

# 天然沸石提质处理污水厂低浓度氨氮的实验研究

闫智杰, 崔建国\*, 李红艳, 张峰  
(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

**摘要:**为探索解决污水处理厂氨氮出水标准不断提高而带来的处理技术难题, 配制了氨氮浓度为 10 mg/L 的模拟废水, 考察了利用天然沸石作为吸附剂对其进行处理的效果, 研究了影响处理效果的主要因素, 并探讨了去除机理。结果表明, 天然沸石对低浓度氨氮具有显著的去除效果; pH、吸附时间、吸附剂投加量、沸石粒径对氨氮的去除率均有影响。在 pH 7.0、沸石投加量为 12 g/L、粒径为 0.6~0.9 mm、吸附时间为 60 min 的条件下, 沸石对氨氮的去除率达到 80.38%, 剩余氨氮小于 2.0 mg/L, 出水可达到 GB 3838—2002 地表水 V 类标准。该工艺在污水处理厂提质中具有重要的应用价值。

**关键词:**天然沸石; 低浓度氨氮; 选择性吸附; 污水厂提质

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0129-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.026

## Experimental study on treatment of low concentration ammoniacal nitrogen in sewage treatment plant by natural zeolite

YAN Zhi-jie, CUI Jian-guo\*, LI Hong-yan, ZHANG Feng

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

**Abstract:** China's requirements for ammoniacal nitrogen content in effluent from sewage treatment plants are becoming more and more strict, which causes treatment technical difficulties in sewage treatment plants. To solve the difficulties, a simulated wastewater with an ammoniacal nitrogen concentration of 10 mg · L<sup>-1</sup> (close to China's GB 18918—2002 Class A standard) is prepared. The effect of treating the simulated wastewater with natural zeolite as adsorbent is explored, the main factors affecting the treatment effect are studied, and the removal mechanism is discussed. Results show that natural zeolite has a significant removal effect on low concentration ammoniacal nitrogen. Adsorbent dosage, pH, adsorption time, and particle size of zeolite all affect the removal rate of ammoniacal nitrogen. The removal rate of ammoniacal nitrogen by zeolite can reach 80.38% and the remaining ammoniacal nitrogen is less than 2.0 mg · L<sup>-1</sup> under the conditions that pH=7.0, zeolite dosage is 12 g · L<sup>-1</sup>, particle size of zeolite is in the range of 0.6~0.9 mm, and adsorption lasts for 60 min. After treatment, the effluent can meet China's GB 3838—2002 surface water class V standard. This process has an important application value in upgrading for sewage treatment plants.

**Key words:** natural zeolite; low concentration ammoniacal nitrogen; selective adsorption; sewage plant upgrading

在我国水环境保护的实践中,氨氮是重要的污染物控制指标,因为它无论对自然环境还是人体健康都可造成不可忽视的伤害。氨氮是造成水体富营养化的重要因素,且在一定条件下易转化成亚硝酸盐,进入人体后会引发人体肠胃障碍、高铁血红蛋白症等,过高的亚硝酸盐还会影响人体对维生素 A 的吸收。因此,处理废水中过量的氨氮对于环境与健康十分必要。

目前对于氨氮废水的处理最常用的是生物法,但对于二级处理后的废水,氨氮浓度低、碳氮磷比例

失衡,因此难以继续采用生物法处理,于是,化学沉淀法、膜分离法、折点加氯法、吸附法等应用广泛<sup>[1]</sup>。相比而言,天然沸石作为一种较廉价且易得的吸附剂,对于废水中的氨氮有较强的选择吸附性能<sup>[2]</sup>,是处理氨氮废水的理想选择。现阶段出于环保考虑,对废水排放提出了更高的水质要求,需要满足地表 V 类水标准甚至更高,其中最难处理的是废水中的氨氮。基于此,研究天然沸石对低浓度氨氮废水的去除效果,并对其影响因素以及去除机理进行探讨,对于探寻污水深度处理的高效解决方案具

收稿日期:2021-02-25;修回日期:2021-04-12

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21676178);山西省自然科学基金项目(201701D121126)

