网络出版时间：2018-11-22 15:24:32
网络出版地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1844.X.20181122.1524.012.html

第 37 卷 第 12 期 环 境 化 学 Vol. 37, No. 12
2018 年 12 月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY December 2018

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018012905
张林, 冯江涛, 王宁, 等.甘氨酸改性 TiO_2 材料的合成及其对染料的吸附性能[J].环境化学, 2018,37(12): - .
ZHANG Lin, FENG Jiangtao, WANG Ning, et al. Study on the preparation of glycine functionalized TiO_2 adsorbent and its adsorption performance for organic dyes[J].Environmental Chemistry,2018,37(12): - .

甘氨酸改性 TiO_2 材料的合成及其对染料的吸附性能*

张 林 冯江涛** 王 宁 徐 浩 延 卫

(西安交通大学,能源与动力工程学院环境工程系, 西安, 710049)

摘 要 本文以钛酸异丙酯为钛源,以甘氨酸(gly)为改性材料,通过水解法在比较温和的条件下合成了二氧化钛(TiO_2-gly)吸附剂,同时以亚甲基蓝 (MB) 和酸性红 G (ARG) 两种染料为处理对象,考察了合成的 TiO_2 的吸附性能,并将之与 P25 材料进行对比.结果表明:经过甘氨酸改性的 TiO_2 吸附剂的比表面积大幅提升到 354.2 $m^2 \cdot g^{-1}$;改性 TiO_2 对亚甲基蓝 (100 $mg \cdot L^{-1}$) 和酸性红 G (100 $mg \cdot L^{-1}$) 两种染料的吸附能力得到较大提高,最大吸附量分别为 49.25 $mg \cdot g^{-1}$ 和 43.98 $mg \cdot g^{-1}$,远高于 P25 对二者的吸附容量(分别为 28.24 $mg \cdot g^{-1}$ 和 16.40 $mg \cdot g^{-1}$); P25 的吸附主要受物理吸附作用控制,而改性 TiO_2 吸附剂 20 min 即可达到吸附平衡,并展现出准二级动力学和 Langmuir 吸附等温线特性,这表明吸附剂与染料分子之间主要为化学吸附.另外,通过吸附影响因素实验发现通过增延长吸附时间、控制 pH 都能提高该吸附剂的吸附性能,而改性 TiO_2-gly 吸附剂经过 5 次再生循环实验后仍展现出较好的吸附性能.

关键词 TiO_2, 吸附, 甘氨酸改性, 酸性红 G, 亚甲基蓝, 染料.

Study on the preparation of glycine functionalized TiO_2 adsorbent and its adsorption performance for organic dyes

ZHANG Lin *FENG Jiangtao*** *WANG Ning* *XU Hao* *YAN Wei*

(School of energy and power engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

Abstract: In this research, the TiO_2 adsorbent (TiO_2-gly) was prepared by the hydrolysis of isopropyl titanate in glycine solution under moderate condition. Then cationic dye Methylene Blue (MB) and anionic dye Acid Red G (ARG) were employed to be the targeted containments to investigate the adsorption performance of TiO_2-gly in comparison with P25. It was found tha the specific surface area of the as-prepared TiO_2-gly was also enlarged by glycine modification (354.2 $m^2 \cdot g^{-1}$ from 48.5 $m^2 \cdot g^{-1}$. The glycine functionalized TiO_2 adsorbent also showed greater adsorption capacities (MB 49.25 $mg \cdot g^{-1}$ and ARG 43.98 $mg \cdot g^{-1}$) than P25 (MB 28.24 $mg \cdot g^{-1}$ and ARG16.40 $mg \cdot g^{-1}$). To study the mechanism of TiO_2 adsorption, the theories and technologies of adsorption equilibriums and adsorption kinetics were both adopted and the data proved that the adsorption process of the employed dyes onto TiO_2-gly mainly depended on the chemisorption while physisorption was the dominant process onto P25. In addition, the adsorption capacities of TiO_2-gly can be improved by prolonging the adsorption time and the controlling pH value of the adsorption

2018 年 1 月 29 日收稿(Received: January 29, 2018).

* 国家自然科学基金(21307098,21507104)和中央高校基本科研业务费资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21307098,21507104) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

** **通讯联系人**,Tel:029-82668572,E-mail: fjtes@xjtu.edu.cn

Corresponding author, Tel:029-82668572,E-mail: fjtes@xjtu.edu.cn

system. The modified TiO_2 also shows good adsorption regeneration performance.

Keywords: TiO_2, adsorption, glycine functionalization, Acid Red G (ARG), Methylene Blue (MB), dyes.

我国作为纺织品生产和加工的大国,每年的染料生产量达 1.5×10^5 t,其中约 10%-20%随着废水直接排放到水体中,造成水体严重污染[1].印染行业排放的污水水量比较大、有机物含量相对比较高、色度高、碱性强、水质变化不规律[2],如果排入水体,不仅会造成水体感观变差,而且会阻碍光线进入水体,影响水体的透明度和溶解氧浓度,从而影响水域系统中动植物和微生物的生存.另外,印染废水大部分具有潜在生物毒性,不能或者难以生物降解[3].因而,染料废水属于长期困扰人们的难处理的工业废水之一.

