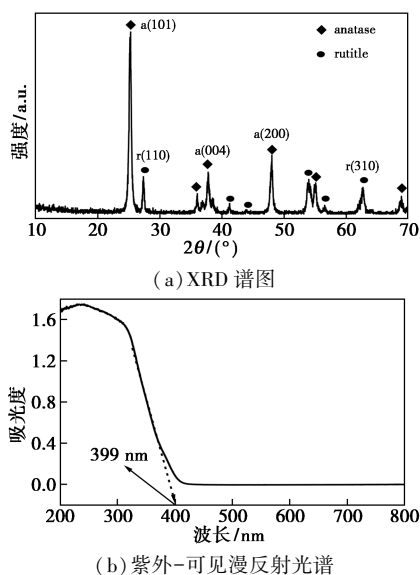


图 1 P25TiO₂ 的 XRD 及紫外-可见漫反射光谱

由图 1(a)中可以看出,P25TiO₂ 的 X 射线谱呈强而尖锐的衍射峰,具有良好的结晶性。与标准卡 JCPDS No.078-2486 和 JCPDS No.089-4920 对照,P25TiO₂ 的衍射峰包含锐钛矿相 TiO₂ 和金红石相 TiO₂,二者的质量比约为 7:3。在 25.1、37.5、47.8、53.6° 的衍射峰对应锐钛矿相 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105) 晶面;27.5、41.3、44.1、54.4、56.7、64.09° 的衍射峰对应金红石相 TiO₂ 的 (110)、(111)、(210)、(211)、(220)、(310) 晶面。由图 1(b)中可以看出,P25TiO₂ 仅在紫外光区具有强吸收,通过计算 P25TiO₂ 的带隙能为 3.21 eV,因此,选择 30 W 汞灯开展光催化实验研究。

algCa/TiO₂ 的制备过程如图 2 所示。由图 2 中可以看出,P25TiO₂ 为 20~30 nm 的颗粒,这是由于 P25TiO₂ 的表面能较大而出现轻微的团聚现象,所制备 algCa/TiO₂ 的直径为 0.15~0.20 cm。

3.2 包载剂质量分数对 algCa/TiO₂ 吸附-紫外光催化协同去除 Cr(VI) 的影响

以 algCa/TiO₂-1~4 处理水中 Cr(VI),考察包载剂 algNa 的浓度对 algCa/TiO₂ 微球的包载厚度和吸附-光催化协同性能的影响,结果如图 3 所示。