作者简介:闫智杰(1995-),男,硕士生,研究方向为环境水化学及污染防治,406274864@qq.com;崔建国(1965-),男,博士,教授,研究方向为环境污染控制与修复,通讯联系人,afh2005@163.com。

有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂及仪器

实验中用到的天然沸石来自江苏省,为灰绿色颗粒固体。通过研磨和筛分得到粒径范围为 0.6~0.9、0.9~2、2~3 mm 的天然沸石。沸石用去离子水反复冲洗,直至冲洗水不再浑浊,以去除表面泥沙和水溶性残留物等不良物质,并在  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  下烘干 24 h。

碘化汞、碘化钾、氢氧化钠、盐酸、酒石酸钾钠、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  等,均为市售分析纯;实验所需溶液均由 Millipore Milli-Q 超纯水系统配制。

752N 紫外-可见分光光度计(具 10 mm 比色皿);HJ-6A 六联数显控温磁力搅拌器;DHG-9070B 智能型电热恒温鼓风干燥箱;TG328B 光学分析天平;FE28 pH 计。

### 1.2 低浓度氨氮废水的配制及测定方法

考虑到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中一级 A 标准氨氮的限量为 5~8 mg/L,总氮限量为 15 mg/L,本实验用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  配制浓度为 10 mg/L 的氨氮模拟废水。用纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度。

### 1.3 实验方案

采用多批次摇床振荡法进行沸石对氨氮的吸附实验。在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 一定浓度的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液和定量的沸石颗粒,置于 180 r/min 的恒温振荡器中反应一定时间后测定剩余氨氮浓度,并计算相应的去除率。通过改变沸石用量、pH、沸石粒径、吸附时间等因素确定最佳吸附条件,并研究其吸附特性。每组实验设置 3 个平行样本。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然沸石吸附废水中氨氮的影响因素分析

#### 2.1.1 pH 对吸附过程的影响

取 100 mL 初始浓度为 10 mg/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液,设定温度为  $25^\circ\text{C}$ ,吸附剂投加量为 1 g,吸附时间 12 h,用 0.01 mol/L 盐酸溶液和 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液调节水样 pH 为 3~10,考察 pH 对沸石去除氨氮效果的影响,结果见图 1。

结果表明,pH 在 3~7 之间时,沸石对氨氮的去除率逐渐增高,并在 pH 为 7 时去除效果最好,达到 72.7%。当 pH 控制在 5~9 时,沸石去除氨氮效率都可保持在 70%左右,过酸或过碱环境下去除效率

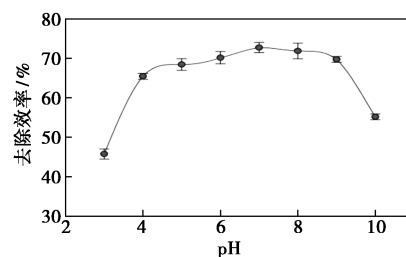
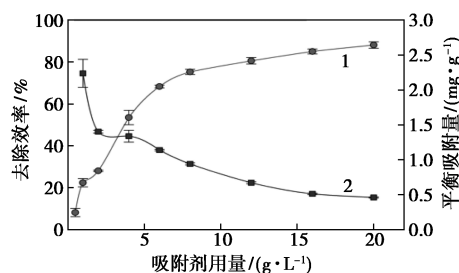


图 1 溶液 pH 对沸石去除氨氮效果的影响

大幅度降低,pH 3 时去除率只有 45.7%,pH 10 时去除率只有 55.1%。这是由于碱性条件下沸石发生部分溶解<sup>[3]</sup>以及  $\text{NH}_4^+$  易转化为氨分子存在于溶液中,不利于被吸附<sup>[4]</sup>。而在低 pH 环境下,溶液中的  $\text{NH}_4^+$  必须与  $\text{H}^+$  争夺沸石的离子交换位点,这种竞争加剧使得氨氮的去除率降低<sup>[5]</sup>。

