

文章编号:1674-2869(2011)05-0008-04

可循环利用介孔 SiO_2 材料的制备及其对染料的吸附性能

余响林,刘 琮,黎汪周,叶春杰,吕 中,陈 嵘*

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以 CTAB 为模板,TEOS 为硅源,P25 和 Fe_3O_4 纳米颗粒为功能性纳米颗粒,通过水热法一步制备出具有可回收性、光降解性和高吸附效率的介孔染料吸附材料.结果表明:所制备的材料对染料的吸附效果很好,吸附率可达 99.0%;在光照下,染料可以在 10 min 内迅速降解;在磁场作用下,材料得以回收,并且经焙烧处理后可以重复利用;材料在重复利用 5 次后,吸附率为 59.4%,染料在 60min 内可以完全降解,符合工业染料废水处理剂的要求.

关键词:染料;介孔材料;MCM-41;吸附;光催化

中图分类号:O613.72;TD875

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.05.003

0 引 言

随着染料工业的迅速发展,来自纺织、印染、造纸、塑料、皮革及金属等工业的大量染料废水,对水环境造成了严重的污染.这些染料废水的成分复杂、浓度高、色度高、难降解物质多,且含有多种具有生物毒性的有机物.常规处理方法难以治理,尤其是废水中残存的染料组分,即使浓度甚低,排入水中也会造成水体透光率的降低^[1],而最终导致水体生态系统的破坏,严重威胁到人类的生存健康.对染料废水的处理方法有很多,主要的处理方法有:吸附法,混凝法,电化学法,氧化法,生物降解法等.吸附法^[2]是利用吸附剂的高吸附性能吸附脱除废水中染料分子及其细小颗粒.与其它的处理方法相比,吸附法具有操作费用少、能量和原料消耗低等特点,而且吸附法能有效去除废水中的剧毒和难降解污染物,经处理后出水水质好且比较稳定,无二次污染,因此吸附法在废水处理中有着极其重要的作用^[3],是目前处理染料废水最常用的一种方法.目前应用于工业废水处理的吸附剂^[4]主要有活性炭、生物吸附剂和氧化物^[5-6]和其他的一些尚处于实验室模拟阶段的吸附剂,如粘土类吸附剂、高分子吸附剂、利用废弃物制备的吸附剂和复合吸附剂.其中活性炭成本昂贵、运行费用高,工艺操作及管理较为复

杂.生物类吸附材料^[7]使用时容易受环境 pH 的影响,无法实现大规模的应用.其他一些吸附剂都存在吸附效率低,易产生二次污染等问题,而且吸附废水回收利用率差,因此开发处理成本低、可再生、环境友好、性能优异的新型吸附材料是国内外研究的趋势.

本实验以制备具有可回收性、光降解性、可吸附染料的新型介孔材料为目标,通过向介孔材料中引入可回收性磁性四氧化三铁纳米颗粒,克服以往工业染料吸附材料回收难的弱点,同时通过引入具有光降解性的纳米 TiO_2 颗粒改性,得到的介孔材料能实现在光的作用下快速的将吸附的染料分子降解掉,可避免二次污染^[8],降低处理成本,为实现大规模的生产创造条件.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验试剂 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),德国 Aldrich 公司生产;正硅酸四乙酯(TEOS),国药集团化学试剂有限公司生产;浓氨水,开封东大化工有限公司试剂厂生产;浓盐酸,国药集团化学试剂有限公司生产;罗丹明,阿拉丁试剂有限公司生产;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司生产;P25(纳米 TiO_2),广州华力森有限公司生产.

收稿日期:2011-03-06

基金项目:2010 年武汉市青年科技晨光计划项目(201050231049);绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金项目(GCP201003);武汉工程大学科学研究基金(10092012)

作者简介:余响林(1980-),女,湖北武汉人,讲师,博士.研究方向:介孔吸附材料.