吸附法以其能够选择性地富集某些化合物的特性在废水处理领域有着特殊的地位[4].近年来,二氧化钛材料因其具有粒径小,比表面积大,分散性好,环境友好等特点被越来越多地用于吸附处理各类废水.

本研究拟利用甘氨酸改性 TiO_2材料,并以酸性红 G 和亚甲基蓝作为目标污染物研究改性 TiO_2的吸附性能.通过傅立叶红外光谱(FT-IR)、BET 比表面积、Zeta 电位以及场发射扫描电镜(SEM)等测试手段和吸附等温线、吸附动力学等模型,探究甘氨酸改性 TiO_2的表面性质和吸附行为.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 主要试剂和仪器

甘氨酸(gly),分析纯,国药集团化学试剂有限公司.亚甲基蓝(MB,相对分子量 319.85),分析纯,国药集团化学试剂有限公司.酸性红 G(ARG,相对分子量 509.43,工业级),使用前经过重结晶.P25,市售.

日本 JEOL 公司 JSM-6700F 场发射扫描电镜;德国 Brook 公司傅里叶红外光谱仪;北京彼奥德电子有限公司的 BET 比表面积测试仪;尤尼科(上海)仪器有限公司的 UV2600A 紫外可见分光光度计;德国 Brook 公司 90Plus Zeta 电位测试仪.

1.2 吸附剂的制备

将 10 mL 钛酸异丙酯加入 4 mL 正丙醇中混合均匀,逐滴加入到 200 mL 浓度为 0.16 $mol\cdot L^{-1}$甘氨酸水溶液中,在 65 ℃条件下搅拌 2 h 后停止加热,继续搅拌至室温,抽滤后用去离子水洗至滤液为中性,将固体产物置于 60 ℃烘箱烘干后研磨保存备用.

1.3 实验方法

1.3.1 吸附动力学实验

称量 0.16 g 样品于离心管中,加至 80 mL 浓度为 100 $mg\cdot L^{-1}$的染料中,置于 25 ℃的摇床中振荡吸附.分别在 0、1、2、5、10、20、40、60、90、120 min 取样,使用 0.45 μm 的滤膜过滤后测定其在最大吸收波长的吸光度(ARG 531 nm,MB 664 nm),计算其吸附量.以时间 t (min)为横坐标,吸附量 q_t($mg\cdot g^{-1}$)为纵坐标绘制吸附动力学图,并对其进行准一级($q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$)和准二级吸附动力学($q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$)拟合,其中 k_1(min^{-1})为准一级动力学模型的吸附速率常数,k_2($g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$)准二级动力学模型的吸附速率常数.

1.3.2 吸附等温实验

称量一系列 0.04 g 样品于离心管中,加入 20 mL 浓度分别为 0、100、200、300、400、500 $mg\cdot L^{-1}$的染料溶液,置于恒温摇床中振震荡吸附 120 min 后过滤并测定其在最大吸收波长的吸光度,计算吸附量.等温线实验分别在 15 ℃、25 ℃、35 ℃以及 45 ℃下进行.以溶液中染料的平衡浓度 C_e($mg\cdot L^{-1}$)为横坐标,样品的平衡吸附量 Q_e($mg\cdot g^{-1}$)为纵坐标绘制吸附等温线图,并对其进行 Langmuir($Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$)和 Freundlich($Q_e = K_F C_e^{1/n}$)等温线模型拟合,其中 K_L为结合常数/$L\cdot mg^{-1}$,K_F为吸附平衡常数/$L\cdot g^{-1}$,$1/n$

表示与吸附亲和力有关常数.

2　结果与讨论(Results and discussion)

2.1　吸附剂的表征与分析

2.1.1　SEM

图 1 是合成的 TiO_2-gly 吸附剂和 P25 的 SEM 图.从图 1 可以看出,两种样品都是颗粒状的结构,但是颗粒尺寸和堆积程度有差异.TiO_2-gly 的颗粒分布较为均匀,而 P25 有明显堆积.对比两者的粒径,P25 在 83 nm 左右,而 TiO_2-gly 则在 170 nm 左右,这种颗粒尺寸增大的情况主要是由于 TiO_2 表面具有大量有机官能团造成的.

