

磁性 ZnFe_2O_4 /埃洛石复合材料的结构及吸附性能研究

孙青^{1,2}, 祁琪¹, 张俭^{1,2}, 潘方珍³, 盛嘉伟^{1,2}

(1. 浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 温州科学技术研究院, 温州 325011; 3. 浙江省地质矿产研究所, 杭州 310008)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备磁性 ZnFe_2O_4 /埃洛石复合材料(MHNTs), 并对其吸附亚甲基蓝(MB)的性能进行研究。利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和振动样品磁强计(VSM)等对 MHNTs 的结构、形貌和磁性能进行表征, 采用静态批量平衡法对 MB 在 MHNTs 上的吸附行为和机理进行探究, 并考察了初始浓度、吸附时间和温度等因素的影响。结果表明: 复合材料中 ZnFe_2O_4 以 10~30 nm 尖晶石型纳米粒子沉积到埃洛石纳米管表面, 通过谢乐公式计算纳米 ZnFe_2O_4 的晶粒尺寸为 19.1 nm; MHNTs 具有良好的顺磁性和磁回收性。MHNTs 对 MB 的吸附行为符合准二级动力学方程, 其吸附热力学过程符合 Langmuir 吸附等温线; 温度对 MB 在 MHNTs 上的吸附影响较大, 且升高温度有利于 MHNTs 对 MB 的吸附。此外, MHNTs 可通过磁外场有效回收, 经过 5 次重复使用后 MHNTs 对 10 mg/L MB 溶液的吸附性能基本没有下降。

关键词: ZnFe_2O_4 ; 埃洛石纳米管; MB; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Structure and Adsorption Property of Magnetic ZnFe_2O_4 -halloysite Composite Material

SUN Qing^{1,2}, QI Qi¹, ZHANG Jian^{1,2}, PAN Fang-Zhen³, SHENG Jia-Wei^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Wenzhou Institute of Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Wenzhou 325011, China; 3. Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resource, Hangzhou 310008, China)

Abstract: Magnetic ZnFe_2O_4 /halloysite composite (MHNTs) was synthesized by Sol-Gel process and its sorption behavior towards methylene blue (MB) was studied. Structure, morphology and magnetic property of MHNTs were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), fourier transfer infrared (FT-IR), and vibrating sample magnetometer (VSM). Static batch equilibrium method was used to investigate the adsorption behavior and mechanism of MB on MHNTs. The results show that ZnFe_2O_4 composites with 10~30 nm spinel type nanoparticles are well loaded on the surface of HNTs. The average grain size of nano- ZnFe_2O_4 is 19.1 nm calculated by Scherrer equation. MHNTs exhibit good paramagnetic and magnetic recovery properties. MB sorption of MHNTs follows pseudo-second order kinetic model and Langmuir thermodynamics model. MB sorption process is strongly affected by temperature, and higher temperature is beneficial for the adsorption of MB by

收稿日期: 2017-05-16; 收到修改稿日期: 2017-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(51604242); 浙江省教育厅科研项目(Y201534915); 浙江省非金属矿工程技术研究中心开放课题基金(ZD2015k06); 温州市重大科技专项(ZG2017029)

National Natural Science Foundation of China (51604242); Research Project of Zhejiang Provincial Education Department (Y201534915); Open Project Program of Zhejiang Non-metallic Minerals Engineering and Technology Research Center (ZD2015k06); Major Science and Technology Project of Wenzhou (ZG2017029)

作者简介: 孙青(1987-), 男, 讲师. E-mail: qingsun@zjut.edu.cn

通讯作者: 盛嘉伟, 教授. E-mail: jw-sheng@zjut.edu.cn

MHNTs. Furthermore, MHNTs can be recovered effectively by magnetic field and the adsorption properties of MHNTs on 10 mg/L MB solutions hardly decreased after 5 times of repeated use.