指导老师:陈嵘,教授,博士,楚天学者,硕士研究生导师.*通信联系人

实验所用原料均是分析纯,可以直接使用,不需要经过进一步纯化。

1.1.2 实验仪器 电子天平 BT 124S,德国赛多利斯(Sartorius)公司生产;离心机 TG16-1 长沙平凡仪器有限公司生产;真空干燥箱 DZF-6030A,上海一恒科技有限公司生产;ZNCL 型磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;SB32000 型超声仪,宁波新芝生物科技有限公司生产;X-射线衍射仪(XRD) Bruker D8,德国布鲁克 AXS 有限公司生产;扫描电子显微镜(SEM) LEO1530,德国 LEO 公司生产;透射电子显微(TEM) Philip Tecnai G20,荷兰 PHILIPS 公司生产;紫外可见光光度计 UV2800,天津普瑞斯有限公司生产。

1.2 材料的制备

材料采用水热法制备。在 35 ℃ 将 0.667 g 的 CTAB 溶于 68.3 mL 浓氨水和 90 mL 的去离子水,强烈搅拌。强烈搅拌,溶液混合均匀后加入 3.33 mL 的 TEOS,溶液变成乳白色,搅匀后加入 0.5 g 的 P25,再搅匀后加入 0.5 g Fe₃O₄ 纳米粒子,恒温搅拌 24 h,停止搅拌,将温度升高到 80 ℃,保温回流 24 h,将产物取出,水洗至中性,在真空干燥箱中干燥,2 ℃/min 程序升温至 300 ℃ 焙烧 2 h,再升高温度到 600 ℃ 保温 4 h,然后 2 ℃/min 程序降温。即得到加入 Fe₃O₄ 和 P25 改性后的 MCM-41 吸附剂样品。同时引入 Fe₃O₄ 和 P25 的吸附剂样品编号为 PF-M-X, X 为引入纳米粒子的质量;只引入 Fe₃O₄ 的染料吸附剂样品编号为 F-M。

1.3 表征与测试

1.3.1 材料表征 TEM 在 JEM-100SX 透射电子显微镜上进行:样品用乙醇分散后滴在铜网上,电压 200 kV。

X-射线衍射(XRD):将样品压片,扫描范围 $2\theta=10\sim80^\circ$ (广角衍射),扫描步长 0.01° ,每步扫描时间 1 s。

傅里叶红外光谱(FT-IR):分析采用 Bruker-Equinox 55 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪,采用溴化钾(KBr)压片,扫描次数 30 次,分辨率 4 cm^{-1} 。

紫外-可见光光度计(UV2800):加入样品吸附后或者进行光催化后的染料溶液,离心后取清液测其吸光度,与原始罗丹明的吸光度对比,从而得出样品吸附染料的能力,以及其光降解率。

1.3.2 材料性能测试 **a. 吸附性能测试。**取 0.25 g PF-M 粉末分散在 100 mL 的 10^{-5} mol/L

的罗丹明 B 染料溶液中,在避光处利用磁力搅拌器搅拌 40 min 后,溶液离心后取上清液,在紫外-可见分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段(400~700 nm)扫描,测定溶液吸光度,得到吸附率 A 。

$$A = (A_0 - A) / A_0$$

式中: A_0 为原始罗丹明染料溶液的吸光度; A 为被吸附后染料溶液的吸光度。

b. 光催化性能测试。取 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的罗丹明染料溶液 100 mL 置于 200 mL 的样品瓶中,在避光处加入 0.25 g PF-M 粉末分散于染料溶液中,在避光处搅拌 40 min,然后在氙灯下照射,每隔一定时间取溶液,离心后取上清液测试其吸光度,并在紫外-可见分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段(400~700 nm)扫描,记录该染料溶液最大吸收波长处的吸光度,测定降解率 D 。

$$D = (A_0 - A) / A_0$$

式中: A_0 为染料溶液的初始吸光度; A 为染料溶液的最终吸光度^[9]。

2 结果与讨论

2.1 染料吸附剂的表征

2.1.1 TEM 图谱 图 1 为 PF-M-0.5 g 的 TEM 照片图谱,从图 1 可观察到样品上具有均匀的规则排列的六方形孔结构,孔径大约为 5.2 nm,证明在加入 P25 和 Fe₃O₄ 之后样品仍然保持良好的介孔结构。在图片中还可观察到一些不规则的颗粒存在,这些颗粒是纳米形态的 TiO₂ 和 Fe₃O₄,更进一步证明纳米形态的 TiO₂ 和 Fe₃O₄ 被引入到了介孔材料中。