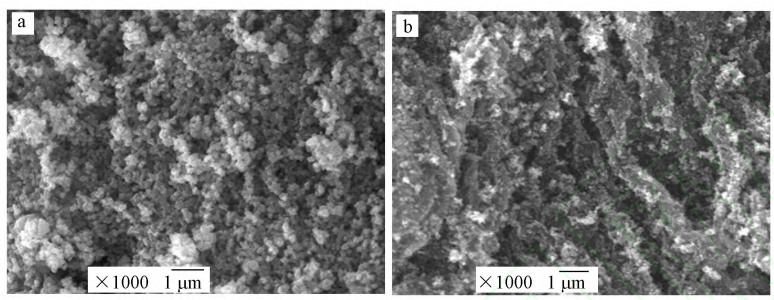

图 1　(a) TiO_2-gly 和(b) P25 的 SEM 图

Fig.1　SEM images of samples:(a)TiO_2-gly,(b)P25

2.1.2　FT-IR

图 2 是 TiO_2-gly 吸附剂和 P25 的红外光谱图.根据图 2,TiO_2-gly 和 P25 均在 3420 cm^{-1}左右处出现了 1 个峰,这可能是由于样品表面的羟基造成的[5],然而有所不同的是 TiO_2-gly 的峰大而宽,而且较 P25 的峰有所右移,另外再结合 1715 cm^{-1}处的 C=O 对应的尖峰以及 1180 cm^{-1}处对应的 C—N 伸缩振动峰,可以判断 TiO_2-gly 在 3420 cm^{-1}处这样的峰型应该是游离的—OH 以及—NH_2 键共同作用的结果.从图中还能看出,TiO_2-gly 中存在 COO^-的对称和反对称的伸缩振动峰(1500 cm^{-1},1458 cm^{-1}),这表明在制备过程中甘氨酸与二氧化钛发生了配位反应[6],而对称和反对称峰值的差值 Δv 为 42 cm^{-1}.根据文献报道[7-9],当 Δv <100 cm^{-1}时则表明甘氨酸和二氧化钛之间主要是以螯合的方式进行结合的.此外,在 1402 cm^{-1},1180 cm^{-1}, 1065 cm^{-1}处的峰分别是由 C—O、C—N、C—C 的伸缩振动引起的.400—800 cm^{-1}之间则是二氧化钛的 O—Ti—O 的振动峰,这表明表面具有氨基、羧基、羟基的 TiO_2 被成功制备.而 P25 除了典型的 O—Ti—O 峰和较弱的水峰,还有一些细小的杂峰,这可能是由于工业生产的 P25 表面具有一些其他杂质而造成的.

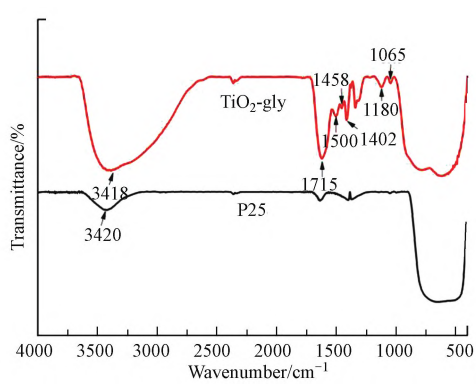

图 2　TiO_2-gly 和 P25 的红外光谱图

Fig.2　FT-IR spectra of TiO_2-gly and P25

2.1.3 Zeta 电位

图 3 是 TiO_2-gly 和 P25 的 Zeta 电位随 pH 的变化情况.从图 3 可以看出,TiO_2-gly 和 P25 的等电点分别为 4.0 和 6.0,这表明在样品合成的过程中,不同官能团的引入对 TiO_2的表面带电情况产生了一定的影响,其中酸性基团更占优势,使得吸附剂表面带负电.这表明在对染料的吸附中 TiO_2-gly 将更有利于阳离子染料的吸附.

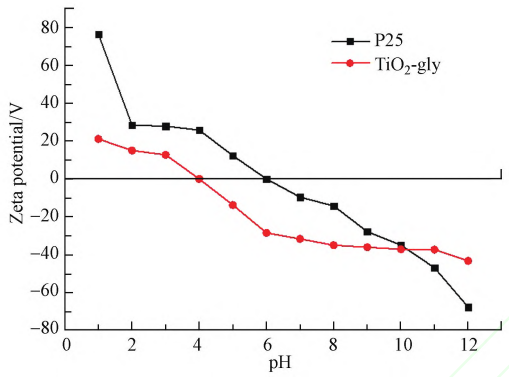

图 3 TiO_2-gly 和 P25 的 Zeta 电位变化图

Fig.3 Zeta potentials of TiO_2-gly and P25

2.1.4 BET 分析

采用 BET 法测定样品的比表面积(S_{BET})、孔体积(V)和平均孔径(R),测得结果如表 1 所示.P25 的孔体积和比表面积都比较小,这表明 P25 的堆积程度要比 TiO_2-gly 大,这也与 SEM 的结果一致.经过甘氨酸改性的 TiO_2的比表面积大大提高,但是 TiO_2-gly 的平均孔径又小于 P25,这表明使用甘氨酸改性大大改变了 TiO_2的表面结构,这也将会进一步影响 TiO_2-gly 的吸附性能.