Key words: ZnFe_2O_4 ; halloysite nanotubes; MB; adsorption; dynamics; thermodynamics

近年来随着印染业的高速发展,我国每年约有 1.9×10^9 t 染料废水排入水环境,排放量达到我国工业废水排放总量的 10%,已经是水环境的重要污染物之一^[1-2]。

亚甲基蓝(MB)是一种性质较稳定的芳香杂环碱性染料,可引起人体恶心、腹痛、心前区痛、眩晕、头痛、出汗和神志不清等不良生理反应^[3]。目前,处理 MB 废水的主要方法有光催化降解、化学氧化降解法、混凝沉降法、生物处理法、膜分离法和吸附法等^[4-6]。相比于其他处理方法,吸附法具有处理过程简单、处理效率高、能源消耗低等优点,是处理染料废水的一种常用手段^[7]。

埃洛石纳米管(HNTs)的分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ 或 2),是一种具有天然中空纳米管状结构的硅酸盐黏土矿物^[8-9],具有比表面积大、孔隙率高、羟基基团丰富、分散性好和吸附性强等优点。相比于碳纳米管,埃洛石纳米管具有储量丰富,价格低廉的优势,是一种很有前景的吸附材料。目前,HNTs 为吸附剂已在水处理中得到广泛研究和应用。Liu 等^[10]制备了海藻酸钙-HNTs 复合微球应用于吸附 MB 废水,吸附容量达到 250 mg/g,循环利用 10 次后吸附性能仍可以达到 90%。Luo 等^[11]研究了中性红在 HNTs 上的吸附性能,对其动力学和热力学特征进行了系统分析,表明 HNTs 可以有效吸附阳离子染料。然而,HNTs 作吸附剂使用时难以回收,为使吸附剂与溶液快速有效的分离,已有研究将具有磁性微粒(如 Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4)负载到 HNTs 表面,在外磁场的作用下能够快速分离,这已成为近年来的研究热点^[12-14]。

ZnFe_2O_4 是一种超顺磁行为的磁性粒子,在外磁场作用下能够实现定位、定向移动,可以很好运用到吸附材料的磁回收循环使用上^[15]。本研究采用 CTAB 改性的 HNTs 负载 ZnFe_2O_4 得到 ZnFe_2O_4 /埃洛石复合材料,对该复合材料的结构进行了表征,并对 MB 吸附性能进行研究。

1 实验方法

1.1 试剂

埃洛石来自河北灵寿县,经盐酸提纯后使用,

其主要化学成分及含量为 SiO_2 57.6wt%, Al_2O_3 38.0wt%, Fe_2O_3 0.27wt%。所用试剂硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、尿素、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、盐酸、亚甲基蓝,均为分析纯。

1.2 仪器

采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, Rigaku 公司,日本)进行物相分析,采用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G20/JEM2010, FEI 公司,美国)进行微观形貌分析,采用振动样品磁强计(Squid VSM, Quantum Design, 美国)进行磁学性能分析,采用傅立叶红外光谱仪(FT-IR, Thermo fisher Nicolet 6700, 美国)进行表面官能团分析,采用紫外-可见分光光度计(UV-2401PC/2450, SHIMADZU 公司,日本)进行 MB 浓度分析。

1.3 实验方法

1.3.1 CTAB 改性 HNTs

称取 15 g 的 HNTs 置于烧杯中,加入 50 mL 去离子水,60℃磁力搅拌 30 min 后加入 0.3 g 的 CTAB,60℃继续搅拌 2 h 后停止,混合液冷却后水洗 4 次,在真空干燥箱内 80℃干燥 4 h,研磨,得到 CTAB 改性的 HNTs,记为 CHNTs。

1.3.2 MHNTs 的制备

称取硝酸铁(8.08 g)和硝酸锌(2.97 g)溶于 15 mL 的去离子水中,室温磁力搅拌 10 min 后加入 1.2 g CHNTs,水浴 60℃下磁力搅拌 30 min,然后加入 4 g 尿素,水浴 80℃下磁力搅拌 15 min 后,升温至 95℃继续搅拌至溶液呈胶状,移至真空干燥箱 130℃干燥 5 h 得到 MHNTs 前驱体,再在 600℃煅烧 3 h 即可得到 MHNTs。制备过程中主要反应如下^[16]:

水解改性: $\text{CTAB} + \text{HNTs} \rightarrow \text{CTA}^+ - \text{HNTs} + \text{Br}^-$

溶胶沉淀: $\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnFeOH}^-$

静电作用: $\text{ZnFeOH}^- + \text{CTA}^+ - \text{HNTs} \rightarrow \text{ZnFeOH} - \text{CTA} - \text{HNTs}$

煅烧结晶: $\text{Zn-Fe-OH-CTA-HNTs} \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{HNTs}$

1.3.3 吸附实验

采用静态批次法,取一定量的 MHNTs 和不同浓度的 MB 溶液放入水浴振荡器中,一定温度下振荡一定时间取出静置,利用磁铁使溶液和吸附剂快速分离,取上层液体于离心管中,离心后取 5 mL 离心液,采用紫外可见分光光度计在波长 664 nm 处