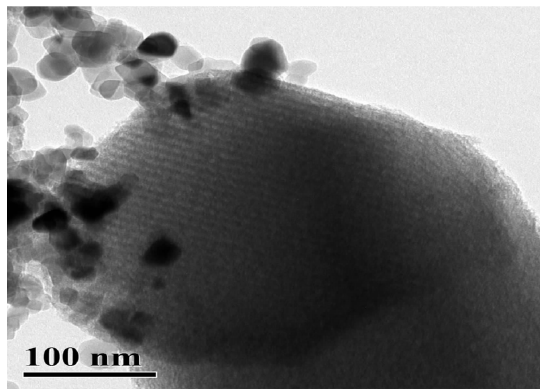


图 1 PF-M-0.5 g 的 TEM 照片图谱

Fig.1 TEM micrographs of samples PF-M-0.5 g

2.1.2 X 射线衍射(XRD) 图 2 为不同介孔材料的衍射图相比,在 $2\theta = 30.15^\circ$, 35.58° , 57.19° 和 62.83° 处出现明显的衍射峰与 Fe₃O₄ 的衍射图谱^[10]相符合,说明 Fe₃O₄ 被成功的加入到 MCM-41 介孔材料中。而且 PF-M-0.5 g 样品的

衍射峰明显比(b) PF-M-0.1 g 样品的衍射峰要强,说明加入 0.5 g Fe_3O_4 后的材料磁性要明显强于加入 0.1 g Fe_3O_4 后材料的磁性,所以可以通过 Fe_3O_4 的量来调节吸附材料的磁性。

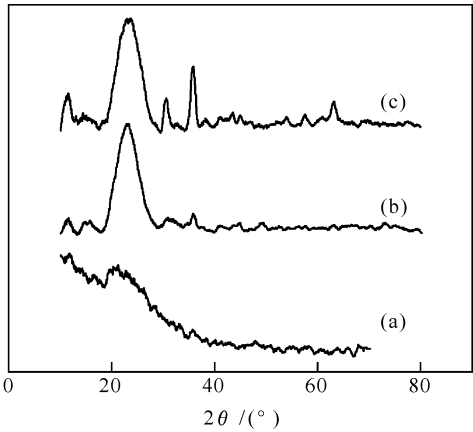


图 2 不同材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of different materials
注:(a) MCM-41; (b) PF-M-0.1g; (c) PF-M-0.5 g.

2.1.3 材料的磁性分析 由图 3 可知,与图 2 (a)相比,图 2(b)中加入 0.5 g Fe_3O_4 的吸附剂样品。在磁铁的作用下仍然能全部被吸引到靠磁铁的玻璃瓶壁上,说明样品具有强烈的磁性,材料可以通过外加磁场得以回收,进一步减少处理成本。

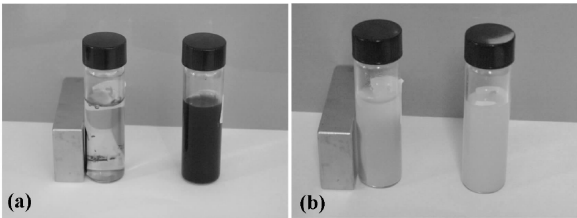


图 3 不同材料的磁性分析照片

Fig. 3 Magnetic analysis photos of different materials
注:(a) Fe_3O_4 的水溶液; (b) PF-M-0.5 g 的水溶液。

2.1.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析 对图 4 中(b) 焙烧后的吸附剂与(a) 焙烧前的 PF-M-0.5 g 的红外图谱比较,在 $2\,800\sim2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处烷基链中的 C-H 伸缩振动峰和 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近 C-H 弯曲振动峰明显减弱,说明有机模板剂 CTAB 被脱除,所以焙烧能有效脱除样品中的有机模板剂 CTAB^[11]。