表 1 TiO_2-gly 和 P25 的 BET 分析

Table 1 Textural properties of TiO_2-gly and P25

Samples	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	R/nm
P25	48.5	0.26	10.7
TiO_2-gly	354.2	0.52	2.9

2.2 吸附剂的吸附性能研究

2.2.1 pH 的影响

为了考察溶液 pH 对 TiO_2吸附性能的影响,采用染料 ARG 和 MB 初始浓度均为 200 $mg \cdot L^{-1}$,吸附剂用量为 2 $g \cdot L^{-1}$,温度为 25 ℃,吸附时间为 120 min,将溶液体系调至不同 pH 后进行吸附实验.在实验 pH 范围内 ARG 和 MB 的紫外扫描(如图 4)峰型和最大吸收波长并没有发生明显的变化,因此在实验范围内两种染料的结构并没有发生显著改变.吸附量随溶液 pH 的变化如图 5 所示.结果表明,无论是 P25 还是 TiO_2-gly,它们对酸性红 G 的吸附量都是随 pH 的增大而减小,而对亚甲基蓝则是 pH 越大,吸附越好.而且,从图中也可以看出,对 ARG 和 MB 的最大吸附分别是 pH 1 和 pH 11 时.这种情况是与 Zeta 电位的测试情况是一致的,TiO_2-gly 的等电点为 4,那么当 pH 值小于 4 时,吸附剂表面带正电,由于静电作用,溶液中的 H^+此时是有利于带负电的阴离子染料 ARG 的吸附而不利于带正电的阳离子染料 MB 吸附的,而当 pH 值大于 4 时,吸附剂表面带负电荷,情况则相反,MB 的吸附情况大大改善而 ARG 的吸附则很差.对于等电点为 6 的 P25 来说,造成这种现象的原因亦然.另外,在图中还可以看出,吸附 ARG 时,当 pH<5 时,TiO_2-gly 的吸附量是要高于 P25 的;而吸附 MB 时,无论 pH 为多少,TiO_2-gly 的吸附量则始终要高于 P25.

为了让 TiO_2吸附剂进行更有效的吸附(如图 6),在后面的吸附实验前,吸附剂都进行了相应的酸碱活化处理,即吸附 ARG 前用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$的 HNO_3处理,吸附 MB 前用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$的 NaOH 处理.