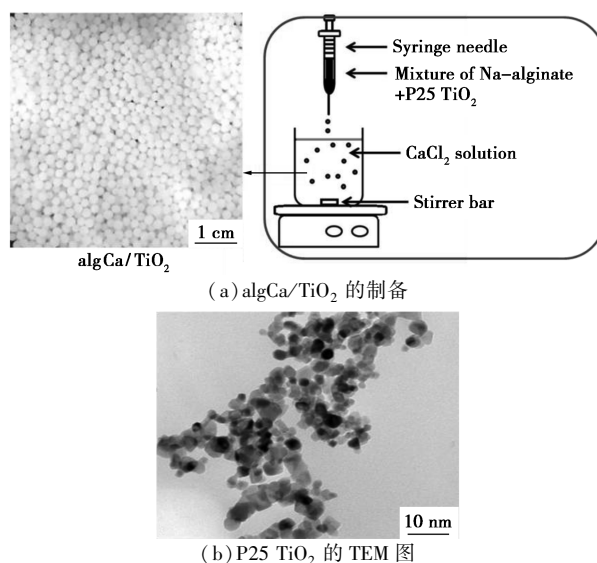


图 2 P25TiO₂ 的 TEM 和 algCa/TiO₂ 的制备

algCa 对水中 Cr(VI) 具有一定的吸附性(14.5%),但在光照过程中并未表现出光催化活性。algCa/TiO₂ 对 Cr(VI) 的吸附去除率不足 10%,光照射 180 min 时,algCa/TiO₂ 对水中 Cr(VI) 的去除率顺序为 algCa/TiO₂-2(61.8%)>algCa/TiO₂-1(55.9%)>algCa/TiO₂-3(50.4%)>algCa/TiO₂-4(45.2%)。制备 algCa/TiO₂ 凝珠时,增大 algNa 浓度可生成的 algCa/TiO₂ 间的作用力增强,所具有的羟基官能团对 Cr(VI) 的吸附能力增强;当 $w_{algNa} > 3\%$ 时,生成的 algCa/TiO₂ 凝胶形成分子间氢键,阻碍吸附位点之间的结合,导致 algCa 与 Cr(VI) 之间的吸附作用力减弱、光催化活性下降。由于 $w_{algNa} \leq 2\%$ 时,所得 algCa/TiO₂ 的膜层较薄,在进行吸附-光催化处理 Cr(VI) 的过程中,由于搅拌等操作导致膜层损坏。综合考虑,使用 $w_{algNa} = 3\%$ 的 algCa 制备 algCa/TiO₂ 凝珠。

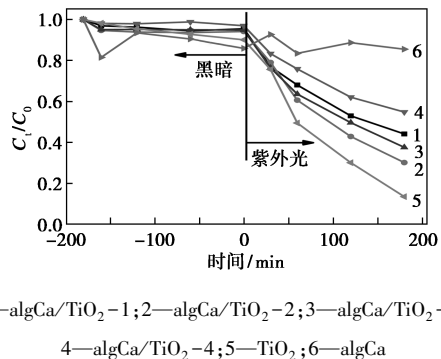


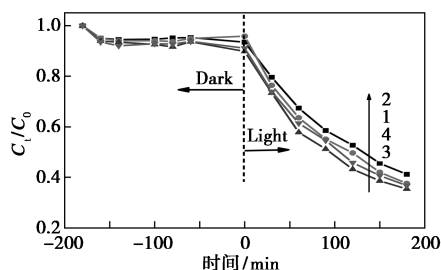
图 3 algCa/TiO₂-1~4、P25TiO₂、algCa 在黑暗和紫外光下对 Cr(VI) 的吸附-光催化性能

由图 3 中可以看出,在相同反应条件下,P25TiO₂ 对水中 Cr(VI) 的光催化还原率(86.5%)

大于 algCa/TiO₂, 这是由于 P25TiO₂ 具有较大的比表面积, 易于吸收水中溶解氧, 锐钛矿与金红石相的组成有助于延长光生载流子的寿命^[13]; 而 algCa 包载 P25TiO₂ 能够产生光生载流子的催化剂与污染物的接触面相对减少, 也减少了反应的活性位点。

3.3 交联剂质量分数对 algCa/TiO₂ 吸附-紫外光催化协同去除 Cr(VI) 的影响

利用 Ca²⁺ 作为交联剂置换 algNa 中的 Na⁺ 得到难溶性的凝胶微球, 若使用低质量分数的 Ca²⁺ 则形成网状孔径较大的凝胶, 不能完全包裹 P25TiO₂; 若使用较高质量分数的 Ca²⁺ 则使网状孔径过小导致高分子联结较紧密, 增加底物扩散阻力。w_{CaCl₂} 为 3%、5%、7%、9% 制备 algCa/TiO₂-3、algCa/TiO₂-5~7 处理水中 Cr(VI) 的效率如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 在 30 W 紫外汞灯照射下, 对 Cr(VI) 的催化活性顺序为 algCa/TiO₂-6>algCa/TiO₂-7>algCa/TiO₂-3>algCa/TiO₂-5, 因此, 使用 w_{CaCl₂} = 7% 制备的 algCa/TiO₂-6 具有最佳的催化性能, 且强度高、持水性好。