2.2 材料的吸附性能研究

从表 1 可知,加入 Fe_3O_4 的吸附剂比原始的吸附剂的吸附率要低一些,因为加入 Fe_3O_4 后,MCM-41 分子筛的部分孔被堵塞,使得吸附率降低。而同时引入 P25 和 Fe_3O_4 的 MCM-41 介孔材料吸附效果最好,可能是因为 P25 的引入可以提高材料对染料的亲和力,从而提高吸附性能。

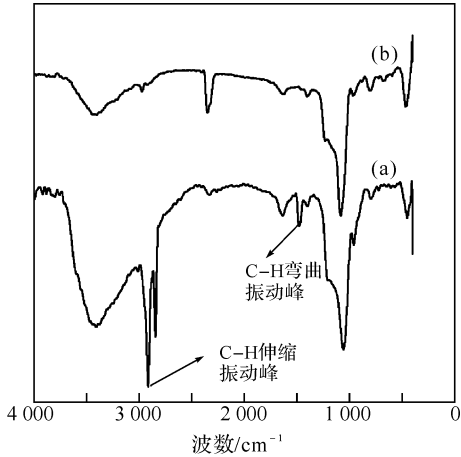


图 4 样品 PF-M-0.5 g 焙烧前后的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of the sample PF-M-0.5 g before and after calcinations

注:(a) 焙烧前;(b)焙烧后。

表 1 不同吸附材料的吸光度和吸附率

Table 1 Absorbance and absorption rate of different absorbents		
样品	554 nm 的吸光度	吸附率/%
罗丹明	0.887	
MCM-41	0.038	95.7
F-M	0.056	93.7
PF-M-0.5g	0.009	99.0

2.3 光催化性能研究

通过图 5 中(a) 染料吸附剂样品和(c) 没加入 P25 的吸附剂样品的光降解曲线的比较,可知 PF-M-0.5 g 在 10 min 内降解率就达到了100%,而 F-M 的降解率却很低,得出 P25 在材料的降解能力上发挥着很重要的作用。而且对(a) 与(b) 只加入 P25 的罗丹明染料的光降解曲线比较,可知 PF-M-0.5 g 样品的降解率明显高于 P25 样品。因为通过 P25 和 Fe_3O_4 改性的吸附剂材料具有介孔结构因而对染料具有较强的吸附能力,同时 P25 的光降解能力,两者协同作用使得材料在 10 min 内就可以将染料完全降解。

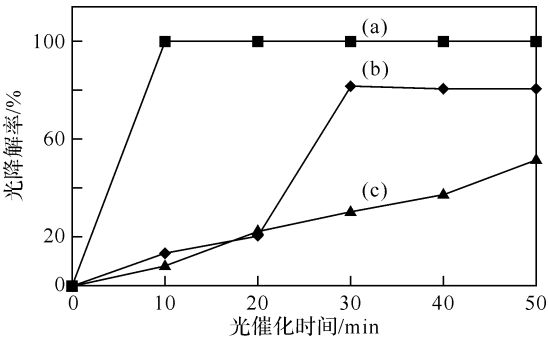


图 5 不同吸附材料对罗丹明染料的光降解曲线
Fig. 5 Photocatalytic curve of RhB by different adsorbing materials

注:(a) PF-M-0.5g; (b) P25; (c) F-M。

2.4 重复利用性能研究

2.4.1 重复利用后的吸附性能 将进行了光降解实验且吸光度被降解到零的溶液静置,用磁铁放在样品瓶底部吸附,若 2 min 内等材料基本上全部吸附在瓶底部,将瓶内的上清液倒掉,这样重复水洗并于 500 ℃焙烧后得到回收的介孔染料吸附材料,再次用于染料的吸附.从表 2 中可知回收的吸附材料在重复利用 5 次后吸附率仍然在 59%以上,说明所制备的材料具有一定的重复利用前景.