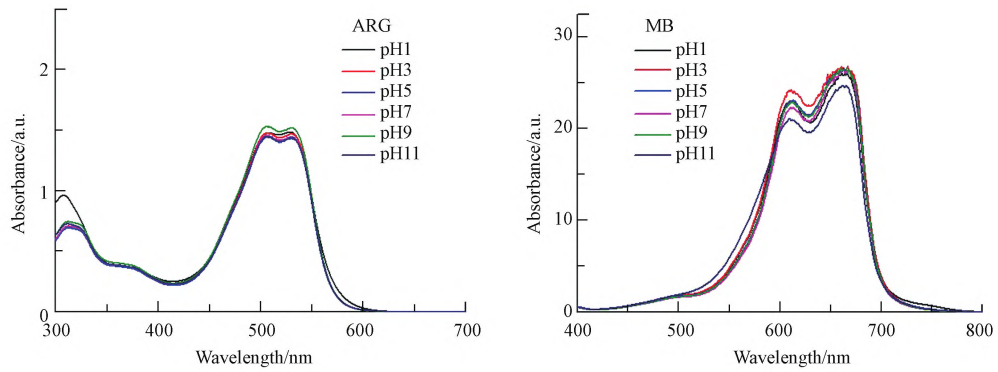

图 4　不同 pH 下染料 ARG 和 MB 的紫外扫描图

Fig.4　UV spectrum of dye ARG and MB under different pH

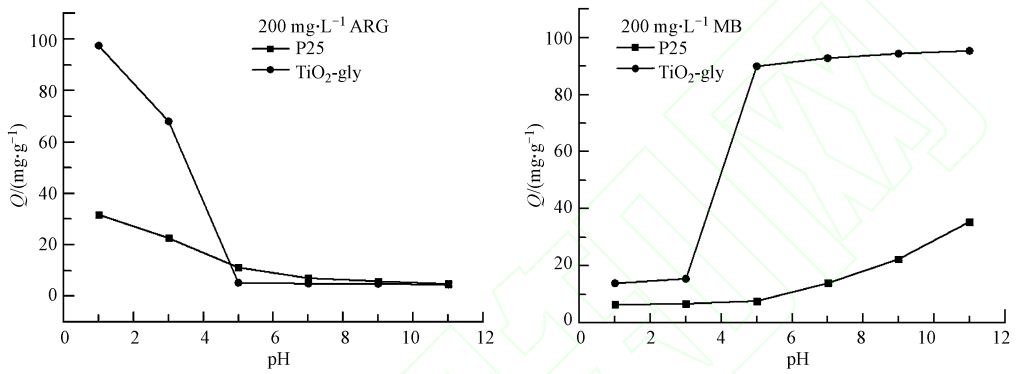

图 5　pH 对 TiO_2 吸附性能的影响:(a) ARG,(b)MB

Fig.5　Effects of pH on the adsorption capacities of TiO_2-gly and P25

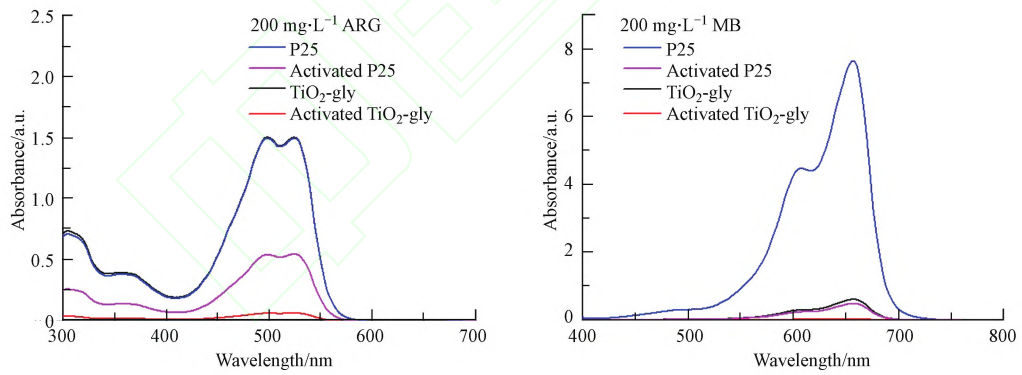

图 6　酸碱活化对 TiO_2 吸附染料的影响

Fig.6　Effects of activation on the adsorption capacities of TiO_2

2.2.2　吸附剂量的影响

ARG 和 MB 的初始浓度为 200 mg·L^{-1},温度为 25 ℃,吸附时间为 120 min,考察不同吸附剂用量对吸附的影响,结果如图 7 所示.从图 7 可以看出,随着吸附剂用量的增加,TiO_2-gly 和 P25 对 ARG 和 MB 的吸附效率都是逐渐增加的,这主要是由于吸附剂量增加后吸附剂表面的有效吸附位点必然也是随之增加的,那么在一定染料浓度的条件下,吸附效率则必然随之提高,而对于 TiO_2-gly 吸附 MB 而言,吸附剂量逐渐增加,吸附效率并没有呈现线性上升的趋势,而是在吸附剂量达到 1.5 g·L^{-1}后上升减缓,这主要是由于相比 P25,TiO_2-gly 的吸附性能明显得到了较大的提高,尤其是对于 MB 的吸附,在吸附量为 1.5 g·L^{-1}时 MB 的吸附效率就达到了 73.0%,因而吸附剂量继续增加,吸附效率的提高并不是很明显.

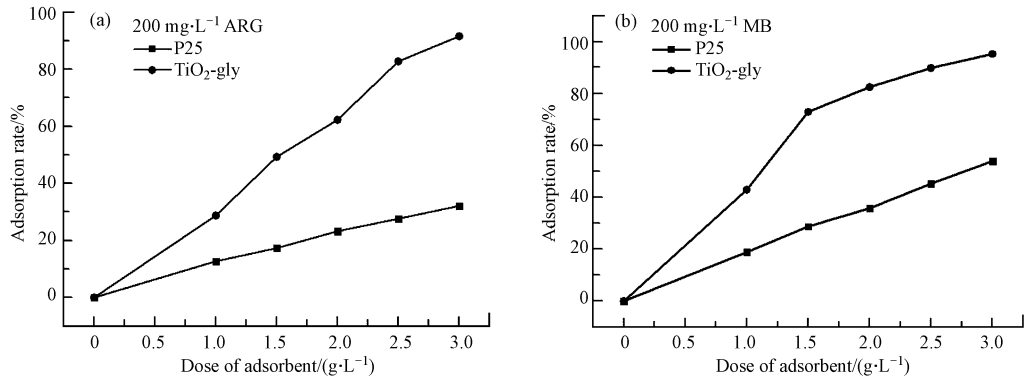

图 7 吸附剂量对 TiO_2 吸附性能的影响:(a) ARG,(b) MB

Fig.7 Effects of dosage on the adsorption capacities of TiO_2-gly and P25:(a) ARG,(b) MB

2.2.3 盐离子浓度的影响

图 8 为盐离子浓度对吸附 ARG 和 MB 的影响图.同样选择 200 mg·L^{-1}的 ARG 和 MB 溶液,吸附剂量为 2 g·L^{-1},温度为 25 ℃,吸附时间为 2 h,体系中加入不同浓度的氯化钠.结果如图 8 所示,TiO_2-gly 和 P25 的吸附性能是都是随氯化钠浓度的提高而降低的,而 TiO_2-gly 的吸附受盐离子影响更大.这主要是与吸附机理有关,因为电解质的加入会大大削弱染料分子和吸附剂之间的静电作用,同时盐离子还会与染料分子发生竞争吸附[10],这就造成了吸附剂表面的有效吸附位点大大减少,因而吸附量也随之减小.