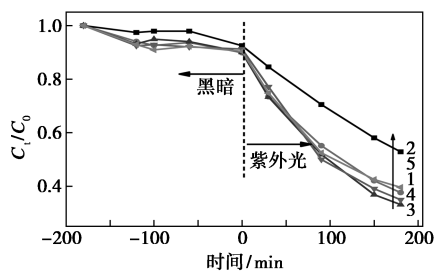


1—algCa/TiO₂-3; 2—algCa/TiO₂-5;
3—algCa/TiO₂-6; 4—algCa/TiO₂-7

图 4 algCa/TiO₂-3、algCa/TiO₂-5~7 在黑暗和紫外光下对 Cr(VI) 的吸附-光催化性能

3.4 催化剂质量对 algCa/TiO₂ 吸附-紫外光协同去除水中 Cr(VI) 的影响

algCa/TiO₂-6、algCa/TiO₂-8~11 在黑暗和紫外光下对水中 Cr(VI) 的催化性能如图 5 所示。



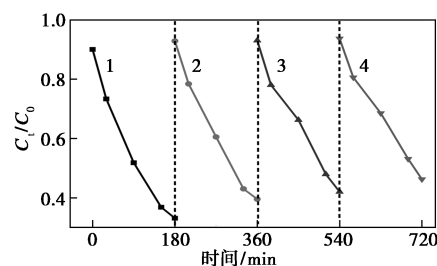
1—algCa/TiO₂-6; 2—algCa/TiO₂-8; 3—algCa/TiO₂-9;
4—algCa/TiO₂-10; 5—algCa/TiO₂-11

图 5 algCa/TiO₂-6、algCa/TiO₂-8~11 在黑暗和紫外光下对水中 Cr(VI) 的催化性能

由图 5 中可以看出, 在 w_{algNa} = 3%、w_{CaCl₂} = 7% 的条件下, 加入 200~600 mg 的 P25TiO₂ 制备 algCa/TiO₂ 在光照 180 min 后, 吸附-光催化还原水中 Cr(VI) 的催化活性顺序为: algCa/TiO₂-9 > algCa/TiO₂-10 > algCa/TiO₂-6 > algCa/TiO₂-11 > algCa/TiO₂-8, 对 Cr(VI) 的还原率依次为 76.7%、65.4%、61.1%、49.7% 和 47.2%, 使用 400 mg P25TiO₂ 制备的 algCa/TiO₂-9 具有最佳的 Cr(VI) 催化性能。

3.5 algCa/TiO₂ 循环去除水中 Cr(VI) 的性能

以 w_{algNa} = 3%、w_{CaCl₂} = 7%、m_{TiO₂} = 400 mg 所制 algCa/TiO₂-9 吸附-紫外光催化 Cr(VI), 考察催化剂的循环利用性能, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 经过 4 次光催化循环利用, algCa/TiO₂-9 对 Cr(VI) 的去除率从 66.9% 下降至第 4 次循环的 53.8%。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次

图 6 algCa/TiO₂-9 紫外光照射下循环处理水中 Cr(VI) 的吸附-光催化活性

3.6 algCa/TiO₂ 吸附-光催化去除 Cr(VI) 的性能分析

algCa/TiO₂-9、algCa/TiO₂-9-2nd 和 algCa/TiO₂-9-4th 的形貌结构如图 7 所示。由图 7 中可以看出, algCa/TiO₂-9 在循环利用的过程中仍能保持催化剂表面及内部都存在疏松孔隙, 为吸附 Cr(VI) 提供活性位点, 但循环使用后催化剂的表面形貌发生了变化, 海藻酸钙表面的褶皱表面随着循环使用次数的增加而逐渐碎化、消失。由图 7(g) 中可观察到均匀分布的 P25 TiO₂ 纳米颗粒, algCa 包裹层的厚度约为 25~35 nm。由于 algCa 表面具有大量的羟基, 在 P25 TiO₂ 和海藻酸钙的界面处, 通过氢键形成稳定的分子间作用力^[21], 形成了“壳-核”紧密结合的包载型催化剂。恰因 algCa/TiO₂ 表面具有大量的羟基, 羟基与 Cr(VI) 之间的静电斥力使 Cr(VI) 难以进入内部, 导致 algCa/TiO₂ 对 Cr(VI) 的去除率低于 P25TiO₂。

