

功能化介孔材料 SBA-16 对水中碱性橙染料的去除

魏诗辉^{1,2}, 何艳^{1,2}, 李凤亭^{1,2*}, 徐冉^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:通过共缩聚法用正硅酸四乙酯 (TEOS)、3-巯丙基三乙氧基硅烷 (TMMPS) 作为硅源, 聚醚 F127 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTMABr) 作为模板剂合成 SBA-16, 随后将其磺酸基功能化. 合成的材料用粉末 X 射线衍射、氮气吸附脱附和扫描电镜表征. 结果表明, $n(\text{TEOS}):n(\text{TMMPS})$ 为 3~8 时, 合成的材料为介孔材料, 当 $n(\text{TEOS}):n(\text{TMMPS})$ 为 7 时, 该功能化的介孔材料对碱性橙染料的吸附能力最佳; 通过不同的 pH 值下的实验表明, 在 pH 为 4~5 时, 该功能化的介孔材料的吸附能力最好.

关键词: SBA-16; 磺酸基; 碱性橙

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1537-05

Removal of Chrysoidine from Water by Functionalized Mesoporous Material SBA-16

WEI Shi-hui^{1,2}, HE Yan^{1,2}, LI Feng-ting^{1,2}, XU Ran^{1,2}

(1. College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 20092, China)

Abstract: a series of functionalized SBA-16 were synthesized and subsequently oxidized into sulfonic functionalized mesoporous silica mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 3-mercaptopropyltriethoxysilane (TMMPS), with triblock copolymers pluronic (F127) and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMABr) served as the mixing template by combination of hydrothermal and co-condensation method. The materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen gas sorption and SEM. The results show that the resulting functional materials belong to mesoporous materials when $n(\text{TEOS}):n(\text{TMMPS})$ is 3-8. The removal of Chrysoidine from water reaches the highest by functionalized mesoporous material when $n(\text{TEOS}):n(\text{TMMPS})$ is 7. Compared with different pH values, when the pH value ranges from 4-5 the adsorption reaches the highest.

Key words: SBA-16; sulfonic; chrysoidine

染料广泛应用于人类生产生活中, 如纺织、涂料、造纸和印刷等行业. 而从废水中去除染料目前始终是这些工业面临的难题^[1-4]. 碱性橙是一种常见的染料, 广泛应用于抗菌和织物印染. 一些病例对照研究表明渔业中使用碱性橙染色的蛆作诱饵增加了渔民患膀胱癌的风险^[5].

目前处理染料废水的方法主要有: 混凝处理法、臭氧氧化法、吸附法、膜处理法和好氧与厌氧微生物降解法. 其中, 吸附法是一种从水体中分离有机、无机污染物, 净化水体的有效、快捷方法^[6-9]. 理想的吸附剂应具有适用范围广、吸附容量大、吸附时间短、再生性能好和价格低廉等特点^[10]. 介孔有机硅材料 SBA-16 由于其抗孔堵塞能力强等特点引起了广泛地关注^[11, 12].

功能化介孔材料由于合成过程中的特殊反应物, 可以在吸附剂和被吸附物之间起到特殊的反应, 从而改善吸附剂在吸附过程中的作用. 后合成法和共缩聚法是利用有机官能团改善表面结构的方法, 通过后合成法可以维持有序的介孔结构, 同时也可

以达到很好的热稳定性^[13-15]. 但是该方法可能会使官能团附着在介孔有机硅的表面或者内部从而会阻塞介孔, 影响吸附性能. 另一方面, 共缩聚法可以将官能团匀称地分布在吸附剂内, 使得吸附反应顺利地进行.

目前用功能化介孔材料 SBA-16 吸附碱性橙还鲜有报道^[16]. 本实验选用共缩聚法合成方法, 合成巯基功能化材料, 再继续氧化为磺酸基功能化的介孔材料, 并对其吸附性能进行研究.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

聚醚 (F127, 平均相对分子质量为 12 159) 和 3-巯丙基三乙氧基硅烷 (TMMPS, 平均相对分子质量为 238.4) 购于 Aldrich 公司. 十六烷基三甲基溴化

收稿日期: 2009-08-04; 修订日期: 2009-12-28

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-002)

作者简介: 魏诗辉 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理吸附剂的研发与应用, E-mail: only-oliver@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fengting@mail.tongji.edu.cn

铵(CTMABr 99%, 平均相对分子质量为 364.47)、正硅酸四乙酯(TEOS 98%, 平均相对分子质量为 208.33)、无水乙醇, 盐酸(质量分数为 37%)购于上海化学公司. 实验中均采用蒸馏水.