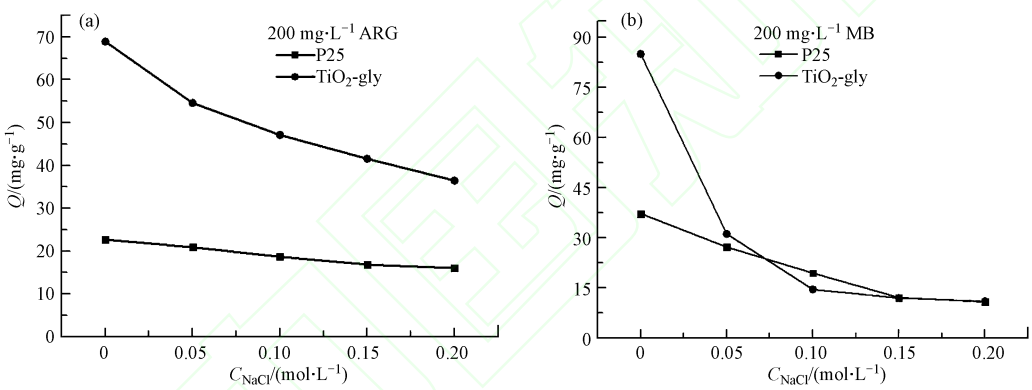

图 8 盐离子浓度对 TiO_2 吸附性能的影响:(a) ARG,(b) MB

Fig.8 Effects of f ionic concentration on the adsorption capacities of TiO_2-gly and P25:(a) ARG,(b) MB

2.2.4 吸附动力学分析

图 9 展示的是初始浓度为 100 mg·L^{-1},吸附剂量为 2 g·L^{-1},温度为 25 ℃,吸附时间为 2 h 时,P25 和 TiO_2-gly 对 ARG 和 MB 的准一级动力学和准二级动力学的拟合曲线图.相关数据见表 4.从图 9 可以看出,虽然两种吸附剂都在 20 min 内达到吸附平衡,但是相比于 P25,TiO_2-gly 的吸附速度更快,吸附量明显更大.另外,比较吸附剂对这两种染料的初始吸附速率,发现对 MB 的吸附速率要稍大于 ARG,说明两种吸附剂均是更有利于 MB 的吸附,这也与实验结果一致.

表 2 中的数据表明吸附 MB 的准二级动力学的拟合度要高于准一级动力学,而对于 ARG 而言,准一级动力学和准二级动力学都能较好拟合吸附过程.表明对 MB 而言,在吸附过程中主要是受化学吸附控制的.而对 ARG 而言,吸附过程既存在化学吸附又存在物理吸附.

2.2.5 吸附等温模型分析

为了进一步分析吸附剂与染料分子之间相互作用情况,考察了吸附剂的等温线模型,结果如图 10 所示.相关参数如表 3 所示.

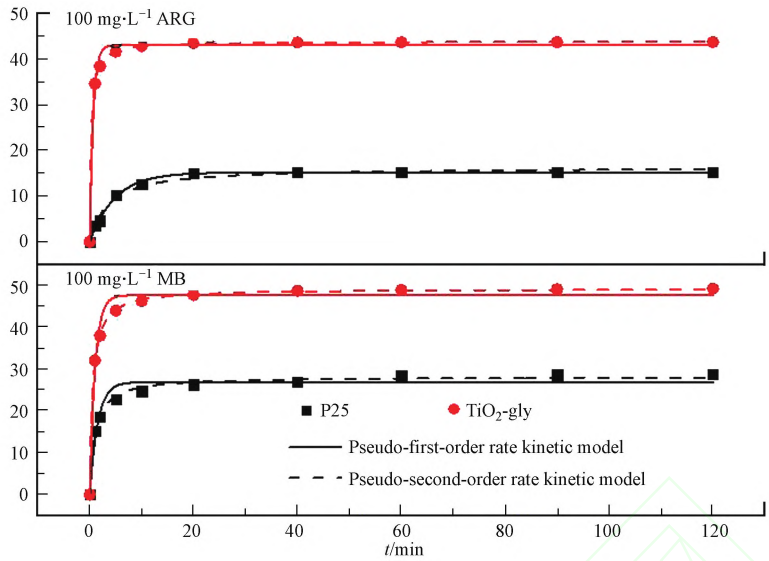

图 9　P25 和 TiO_2-gly 对 ARG 和 MB 的吸附动力学

Fig.9　Adsorption kinetic models of ARG and MB onto TiO_2-gly and P25

表 2　P25 和 TiO_2-gly 对 ARG 和 MB 吸附的动力学参数

Table 2　Parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order models

Samples	Dye	pseudo-first-order rate kinetic model			pseudo-second-order rate kinetic model		
		k_1/(1·min^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	R^2	k_2/(g·min^{-1}·mg^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	R^2
P25	MB	0.657	26.92	0.9535	0.036	28.24	0.9923
	ARG	0.204	15.19	0.9921	0.017	16.40	0.9904
TiO_2-gly	MB	0.970	47.67	0.9817	0.036	49.25	0.9995
	ARG	1.510	43.11	0.9922	0.084	43.98	0.9999