测定离心液中 MB 的含量。

1.3.4 数据处理

MB 吸附率(η)和平衡吸附容量(q_e)的计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为吸附剂的初始浓度(mg/L); C_e 为平衡浓度(mg/L); C_t 为 t 时刻的浓度(mg/L); V 为吸附液体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 MHNTs 的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 HNTs、 ZnFe_2O_4 和 MHNTs 的 XRD 分析结果, 从图中可见, MHNTs 样品中出现了 ZnFe_2O_4 的特征峰($2\theta=18.22^\circ$ 、 30.07° 、 35.31° 、 36.69° 、 42.83° 、 56.52° 、 62.22°)^[17]。MHNTs 中 ZnFe_2O_4 具有尖晶石结构, 由谢乐公式计算晶粒尺寸为 19.1 nm。此外, MHNTs 样品中出现了明显的二氧化硅非晶衍射鼓包($2\theta=15^\circ\sim 30^\circ$), 这是由于 HNTs 在 500°C 以上高温下会脱附结构水, 破坏了晶体结构, 从而生成非晶相二氧化硅^[18]。

2.1.2 TEM 分析

图 2 是 MHNTs 的 TEM 照片。从图 2(a)中可以看出, HNTs 呈现为长~500 nm、直径~25 nm 的纳米管状结构, 说明 ZnFe_2O_4 负载和高温热处理没有破坏 HNTs 的纳米管形貌。由从图 2(a)局部放大图和图 2(b)可见, 复合材料中粒径在 10~30 nm 之间的深色细小球状 ZnFe_2O_4 纳米粒子沉积在 HNTs

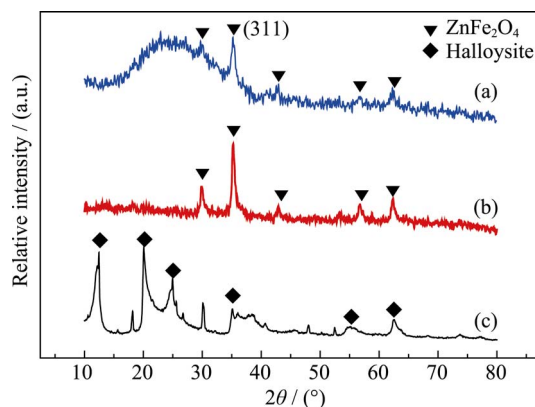


图 1 MHNTs(a)、 ZnFe_2O_4 (b)和 HNTs(c)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of MHNTs (a), ZnFe_2O_4 (b) and HNTs(c)

表面, 仅有少量颗粒堆积, ZnFe_2O_4 粒径大小与 XRD 数据计算所得 ZnFe_2O_4 晶粒尺寸基本吻合。纳米 ZnFe_2O_4 无规则分布在 HNTs 表面, 为 MHNTs 材料的磁吸附回收活性点。

2.1.3 VSM 分析

图 3 为 MHNTs 的磁滞回线图。从图 3 可见, MHNTs 的磁滞回线通过原点, 且与原点呈中心对称, 剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)均为零, 表明 MHNTs 具有良好的顺磁性^[19-21]。

图 4 为 MHNTs 的外磁场吸附前后对比图。由图 4 可见, 在 MB 溶液中悬浮态的 MHNTs 能够被外加磁场吸引, 表明 MHNTs 可进行有效磁分离。

2.1.4 红外光谱(FT-IR)分析

图 5 为 HNTs 和 MHNTs 的红外测试结果。由图 5 可见, HNTs 中 3700 cm^{-1} 和 3620 cm^{-1} 处峰对应表面羟基振动吸收峰, 3440 cm^{-1} 处峰对应吸附水的伸缩振动吸收峰。对比分析 HNTs 和 MHNTs 的 FT-IR 谱图, 可以看出, MHNTs 的吸附水和表面羟基基团的振动峰减弱, 甚至消失, 这说明 MHNTs 样品经 600°C 煅烧发生了脱水反应。HNTs 中 912 cm^{-1}