通过 D8ADVANCE 衍射计使用铜 $K\alpha$ 射线(40 kV, 100 mA, 2θ 为 $0.4^\circ \sim 10^\circ$) 测出 X 射线衍射(XRD)的数据. 使用 Coulter Omnisorp 100 比表面积仪在 77 K 时测出氮气吸附的数据. 通过 Spectrum 2000 FTIR 分光计(Perkin-Elmer)测得红外光谱. 通过 XL-30ESEM 仪得到扫描电镜(SEM).

通过 Shimadzu UV1700 Pharmaspec Spectrophotometer 测出碱性橙溶液的浓度. 通过 781 pH 计(Metrohm Herisau Switzerland)测出 pH 值.

1.2 吸附剂的合成

通过两部法制得磺酸化介孔硅材料, 包括共

浓缩法和后续氧化法. 2.43 g 的 F127 和 0.29 g 的 CTMABr 溶解在 350 mL 浓度为 0.4 mol/L 的盐酸溶液中. 在 313 K 下搅拌 2 h 后, 将一定量的 TMMPS 和 8.33 g TEOS 逐滴加进去, 使 TMMPS/TEOS 的摩尔比依次达到 3、4、5、6、7 和 8, 随后再搅拌 12 h 得到一个凝胶. 将上述的凝胶密封在聚丙烯的瓶子里然后在静态条件下在 368 K 放置 3 d. 然后用蒸馏水冲洗过滤后的沉淀物 3 遍, 再在室温下空气中干燥. 将制成的材料在乙醇和盐酸的混合液(体积比为 1:10)中冲洗 24 h. 将过滤的材料在空气中干燥后用过氧化氢溶液氧化, 再在室温下搅拌 12 h 去除过量的氧化剂. 得到的固体用蒸馏水清洗后在 333 K 下真空干燥. 产品分别记为 B、C、D、E、F、G(A 为空白, 即合成过程中未加 TMMPS). 图 1 是合成磺酸化介孔硅材料的流程示意.