#### 2.1.2 沸石投加量对吸附效果的影响

取 100 mL 初始浓度为 10 mg/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液,设定温度为  $25^\circ\text{C}$ ,吸附时间 12 h,溶液 pH 7,沸石粒径为 0.6~0.9 mm,沸石投加量分别为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.2、1.6、2.0 g,考察吸附剂投加量对沸石去除氨氮效果的影响,结果见图 2。



1—氨氮去除率;2—平衡吸附量

图 2 吸附剂用量对去除氨氮效果的影响

结果表明,沸石去除氨氮的效率随着吸附剂用量的增加而逐渐提高,沸石投加量从 0.5 g/L 增加到 20 g/L 时,相应的去除率从 8.50% 提高到 93.66%。这是由于吸附剂提供了更多的结合位点,使  $\text{NH}_4^+$  更容易渗透到吸附位点,从而提高了去除率。从图 2 还可看到,沸石投加量超过 12 g/L 后去除率增加相对平缓,继续增加吸附剂用量,去除效率的提高幅度可忽略不计。这可能是由于溶液中几乎所有的离子都与吸附剂结合,以及结合在吸附剂上的离子与溶液中未被吸收的离子之间建立了平衡<sup>[4]</sup>,且在较高的固液比下形成了聚集体或者颗粒沉淀物所致<sup>[6]</sup>。考虑到成本和去除效果,选择沸石的最适投加量为 12 g/L。

#### 2.1.3 粒径以及接触时间对吸附效果的影响

取 100 mL 初始浓度为 10 mg/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液,

设定温度为 25℃, 吸附剂投加量为 1 g, 设定吸附时间分别为 10、20、30、40、50、60、90、120、180、240、300 min, 考察粒径分别为 0.6~0.9、0.9~2、2~3 mm 的沸石颗粒对氨氮去除效果的影响, 结果见图 3。

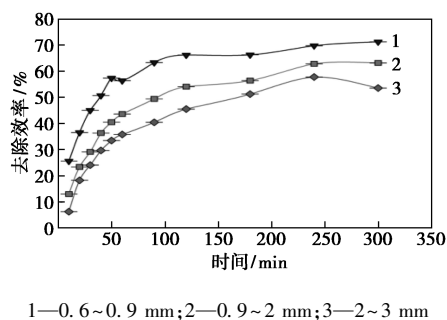


图3 粒径、接触时间对沸石去除氨氮效果的影响

结果表明, 氨氮的去除率随沸石粒径的减小和接触时间的增加而增加。沸石粒径从 2~3 mm 减小到 0.6~0.9 mm, 氨氮的去除效率从 56% 提升到 71%。这是由于沸石粒径越小比表面积越大, 较大的比表面积会促进表面吸附, 使得沸石表面的阳离子与溶液中的阳离子易发生交换<sup>[7]</sup>。此外, 从整体来看, 沸石去除氨氮是一个相对快速的过程<sup>[8]</sup>, 在前 60 min 去除率就达到了 60% 左右, 60~120 min 去除率增长逐渐减缓, 在 120 min 左右吸附达到平衡, 此后不同粒径沸石对氨氮的去除率变化不明显。但是不同粒径的沸石达到吸附平衡的时间不同, 粒径为 0.6~0.9、0.9~2、2~3 mm 的沸石颗粒最佳吸附时间分别为 88、117 和 184 min。小粒径沸石最佳吸附时间明显缩短, 如 0.6~0.9 mm 的沸石 50 min 去除率即可达到 56% 左右。

## 2.2 吸附动力学分析

为研究沸石对氨氮的吸附机理和评估吸附性能, 根据实验结果, 用 Lagergren 伪一阶动力学、Ho 伪二阶动力学模型和分子内扩散模型对实验过程进行描述。

### 2.2.1 伪一阶动力学分析

伪一阶动力学模型是 19 世纪末由 Lagergren 首次提出的<sup>[9]</sup>, 方程式如下<sup>[10]</sup>:

$$dQ/dt = k_1(Q_{e1} - Q_t) \quad (1)$$

式中:  $t$  为吸附反应时间, min;  $Q$  为吸附量, mg/g;  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $Q_{e1}$  为平衡吸附量, mg/g;  $k_1$  为伪一阶吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