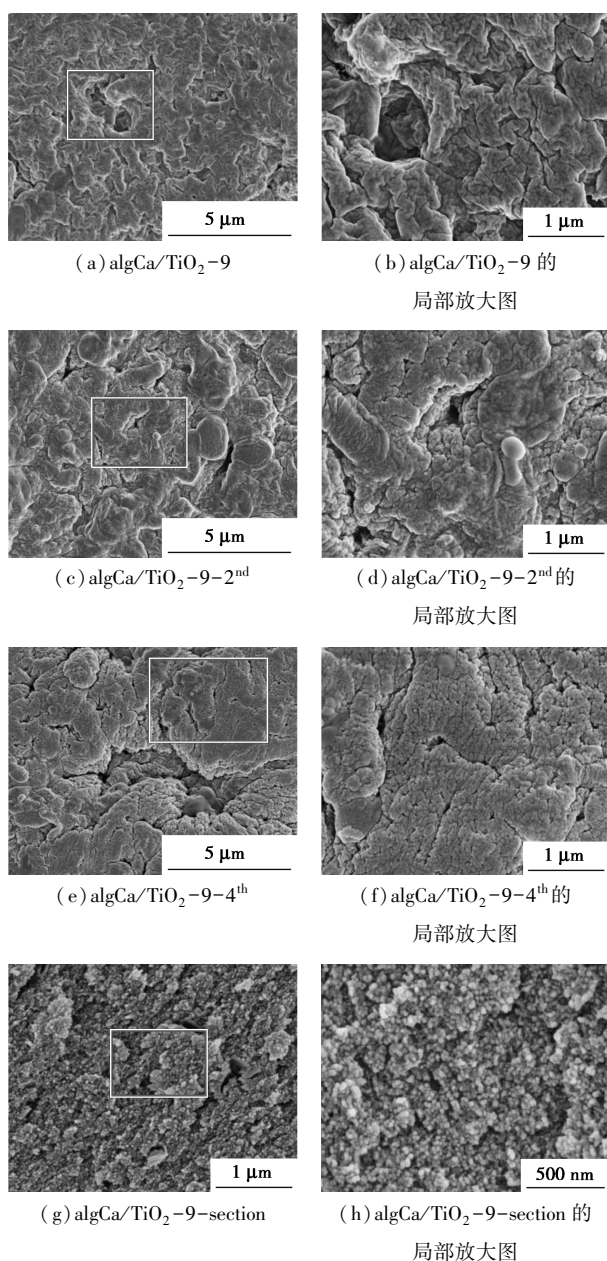
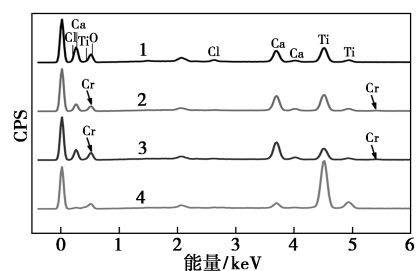


图 7 algCa/TiO₂-9、algCa/TiO₂-9-2nd、algCa/TiO₂-9-2nd和 algCa/TiO₂-9-section 的 FESEM 图

algCa/TiO₂-9、algCa/TiO₂-9-2nd、algCa/TiO₂-9-4th和 algCa/TiO₂-9-section 的 EDS 分析图如图 8 所示。由图 8 中可以看出, algCa/TiO₂-9、algCa/TiO₂-9-2nd、algCa/TiO₂-9-4th和 algCa/TiO₂-9-section 的表面均检测到 Ti、O、Ca 和 Cl 元素,在循环利用后的催化剂 algCa/TiO₂-9-2nd、algCa/TiO₂-9-4th表面均检测到 Cr 元素,Cr 元素的质量分数分别为 1.43%和 1.48%。