表 2 吸附材料 PF-M-0.5 g 的对染料的吸附率与重复利用次数的关系

Table 2 The relationship between the absorption rate of the material PF-M-0.5g on dye and the recyclable times

重复利用次数	554 nm 的吸光度	吸附率/%
1 次	0.009	99.0
2 次	0.021	97.6
3 次	0.064	92.8
4 次	0.134	84.9
5 次	0.360	59.4

2.4.2 重复利用后的光降解能力 从图 6 可知材料重复利用 5 次后仍然具有很好的光降解性能,虽然在相同的时间内整体上降解率下降,即降解速度下降,但是通过增加光催化时间至 60 min,吸附材料的降解率可以达到 100 %,染料被完全降解,说明材料重复利用后光降解性能仍很好,可以用于对工业染料的循环除掉,降低处理成本.

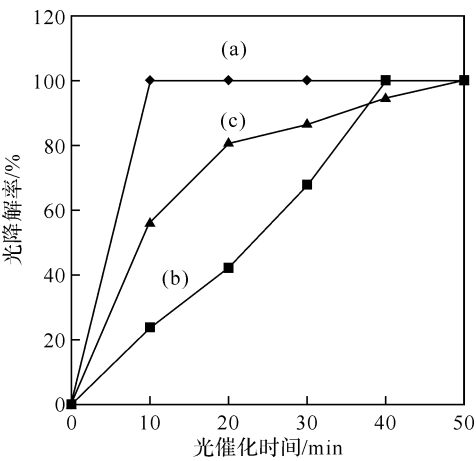


图 6 PF-M-0.5 g 样品在不同重复利用次数下对罗丹明的光降解曲线

Fig.6 The photodegradation curves of PF-M-0.5 g on RhB under different reusing times.

注:(a)0 次;(b)3 次;(c)5 次.

3 结 语

采用水热法一步合成了具有四氧化三铁和

P25 的 MCM-41 系列介孔材料 PF-M, 材料的吸附性能很好,整体上 40 min 内吸附率都达到 93%以上,10 min 内就可以将罗丹明染料完全降解掉.所制备的介孔材料在重复利用 5 次后,仍然具有较强的吸附能力和光降解能力,说明材料具有一定的重复利用的前景,可以应用于工业染料废水的彻底处理,为低成本,无残留化处理工业染料提供了一条新的思路.

参考文献:

[1] 周志平, 张际亮, 盛维琛, 等. 新型功能性介孔吸附材料的表征与吸附性能[J]. 江苏大学学报:自然科学版, 2010, 31(1): 45-48.

[2] Sciban M, Radetic B, Kevresan Z, et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust[J]. Bioresource Technology, 2007, 98 (2): 402-409.

[3] 樊毓新, 周增炎. 染料废水的处理方法现状与发展前景[J]. 西南给排水, 2002, 24(2): 35-37.

[4] 蒋艳红, 马少健. 废水处理用吸附剂材料的研究进展[J]. 有色矿冶, 2006, 22(增刊): 116-118.

[5] Cai Wei Quan, Yu Jia Guo, Jaroniec M. Template-free synthesis of hierarchical spindle-like γ -Al₂O₃ materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water[J]. J Mater Chem, 2010, 20(22): 4587-4594.

[6] Liang Shu Zhong, Jin Song Hu, Han Pu Liang, et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment[J]. Adv Mater, 2006, 18: 2426-2431.

[7] Ahluwalia S S, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater [J]. Bioresource Technology, 2007, 98 (12): 2243-2257.

[8] Cai Qiang, Lin Wen Yong, Xiao Feng Shou, et al. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 32 (1/2): 1-15.

[9] 丁士文, 李梅, 王利勇. 铁掺杂纳米二氧化钛介孔材料的合成、结构与性能[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(9): 1184-1188.

[10] 袁明亮, 闫冠杰, 谭美易. 磁性沸石的制备与表征及其对 Pb²⁺ 的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2009, 9(4): 707-711.

[11] 柳强, 田从学, 张昭. 复合模板合成介孔二氧化钛分子筛及其脱模[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17 (5): 807-812.