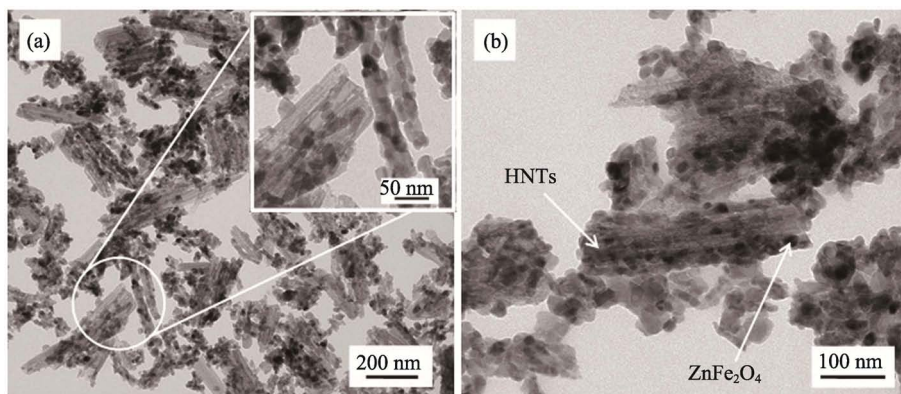


图 2 MHNTs 的低倍(a)和高倍(b)TEM 照片

Fig. 2 Low magnification (a) and high magnification (b) TEM images of MHNTs

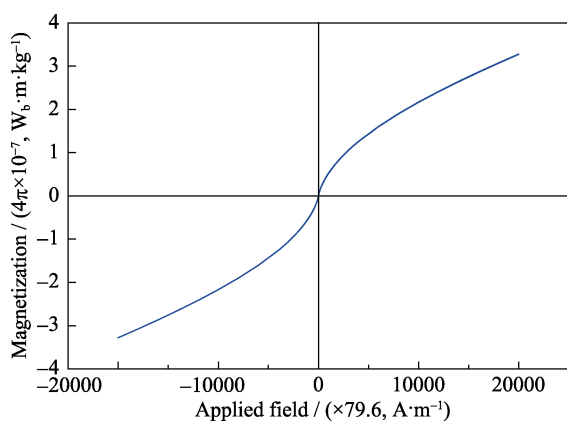


图3 MHNTs的磁滞回线图

Fig. 3 VSM curve of MHNTs

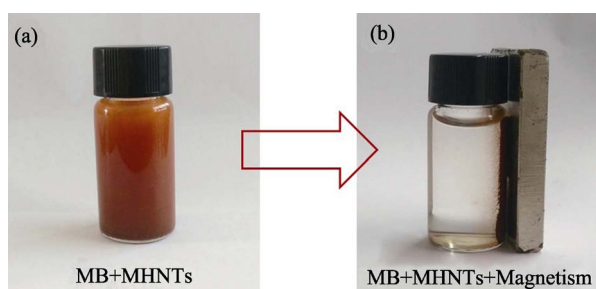


图4 MHNTs的外磁场吸附图

Fig. 4 Adsorption of MHNTs by external magnetic field

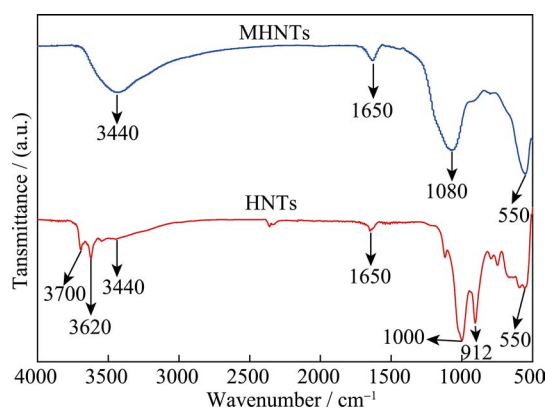


图5 HNTs和MHNTs的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of HNTs and MHNTs

处吸收峰对应 Al-OH 的弯曲振动吸收峰, 1000 cm^{-1} 处吸收峰对应 Si(Al)O_4 四面体骨架上的 Si(Al)-O 键的振动吸收峰^[22-23], 因 HNTs 脱水导致晶格结构破坏, MHNTs 中 Si-O 键位置偏移至 1080 cm^{-1} 处, 并在该处出现了 Si-O-Si 键对称伸缩振动峰, Al-OH 的吸收峰消失。 1650 cm^{-1} 处出现小的弯曲振动峰来源于空气中水分的干扰。在低频区, HNTs 中 550 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 Si-O 键的振动吸收峰, MHNTs 中 550 cm^{-1} 附近的吸收峰较 HNTs 更强一些, 可能为 ZnFe_2O_4 的 Zn-O 键的伸缩振动吸收峰和 Si-O 键