根据以上测试结果可知,algCa/TiO₂ 通过吸附作用将 Cr(VI) 吸附在其表面,在受到紫外光照射



1—algCa/TiO₂-9;2—algCa/TiO₂-9-2nd;
 3—algCa/TiO₂-9-4th;4—algCa/TiO₂-9-section

图 8 algCa/TiO₂-9、algCa/TiO₂-9-2nd、algCa/TiO₂-9-4th和 algCa/TiO₂-9-section 的元素分析

时,P25 TiO₂ 吸收光子能量产生光生载流子迁移到催化剂表面。迁移到表面的光生空穴氧化催化剂表面的水生成 O₂ 和 H⁺;光生电子一方面可以将催化剂表面吸附的 Cr(VI) 还原为 Cr(III),同时光生电子也能与 O₂ 结合生成活性基团 O₂⁻,O₂⁻ 活性基团在 H⁺ 协同作用下进一步还原 Cr(VI),如图 9 所示。Cr(VI) 经吸附-催化还原为 Cr³⁺,部分 Cr³⁺ 沉积在催化剂表面与 algCa/TiO₂ 表面的羟基产生强烈的静电吸引作用,形成“绿色凝珠”,导致循环性能下降;此外,催化剂表面形貌的变化是由于重金属 Cr 元素的沉积导致。由于循环 2 次和 4 次后催化剂表面的 Cr 质量分数仅相差 0.05%,这也解释了多次循环利用过程中对 Cr(VI) 的吸附-光催化协同去除效率下降缓慢。

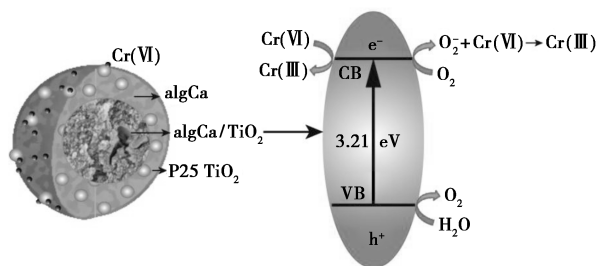


图 9 algCa/TiO₂ 吸附-光催化协同去除水中 Cr(VI) 的反应机理

4 结论

通过 Ca²⁺ 交联海藻酸盐与 P25TiO₂ 得到 algCa/TiO₂,用于吸附-光催化协同去除水中 Cr(VI),其中包载剂海藻酸钠的用量是影响 algCa/TiO₂ 微球催化性能的主要因素。所制 algCa/TiO₂ 吸附-光催化
 (下转第 138 页)