根据式(1), 对  $1/Q_t$  和  $1/t$  进行线性拟合, 可以得到沸石吸附氨氮的伪一阶吸附动力学拟合曲线,

见图 4。  $k_1$  和  $Q_{e1}$  可通过斜率和截距计算得到, 见表 1。

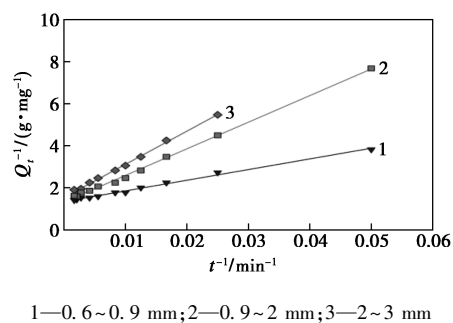


图4 不同粒径沸石吸附氨氮伪一阶动力学拟合曲线

表1 沸石吸附氨氮伪一阶、伪二阶模型拟合参数

沸石粒径/ mm	伪一阶动力学模型		
	$Q_{e1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R_1^2$
0.6~0.9	0.74	18.885	0.9930
0.9~2	0.75	47.970	0.9975
2~3	0.63	51.532	0.9899
沸石粒径/ mm	伪二阶动力学模型		
	$Q_{e2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R_2^2$
0.6~0.9	0.75	0.069	0.9993
0.9~2	0.71	0.034	0.9981
2~3	0.64	0.032	0.9963

粒径为 0.6~0.9、0.9~2、2~3 mm 的沸石颗粒伪一阶动力学模型拟合度  $R_1^2$  分别达到了 0.993 0、0.997 5、0.989 9, 拟合程度较高。不同粒径沸石的平衡吸附量分别为 0.74、0.75、0.63 mg/g, 粒径减小平衡吸附量小幅提升, 说明改变沸石粒径不能明显提升平衡吸附量, 或者说对于平衡吸附量的提升是有限的。伪一阶吸附速率常数  $k_1$  随粒径的增大而增大, 说明粒径对吸附速率影响较大, 且粒径越小吸附速度越快, 达到吸附平衡的时间越短。

### 2.2.2 伪二阶动力学分析

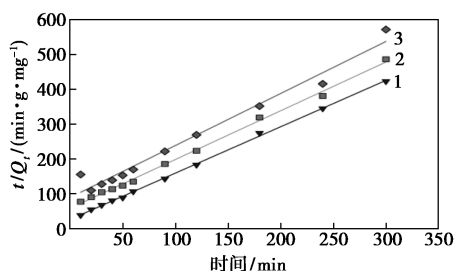
Ho 伪二阶动力学模型认为, 吸附过程中反应速率与  $Q_{e2}$  和  $Q_t$  的差值的二次方成正比<sup>[11]</sup>, 方程式如下:

$$dQ/dt = k_2(Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (2)$$

式中:  $t$  为吸附反应时间, min;  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $Q_{e2}$  为平衡吸附量, mg/g;  $k_2$  为伪二阶吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

根据式(2), 对  $1/Q_t$  和  $t$  进行线性拟合, 可以得

到伪二阶吸附动力学拟合曲线,见图 5。 $k_2$  和  $Q_{e2}$  可通过斜率和截距计算得到,见表 1。



1—0.6~0.9 mm; 2—0.9~2 mm; 3—2~3 mm

图 5 不同粒径沸石吸附氨氮伪二阶动力学拟合曲线

粒径为 0.6~0.9、0.9~2、2~3 mm 的沸石颗粒伪二阶动力学模型拟合度  $R_2^2$  分别为 0.999 3、0.998 1、0.996 3, 明显高于对应的  $R_1^2$ , 说明伪二阶模型更能准确解释沸石吸附低浓度氨氮的过程, 表明化学吸附即离子交换过程是沸石吸附氨氮的主要速率控制步骤<sup>[12]</sup>。粒径为 0.6~0.9、0.9~2、2~3 mm 的沸石伪二阶模型拟合得到的平衡吸附量分别为 0.75、0.71、0.64 mg/g, 与伪一阶模型中的平衡吸附量在数值上很接近, 具体表现为减小粒径对平衡吸附量的提升是有限的。