的振动吸收峰的重叠, 由于测试量程有限, 388 cm^{-1} 的 Fe-O 键的振动吸收峰未能测得^[24]。该实验结果同样说明高温煅烧会使 HNTs 中的铝硅酸盐骨架结构破坏, 这种 Si(Al)-O 键向 Si-O-Si 转变的现象符合 XRD 分析结果。

2.2 MHNTs 用量的影响

在 MB 浓度为 10 mg/L 、温度为 25°C 、吸附时间为 1.5 h 的条件下, 考察 MHNTs 用量对 MB 的吸附效果的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 随着 MHNTs 用量的增加, 其对 MB 的吸附率随之增大; 而平衡吸附容量 q_e 随着 MHNTs 用量增加而逐渐减小, 这可能是由于 MHNTs 用量的增加, MHNTs 的可吸附位点增多, 使得 MB 的吸附率增大, 同时 MHNTs 的表面官能团增多, 存在竞争吸附又使得吸附能力下降, 从而导致 q_e 值下降^[25-26]。

2.3 吸附性能随时间的变化及动力学分析

在 MB 浓度为 10 mg/L 、温度为 25°C 、MHNTs 用量为 0.8 g/L , 考察 MB 的吸附性能随时间的变化, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 吸附初始 1 h 内,

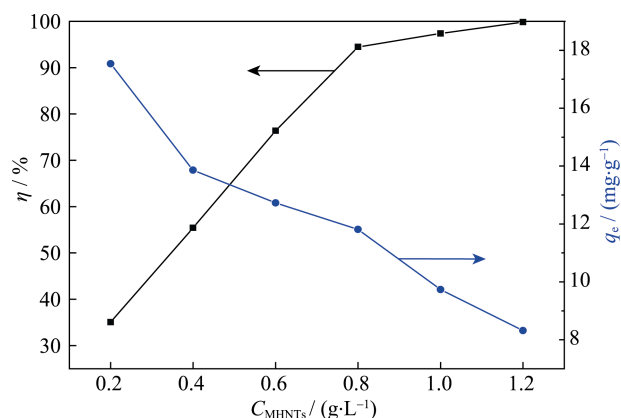


图6 MHNTs 用量对 MB 吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of MHNTs dosage on adsorption towards MB

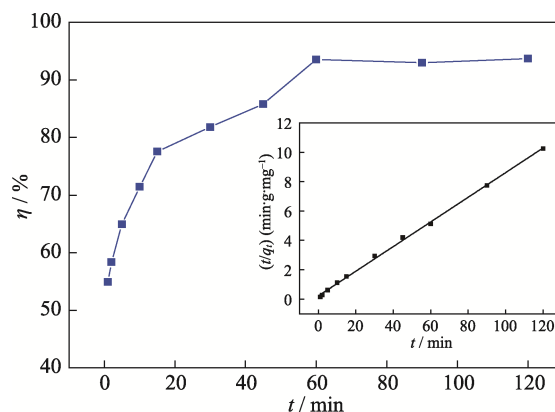


图7 吸附时间对 MB 吸附的影响及准二级动力学拟合

Fig. 7 Effect of contact time on the adsorption towards MB on MHNTs and the pseudo-second order rate equation fit of MB

MHNTs 对 MB 的吸附率随着时间的增加而增大, 吸附 1 h 之后对 MB 的吸附率逐渐趋于平稳, 并在 2 h 内达到平衡。

吸附过程动力学分析是描述材料的吸附量与时间的关系。为了进一步探索 MHNTs 对 MB 的吸附动力学机理, 应用动力学准二级方程式对数据进行分析, 方程式如下:

准二级动力学方程如公式(3)所示^[27]。

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

对公式(3)积分可得动力学方程式(4)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4)$$

式中:

q_t —吸附时间 t 时的吸附量, 单位 mg/g;

q_e —吸附平衡时的吸附量, 单位 mg/g;

t —吸附时间, 单位 h;

K —准二级动力学模型吸附速率常数, 单位 $g/(mg \cdot h)$ 。

采用准二级动力学模型对不同吸附时间的 MB 的吸附动力学过程进行线性拟合, 结果如图 7 插图所示。通过对 $(t/q_t)-t$ 的线性拟合的截距和斜率, 可求得速率参数 K 和 q_e 分别为 $0.085 g/(mg \cdot h)$ 和 $11.71 mg/g$, 拟合度 R^2 为 0.998 , 拟合度较好; 准二级动力学模型计算所得 $q_{e,cal}=11.71 mg/g$ 与实验得出的实际吸附量 $q_{e,exp}=11.81 mg/g$ 基本一致, 说明 MB 在 MHNT 上的吸附符合准二级动力学模型。