- coated protonic titanate nanobelt composites for both Cr(VI) and humic acid removal[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 785-794.
- [2] Niu H, Zheng Y, Wang S, *et al.* Stable hierarchical microspheres of 1D Fe-gallic acid MOFs for fast and efficient Cr(VI) elimination by a combination of reduction, metal substitution and coprecipitation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 16600-16604.
- [3] 李山, 杜梅先. 活性炭表面改性及其对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2012, 67(7): 2367-2372.
- [4] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 407-418.
- [5] 周鹏, 袁花, 彭平英, 等. 球形聚合单宁-纤维素树脂的制备及吸附性能[J]. *化工学报*, 2018, 69(7): 3076-3082.
- [6] Liu F, Wang Z, Li G. Adsorption of Ag⁺ by persimmon tannins immobilized on collagen fiber[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 52: 7172-7179.
- [7] Huang X, Liao X, Shi B. Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO₂) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173: 33-39.
- [8] Ma Y, Liu W J, Zhang N, *et al.* Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 403-408.
- [9] Liu Q, Liu Q, Li U B, *et al.* Green synthesis of tannin-hexamethylenediamine based adsorbents for efficient removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 352: 27-35.
- [10] Gurung M, Adhikari B B, Alam S, *et al.* Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 405-414.
- [11] Gurung M, Adhikari B B, Morisada S, *et al.* N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129: 108-117.
- [12] Yu J, Luo X G, Liu B, *et al.* Bayberry tannin immobilized bovine serum albumin nanospheres: Characterization, irradiation stability and selective removal uranyl ion from radioactive wastewater[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2018, 6: 15359-15370.
- [13] 韩润平, 房丽燕, 李小钰, 等. 聚乙烯亚胺负载四氧化三铁对刚果红的吸附性能[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2019, 40: 59-65.
- [14] 李章良, 崔芳芳, 杨茜麟, 等. 花生壳活性炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3776-3778.
- [15] 揭诗琪, 乔丽媛, 李明明, 等. 改性生物质材料对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(5): 1362-1369.
- [16] 龚铸, 黎明泊, 夏璐. 螯合改性蔗渣纤维素对 Cr³⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附平衡与动力学研究[J]. *化工技术与开发*, 2018, 47(3): 1-4.
- [17] Jia Y H, Ding L, Ren P Y, *et al.* Performances and mechanism of methyl orange and congo red adsorbed on the magnetic ion-exchange resin [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2020, 65: 725-736. ■

(上接第 132 页)

去除水中 Cr(VI) 的性能均高于 algCa 裸珠, 这是基于 algCa/TiO₂ 是通过将 Cr(VI) 吸附在其表面进而促进光催化还原 Cr(VI), 制备的 algCa/TiO₂ 具有良好的循环稳定性。algCa/TiO₂ 吸附-光催化的协同作用去除水中 Cr(VI) 为粉体催化剂的高效经济循环利用提供了技术支持。

参考文献

- [1] 赵际洋, 程青, 黄继忠, 等. 磁性多孔炭材料的制备及其 Cr(VI) 吸附行为研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(7): 1838-142.
- [2] Ghasemi Z, Sourinejad I, Kazemian H. Kinetics and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption using environmental friendly multi-functional zeolites synthesized from coal fly ash under mild conditions[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 207(6): 1-18.
- [3] Arslanoglu H, Kaya S, Tumen F. Cr(VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture[J]. *Particulate Science and Technology*, 2019, 203(1): 1-14.
- [4] 韩小茜, 刘文华, 李臻, 等. 功能化壳聚糖磁性微球的制备及其对 Cr³⁺、Ni²⁺ 的吸附[J]. *现代化工*, 2017, 37(4): 63-66.
- [5] Aziz H, Adlan M, Ariffin S. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 99(6): 1578-1583.
- [6] Li M, Hu Q, Shan H, *et al.* Fabrication of copper phthalocyanine/reduced graphene oxide nanocomposites for efficient photocatalytic reduction of hexavalent chromium [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 12850-12860.
- [7] Mugunthan E, Saidutta M, Jagadeeshbabu P. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-SnO₂ mixed oxide catalysts[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(7): 929-941.
- [8] 柴雍, 王鸿儒, 姚一军, 等. 海藻酸钠改性材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 57-63.
- [9] Kimling M, Caruso A. Sol-gel synthesis of hierarchically porous TiO₂ beads using calcium alginate beads as sacrificial templates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(9): 4073-4082.
- [10] 谢琪琪, 刘永军, 刘羽, 等. PVA-SA 活细胞固定化载体性能表征及喹啉生物降解特性[J]. *水处理技术*, 2018, 44(3): 49-57.
- [11] Gopalakannan V, Viswanathan N. Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium(VI) removal [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 862-867.
- [12] Li J, Peng T, Zhang Y, *et al.* Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201(7): 120-129.
- [13] 李翠霞, 金海洋, 谭高伟, 等. rGO/TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化性能[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(2): 570-576. ■