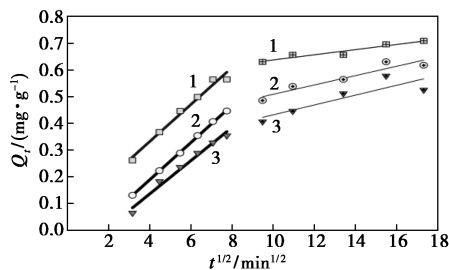
### 2.2.3 颗粒内扩散模型分析

颗粒内扩散模型可用于预测颗粒内扩散是否为速率决定步骤, 其方程式如下:

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中:  $t$  为吸附反应时间, min;  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $k_p$  为颗粒内速率扩散常数,  $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{min}^{1/2})$ ;  $C$  为与边界层厚度相关的常数, mg/g。

根据式(3), 对  $Q_t$  和  $t^{1/2}$  进行线性拟合, 得到沸石吸附氨氮的内扩散模型拟合曲线, 如图 6 所示。第一和第二部分扩散速率常数  $k_{p1}$  和  $k_{p2}$  的值可从线性图的斜率得到, 见表 2。



1—0.6~0.9 mm; 2—0.9~2 mm; 3—2~3 mm

图 6 不同粒径沸石吸附氨氮内扩散模型拟合曲线

表 2 沸石吸附氨氮内扩散模型拟合参数

沸石 粒径/ mm	60 min 前内扩散模型		60 min 后内扩散模型	
	$k_{p1}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$R_3^2$	$k_{p2}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$R_4^2$
0.6~0.9	0.0693	0.9797	0.0097	0.9212
0.9~2	0.0697	0.9993	0.0175	0.8987
2~3	0.0623	0.9820	0.0184	0.7649

由图 6 不同粒径沸石吸附氨氮的内扩散模型拟合曲线可以看到, 此模型并不适用于整个过程。分别对 60 min 前和 60 min 后的点进行拟合, 得到两条拟合曲线。不同粒径沸石 60 min 前的内扩散模型拟合度分别为 0.979 7、0.999 3、0.982 0, 明显优于 60 min 后的拟合度 0.921 2、0.898 7、0.764 9。60 min 前的吸附过程更适用于颗粒内扩散模型, 说明整个吸附过程粒子内扩散并不是唯一的速率控制步骤。

### 2.3 天然沸石吸附低浓度氨氮过程分析

沸石吸附低浓度氨氮溶液是一种前期快速进行、中期吸附速度减缓、后期逐渐达到吸附平衡的过程, 且粒径越小达到吸附平衡越快。这是由于前期吸附阶段, 沸石表面吸附位点较多,  $\text{NH}_4^+$  快速抢占位点, 吸附快速进行。随着吸附位点的减少吸附过程逐渐减缓直至达到吸附平衡。在吸附动力学研究中, 伪二阶动力学模型比伪一阶动力学模型更加准确地拟合了实验数据。在颗粒内扩散模型拟合中, 两段不连续的拟合曲线可以表明沸石对氨氮的吸附涉及表面吸附和粒子内扩散两个阶段, 这说明粒子内扩散不是唯一的速率控制步骤。结合图 6 和图 3 可以看出, 在前 60 min 内沸石对氨氮的吸附主要靠边界层内扩散<sup>[13]</sup>, 即外表面吸附或大孔扩散<sup>[14]</sup>, 此后的吸附主要靠粒子内扩散或小孔扩散进行。因此吸附过程中, 开始阶段发生快速扩散, 最后在内表面发生非常缓慢的扩散, 这与之前学者们的研究结果一致<sup>[15-16]</sup>。

## 3 结论

沸石去除低浓度氨氮废水的研究主要结论如下:

(1) 沸石对氨氮具有一定的吸附效果且吸附具有选择性。

(2) 溶液 pH、吸附剂用量、吸附时间、粒径都是影响吸附效果的因素, 吸附剂用量越大、粒径越小去除率越高, 吸附过程越迅速。沸石在中性条件下对

氨氮的吸附效率较高。沸石在 pH 7.0、投加量为 12 g/L、粒径为 0.6~0.9 mm、吸附时间为 60 min 的条件下对氨氮的去除率达到 80.38%, 满足地表 V 类水标准要求。

(3) 相比伪一阶模型, 伪二阶动力学模型可以更准确地描述沸石去除氨氮的动力学规律, 说明吸附过程以化学吸附为主; 且颗粒内扩散模型仅适用于上述两种吸附过程的某一阶段, 表明沸石对氨氮的吸附在前 60 min 内主要靠边界层内扩散, 此后的吸附主要靠粒子内扩散或小孔扩散进行。

### 参考文献

- [1] 李丹, 沈存花, 刘佛财, 等. 低浓度氨氮废水处理技术研究进展 [J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1274-1280.
- [2] 张昕, 塔娜. 沸石在污水处理中的应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2011, 31(7): 13-17.
- [3] Saltal K, Sar A, Aydın M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 258-263.
- [4] Khosravi A, Esmhosseini M, Khezri S. Removal of ammonium ion from aqueous solutions using natural zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(8): 2905-2917.
- [5] Qi D, Liu S, Cao Z, et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite [J]. Separation & Purification Technology, 2005, 44(3): 229-234.
- [6] Huang H, Xiao X, Bo Y, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 247-252.
- [7] Wen D, Ho Y S, Tang X. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1/2/3): 252-256.
- [8] Dimova G, Mihailov G, Tzankov T. Combined filter for ammonia removal—Part I: Minimal zeolite contact time and requirements for desorption [J]. Water Science & Technology, 1999, 39(8): 123-129.
- [9] Vernadakis A. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. Zeitschrift Für Chemie Und Industrie Der Kolloide, 1907, 2(1): 15-15.
- [10] Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood [J]. 1998, 76(2): 183-191.
- [11] Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Research, 1984, 18(12): 1501-1507.
- [12] Zhang M, Zhang H, Dan X, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method [J]. Desalination, 2011, 271(1/2/3): 111-121.
- [13] Mohan S V, Karthikeyan J. Adsorptive removal of reactive azo dye from an aqueous phase onto charfines and activated carbon [J]. Clean Technologies & Environmental Policy, 2004, 6(3): 196-200.
- [14] Widiastuti N, Wu H, Ang H M, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [J]. Desalination, 2011, 277(1/2/3): 15-23.
- [15] Booker N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. Water Science & Technology, 1996, 34(9): 17-24.
- [16] Lei L, Li X, Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite [J]. Separation & Purification Technology, 2008, 58(3): 359-366. ■

### (上接第 128 页)

- [4] 李先学, 陈彰旭, 沈高扬, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解染料废水的研究进展 [J]. 染料与染色, 2010, 47(2): 42-45, 36.
- [5] Bai X, Jie W, Tian B, et al. Size effect on optical and photocatalytic properties in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(7): 3595-3601.
- [6] 王力, 周士旭, 张富臣, 等. 溶胶-凝胶法制备铁酸铋纳米颗粒及催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 81-83.
- [7] Chen X, Qiu Z, Zhou J, et al. Large-scale growth and shape evolution of bismuth ferrite particles with a hydrothermal method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126: 560-567.
- [8] Safi R, Shokrollahi H. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) as a ferroelectro-magnetic material [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2012, 40(1-2): 6-15.
- [9] Sun X, Liu Z, Yu H, et al. Facile synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by modified microwave-assisted hydrothermal method as visible light driven photocatalysts [J]. Materials Letters, 2018, 219(15): 225-228.
- [10] 袁文俊, 周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施 [J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 59-61.
- [11] Liao D L, Badour C A, Liao B Q. Preparation of nanosized TiO<sub>2</sub>/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2008, 194: 11-19. ■