2.4 吸附性能随温度的变化及热力学分析

通过吸附热力学行为可以得出平衡吸附量和平衡浓度的关系, 在 MHNTs 用量为 $0.8 g/L$ 、吸附时间为 2 h 的条件下, 研究了不同温度 ($T=25^\circ C$ 、 $40^\circ C$ 和 $55^\circ C$) 下 MHNTs 对 MB 的吸附热力学行为, 结果如图 8 所示。

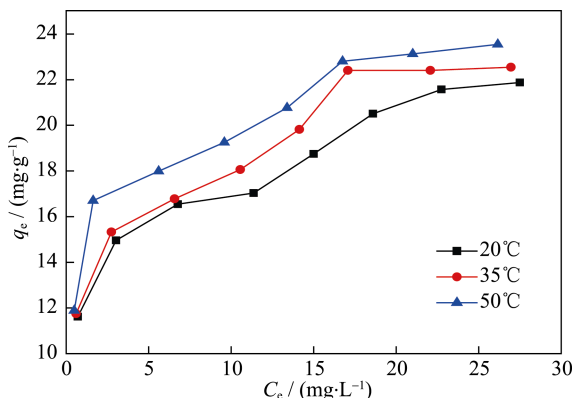


图 8 MHNTs 对 MB 在不同温度下的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of MHNTs towards MB at different temperatures

由图 8 可见, 样品的吸附量随着平衡浓度的增大而增加, 并且平衡吸附量随着温度的升高而逐渐增大, 即升高温度有利于磁性埃洛石对 MB 的吸附, 这表明 MHNTs 对亚甲基蓝的吸附为吸热反应, 升高温度对吸附有利。

吸附等温线模型可以用来分析吸附过程机理、计算等温吸附参数, 通常用 Langmuir 和 Freundlich 模型来描述吸附剂的吸附性能。Langmuir 等温吸附模型通常用来表述单分子层吸附行为, Langmuir 模型的表达式如式 5 所示^[28]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中:

q_e —达到平衡浓度 C_e 时的平衡吸附量, 单位 mg/g;

q_m —最大吸附量, 单位 mg/g;

K_L —与吸附自由能相关的 Langmuir 吸附常数, 单位 L/mg 。

线性化 Langmuir 模型如式 6 所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (6)$$

图 8 中的数据经 Langmuir 模型拟合后的吸附等温拟合数据如图 9(a)所示, 相关参数示于表 1 中。

Freundlich 吸附等温模型通常用于拟合非理想化的多层吸附过程。Freundlich 模型表达式如式 7 所示^[29]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

式中,

q_e —达到平衡浓度 C_e 时的平衡吸附量, 单位 mg/g;

K_F —Freundlich 吸附常数;

n —无因次的 Freundlich 参数。

线性化 Freundlich 模型如式 8 所示:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (8)$$

图 8 中的数据经 Freundlich 模型计算的吸附等温线拟合结果见图 9(b), 相关参数示于表 1 中。

由图 9 可见, 图 9(a)中数据点拟合曲线的线性度较好, 表 1 中三种温度下 Langmuir 吸附等温模型拟合计算的相关系数的 R^2 值分别为 0.992 、 0.987 和 0.985 。对比可知, 经 Langmuir 模型拟合得到的 R^2 大于 Freundlich 模型, 说明 MHNTs 对 MB 的吸附热力学行为更符合 Langmuir 吸附等温模型, 该吸附过程为单层吸附。

表 1 不同温度下 MB 在 MHNTs 上的 Langmuir 和 Freundlich 模拟的拟合参数

Table 1 Parameters for Langmuir and Freundlich isotherms of MB adsorption on MHNTs at different temperatures

T/℃	Langmuir			Freubdlich		
	Q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
20	23.47	0.73	0.992	3.43	13.47	0.963
35	23.19	1.29	0.987	3.71	34.43	0.961
50	28.40	0.19	0.985	3.47	11.05	0.948