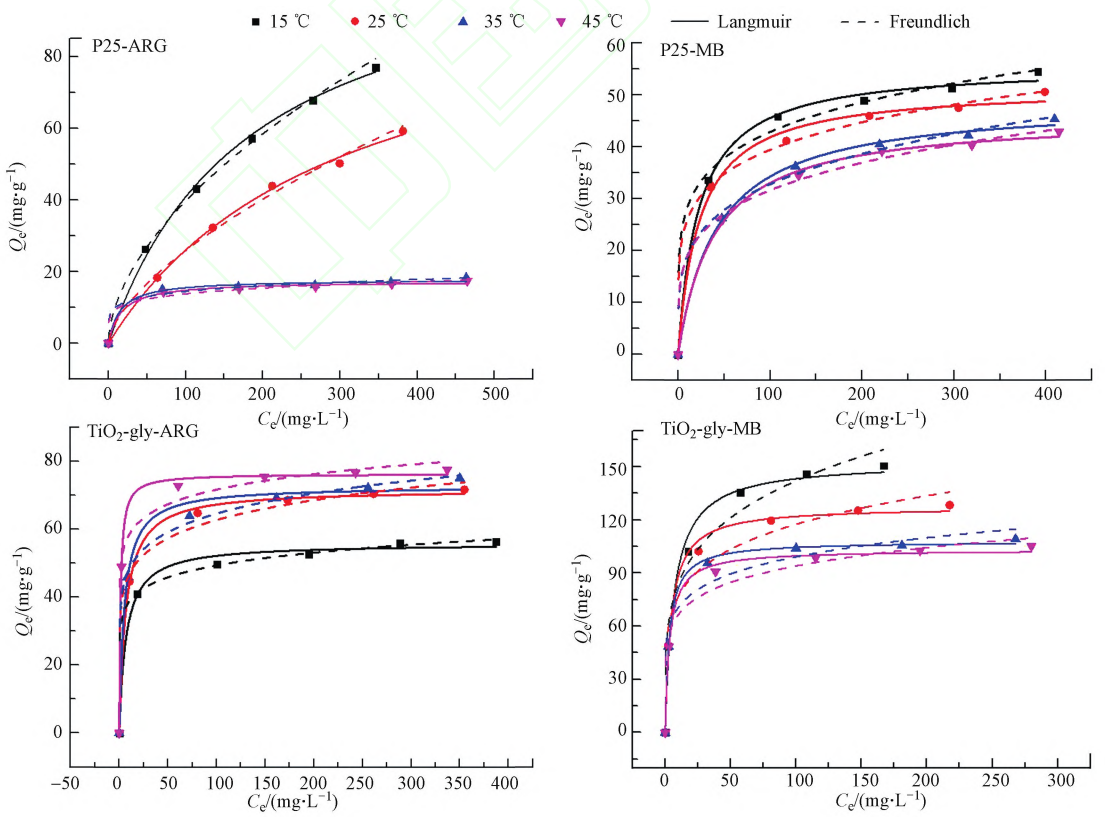

图 10　P25 和 TiO_2-gly 的吸附等温线:(a) ARG,(b) MB

Fig.10　Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models of ARG and MB onto TiO_2-gly

结果表明,Langmuir 等温线吸附模型的相关系数 R^2要高于 Freundlich 等温线吸附模型的相关系数,这说明 Langmuir 等温模型能更好的描述 P25 和 TiO_2-gly 吸附 ARG 和 MB 的吸附过程,对 ARG 和 MB 的吸附属于单分子层的吸附,这样的吸附位点是有限的,当吸附位点逐渐被染料分子占据达到饱和的时候,吸附过程就达到了一个平衡的过程,随着染料浓度的增加,吸附量并不再随之发生较大的改变.另外,从图表中还可以看出来,随着温度的升高,P25 对 ARG 和 MB 的吸附是逐渐变差的,这就表明在 P25 的吸附过程中,物理吸附也占据了很大的一部分,在温度较低时,物理吸附起主导作用,而在温度较高时,物理吸附弱化,化学吸附则成为影响吸附的主要过程.而对于 TiO_2-gly 来说,其对 MB 的吸附量是随温度的升高而升高的,表明甘氨酸改性后的 TiO_2吸附剂对 MB 的吸附主要是受化学吸附的控制.

表 3 P25 和 TiO_2-gly 对 ARG 和 MB 吸附的等温线模型参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models

Amples	Dye	Temp/℃	Langmuir constants			Freundlich constants		
			Q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	K_F/(L·g^{-1})	1/n	R^2
P25	ARG	15	115.80	0.005	0.9966	3.03	0.56	0.9878
		25	103.93	0.003	0.9975	1.39	0.66	0.9929
		35	17.80	0.068	0.9894	7.23	0.15	0.8291
		45	17.27	0.060	0.9929	6.60	0.16	0.8411
	MB	15	55.70	0.045	0.9969	18.70	0.18	0.9564
		25	51.54	0.043	0.9942	17.09	0.18	0.9871
		35	48.72	0.024	0.9979	11.03	0.24	0.9649
		45	45.87	0.026	0.9976	11.35	0.22	0.9678
TiO2-gly	ARG	15	76.28	0.801	0.9982	47.51	0.09	0.9311
		25	72.62	0.197	0.9906	35.93	0.13	0.9842
		35	71.69	0.151	0.9985	34.63	0.13	0.9296
		45	55.76	0.145	0.9933	30.28	0.11	0.9896
	MB	15	103.07	0.292	0.9955	46.98	0.15	0.9014
		25	107.84	0.305	0.9983	50.09	0.15	0.8480
		35	127.35	0.223	0.9942	50.16	0.19	0.8980
		45	152.55	0.152	0.9882	49.48	0.23	0.9317