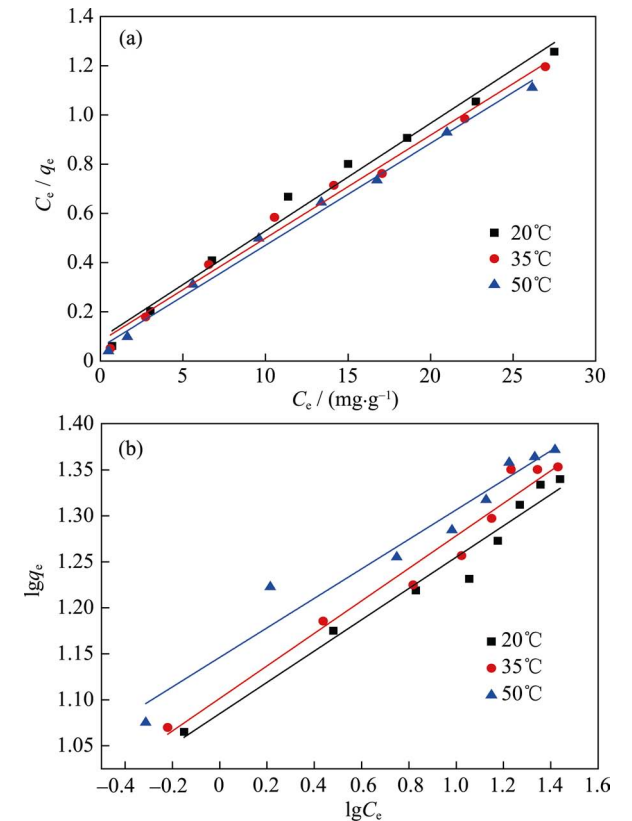


图 9 不同温度下 MB 在 MHNTs 上的 Langmuir(a)和 Freundlich(b)吸附模型拟合曲线

Fig. 9 Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms of MB adsorption on MHNTs at different temperatures

2.5 回收再用性能

吸附剂的回收再利用性能对其能否在实际中应用至关重要。为评价 MHNTs 的持久吸附性能, 吸附后的 MHNTs 经磁回收、干燥后在马弗炉中 300℃ 煅烧 2 h, 再在 10 mg/L 的 MB 溶液中循环重复吸附实验, 实验结果如图 10 所示。由图 10 可见, 经过 5 次的重复吸附后, MHNTs 的吸附性能基本没有下降, 表明该材料具有较稳定的循环使用性能。

3 结论

1) 以硝酸锌、硝酸铁和天然矿物埃洛石为原料,

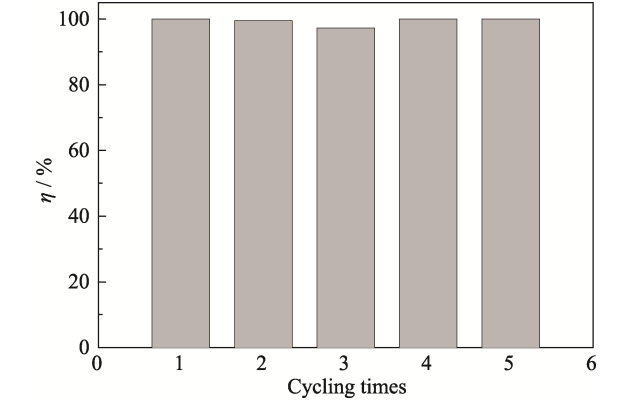


图 10 重复使用次数对 MHNTs 吸附 MB 的影响

Fig. 10 Influence of reuse times on the adsorption of MB by MHNTs

采用溶胶-凝胶法制备了磁性 ZnFe₂O₄/HNTs 复合材料。经 600℃ 高温煅烧, 复合材料中 ZnFe₂O₄ 以 10~30 nm 尖晶石型纳米粒子沉积到埃洛石纳米管表面, 复合材料具有良好的顺磁性和磁性能, 在外加磁场的作用下容易达到回收分离的效果。

2) MHNTs 对 MB 有着较好的吸附能力, 吸附过程符合准二级动力学方程, 拟合度 R^2 大于 0.99, 计算所得 $q_{e,cal}=11.71 \text{ mg/g}$ 。增加吸附剂用量、延长吸附时间和升高温度对吸附有利, 吸附等温线符合 Langmuir 单层吸附模型。MHNTs 具有良好的循环使用性, 回收重复使用 5 次对 10 mg/L MB 溶液的吸附率基本没有下降, 是一种可重复利用的 MB 废水吸附材料。

参考文献:

- [1] WEN X X, WANG J, ZHENG M M, *et al.* Research progresses and development trends of technologies for dyeing waste-water advanced treatment. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015(04): 363–369.
- [2] LI L Y, CAI R Y, PAN W B, *et al.* Research and suggestion on cleaner production in textile and printing industry. *Energy and Environment*, 2014(01): 20–21.
- [3] WANG X, CHEN Y T, ZHANG W, *et al.* Fabrication of modified halloysite nanotubes and their adsorption behavior for Methylene Blue. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(6): 729–733.
- [4] MA B L, ZHANG Y X. Synthesis and photocatalytic activity of carbon nanotubes/titanium dioxide nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 30(9): 937–942.
- [5] GAO L, ZHANG D, CAO J, *et al.* A novel effective industry dyes infectant trapper derived from the porous silica coated with hydro-talcite gel. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(3): 337–342.
- [6] GARCÍA RODRÍGUEZ D, CARRODÍAZ A M, LORENZO FERREIRA R A, *et al.* Determination of pesticides in seaweeds by pressurized liquid extraction and programmed temperature vaporization-based large volume injection-gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(17): 2940–2949.

- [7] AJOUYED O, HUREL C, MARMIER N. Evaluation of the adsorption of hexavalent chromium on kaolinite and illite. *Journal of Environmental Protection*, 2011, **2**(10): 1347–1352.
- [8] ZHOU S H, CHUAN X Y. Synthesis of mesoporous carbon using halloysite as template. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(6): 584–588.
- [9] DU M, GUO B, JIA D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*, 2010, **59**(5): 574–582.
- [10] LIU L, WAN Y, XIE Y, *et al.* The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **187**(2): 210–216.
- [11] LUO P, ZHAO Y, ZHANG B, *et al.* Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 2010, **44**(5): 1489–1497.
- [12] XIE Y, QIAN D, WU D, *et al.* Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dye. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**(2): 959–963.
- [13] ZHANG Z J, WANG X, YUE S X, *et al.* Adsorption of oxytetracycline hydrochloride in aqueous solutions by magnetic halloysite composites. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, **7**(10): 3921–3926.
- [14] GUANG W S, LV C F, SUN Y Y, *et al.* Preparation of MnFe_2O_4 /halloysite nanotubes magnetic composites and adsorption for Rhodamine-B. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(7): 3147–3152.
- [15] LV H, MA L, ZENG P, *et al.* Synthesis of fluorinated ZnFe_2O_4 with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(18): 3665–3672.
- [16] SU M, HE C, SHARMA V K, *et al.* Mesoporous zinc ferrite: synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H_2O_2 /visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211–212**(2): 95–103.
- [17] FU Y, WANG X. Magnetically separable ZnFe_2O_4 -graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**(12): 7210–7218.
- [18] OUYANG J, ZHOU Z, ZHANG Y, *et al.* High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment. *Applied Clay Science*, 2014(**101**): 16–22.
- [19] WANG X, WANG L, HE X, *et al.* A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition. *Talanta*, 2009, **78**(2): 327–332.
- [20] DUAN J, LIU R, CHEN T, *et al.* Halloysite nanotube- Fe_3O_4 composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalination*, 2012, **293**(3): 46–52.
- [21] LEE D, COHEN R E, RUBNER M F. Heterostructured magnetic nanotubes. *Langmuir*, 2007, **23**(1): 123–129.
- [22] WEI Z Q, ZHANG L L, ZHANG G, *et al.* Study on preparation and properties of ZnFe_2O_4 nanorods. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, **43**(4): 820–824.
- [23] LUO P, ZHAO Y, ZHANG B, *et al.* Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 2010, **44**(5): 1489–1497.
- [24] LI X, HOU Y, ZHAO Q, *et al.* A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, **358**(1): 102–108.
- [25] XIA L, CHEN Y, CHI Y, *et al.* Effect of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature on sorption of radionuclide $^{60}\text{Co}(\text{II})$ on illite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, **292**(3): 1357–1366.
- [26] CHEN C L, WANG X K. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength and foreign ions on sorption of thorium(IV) onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(2): 436–445.
- [27] HU C L, CHEN Y T, ZHANG W, *et al.* Adsorption performance of $\text{Co}(\text{II})$ on magnetic halloysite. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(9): 2813–2819.
- [28] RAJESH V, RAJESH N. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies towards understanding the interaction between a microbe immobilized polysaccharide matrix and lead. *Chemical Engineering Journal*, 2014, (**248**): 342–351.
- [29] ABDULLAH M A, CHIANG L, NADEEM M. Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **146**(3): 370–376.