2.2.6 再生性能

在考察吸附剂的再生性能研究中,染料 MB 用 0.1 mol·L^{-1}的 HNO_3进行脱附处理,染料 ARG 用 0.1 mol·L^{-1}的 NaOH 脱附.这是因为吸附剂加入酸溶液中时,吸附剂表面带有正电荷,自然与表面带正电的染料 MB 不再静电相吸,从而使得染料脱附.而加入碱溶液中时,吸附剂表面呈负电与表面带负电的染料 ARG 分离.脱附后的吸附剂采用与之前实验同样的活化方式.循环吸脱附实验结果如图 11,由图 11 可以看出,甘氨酸改性的 TiO_2和 P25 均具有比较稳定的再生性能,经过 5 次循环吸脱附实验后,吸附剂的吸附性能没有明显的降低.

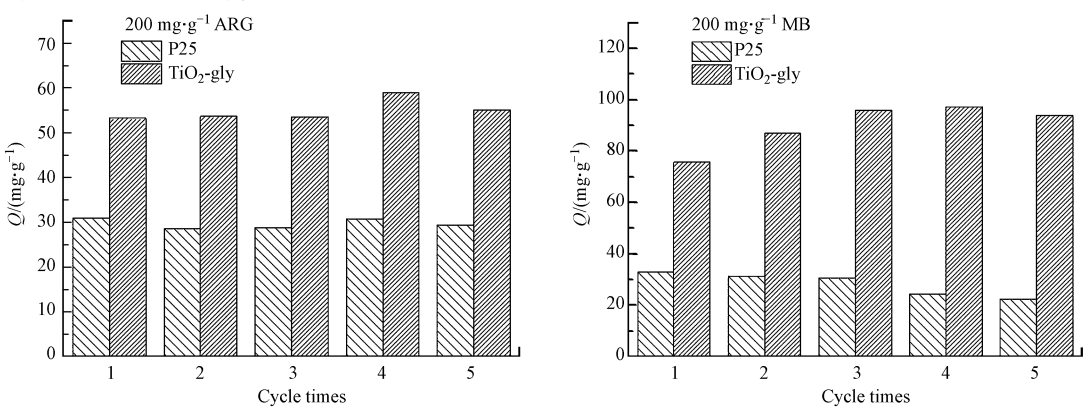

图 11 P25 和 TiO_2-gly 的吸附再生性能

Fig.11 Regeneration of P25 and TiO_2-gly

3　结论(Conclusion)

本文通过水解法制备了甘氨酸改性的 TiO_2,并对其吸附性能进行了研究.结果表明,经过甘氨酸改性 TiO_2 不仅增加了其比表面积,而且大大提高了 TiO_2 对 ARG 和 MB 的吸附性能.其对两种染料的吸附过程更符合准二级动力学和 Langmuir 等温模型,表明 TiO_2-gly 吸附主要受化学吸附的控制.

参考文献(References)

[1] 张中领,孙晓玲. 染料废水处理技术现状与发展[J]. 化工设计通讯,2017,43(3):205-205.
ZHANG Z L, SUN X L. Present situation and development of dye wastewater treatment technology[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2017,43(3): 205-205(in Chinese).

[2] 占伟. 脉冲电催化氧化处理染料废水[D]. 武汉:华中科技大学,2013.
ZHAN W. Electrocatalytic oxidation of dye wastewater with pulse electrolysis[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2013(in Chinese).

[3] 沈伟强. 脉冲电催化氧化法处理酸性靛蓝废水的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
SHEN W Q. Study on treatment of indigo carmine wastewater by electro-catalytic oxidation with pulse[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2012(in Chinese).

[4] 陆朝阳,沈莉莉,张全兴. 吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展[J]. 工业处理废水,2004,24(3):12-16.
LU Z Y, SHEN L L, ZHANG Q X. Research development of technics and mechanism of dye wastewater treatment by adsorption[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(3):12-16(in Chinese).

[5] ZAWADZKI J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons[J]. Chemistry & Physics of Carbon, 1989:147-386.

[6] 李晶晶. PPy/TiO_2复合吸附剂的制备及其对有机染料的吸脱附性能研究[D]. 西安:西安交通大学,2014.
LI J J. Preparation of PPy/TiO_2 composite adsorbent and its adsorption and desorption performance for organic dye[D]. Xi′an :Xi′an Jiaotong University, 2014(in Chinese).

[7] DUCKWORTH O W. Surface complexation and dissolution of hematite by C 1 -C 6, dicarboxylic acids at pH = 5.0[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2001, 65(23):4289-4301.

[8] FILIUS J D, HIEMSTRA T, VAN RIEMSDIJK W H. Adsorption of small weak organic acids on goethite: modeling of mechanisms[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1997, 195(2):368-380.

[9] JANKOVIĆ I A, ŠAPONJIĆ Z V,ČOMOR M I, et al. Surface modification of colloidal TiO_2 nanoparticles with bidentate benzene derivatives [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(29):12645-12652.

[10] 吴志坚,刘海宁,张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学,2010,29(6):997-1003.
WU Z J, LIU H N, ZHANG H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(6):997-1003(in Chinese).