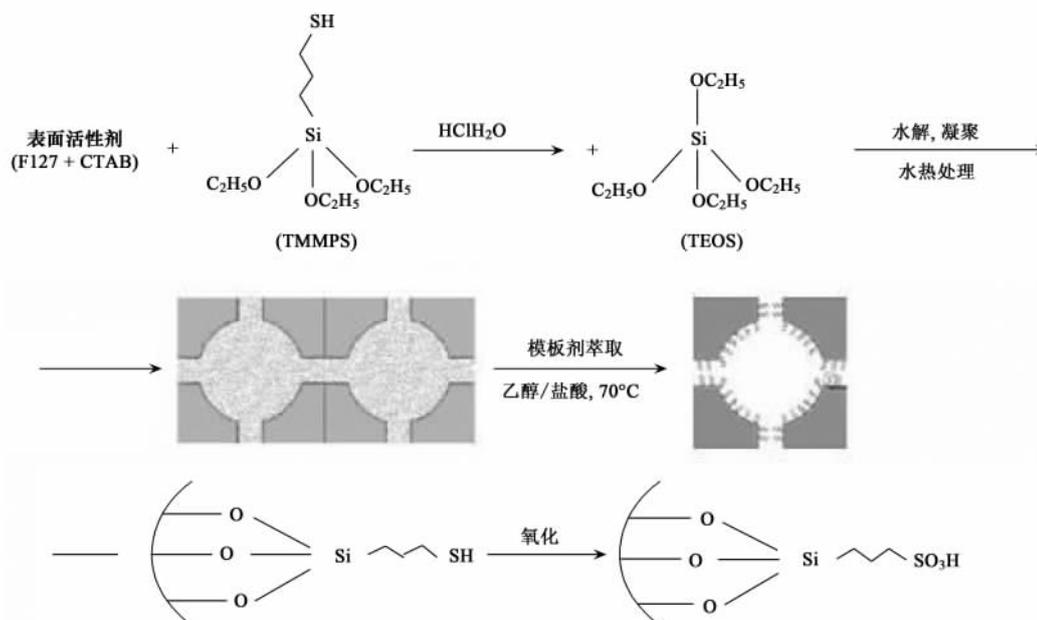


图 1 磺酸化的介孔硅材料的合成

Fig. 1 Schematic synthesis route of SO₃-SBA-16 mesoporous silica

1.3 碱性橙吸附试验

首先, 将碱性橙溶解在蒸馏水中制备不同浓度的碱性橙溶液. 100 mL 的不同浓度的碱性橙溶液(0.3、0.5、1.0、1.5、2.0 mmol/L)放置在 250 mL 锥形烧瓶中. 通过添加 NaOH 和 HNO₃ 来调节 pH 值, 在每个烧瓶中分别添加 100 mg 的功能化 SBA-16 介孔材料并摇晃 1 h. 随后用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤上述悬浊液, 通过 Pharmaspec 分光光度计测定滤液中的碱性橙浓度. 所吸附的碱性橙量通过起始碱性橙浓度和最后碱性橙浓度的差值计算出.

1.4 pH 值的影响

在每个锥形烧瓶中放置 100 mL 1.0 mmol/L 的碱性橙溶液及 100 mg 的功能化 SBA-16. 将上述的悬浊液的 pH 分别调节至 1~7. 将上述锥形瓶室温下振荡 1 h 后, 用 0.45 μm 的滤膜过滤. 用 Pharmaspec 分光光度计测定滤出液中的碱性橙的浓度. 初始和平衡时的 pH 用 781 pH 计测定.

1.5 吸附等温曲线测试

在每个锥形烧瓶中分别加入 100 mg 吸附剂和不同浓度的碱性橙溶液(0.3、0.5、1.0、2.0

mmol/L). 将上述锥形瓶室温下振荡 1 h 后, 用 0.45 μm 的滤膜过滤. 用 Pharmaspec 分光光度计测定滤出液中的碱性橙的浓度.

2 结果与讨论

通过图 2 中的 XRD 研究磺酸基功能化的 SBA-16 介孔材料, 测定结果观察到 (110)、(220) 和 (211) 面衍射峰^[17]. 纯 SBA-16 在低 2θ 下展现了很好的图样, 在 $2\theta = 1.09^\circ$ 时有一个很陡的衍射峰, 在 $1.2^\circ \sim 1.5^\circ$ 范围内有一些峰出现. 磺酸基功能化的样品 B ~ G 也表现了相类似的 XRD 轮廓. 但是, 由于添加 TMMPS 的缘故峰值 (110) 向高 2θ 角有一个渐进的移动. 这表明样品并未受到功能化的影响, 还是表现了很好的介孔特性. 从 XRD 分析看, 随着 TMMPS 的添加, 主峰有下降的趋势. 这表明随着 TMMPS 的添加介孔的结构越来越退化了. 介孔孔径较小很大可能是由于结构有序度的降低. 同时, 由于加入了有机官能团也倾向于降低了介孔硅的孔径.

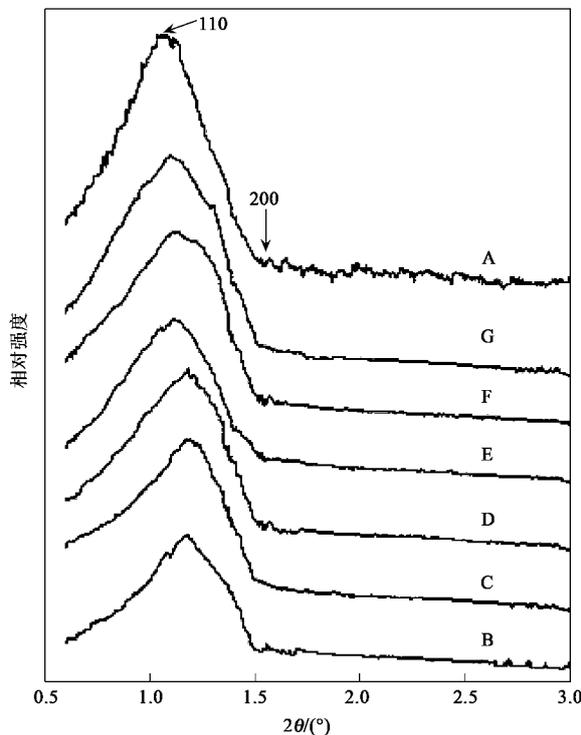


图 2 合成样品的 X 射线衍射

Fig. 2 X Ray-diffraction of the synthesized materials

图 3 是介孔有机硅的氮气吸附-脱附等温线. 合成样品表现典型的 IV 型等温吸附-脱附曲线, 毛细凝聚/蒸发和氮气滞后环都表明了介孔的存在. 所有等温线的吸附量在相对压强 (p/p_0) 大约为 0.5 时都陡增, 这表明了氮气凝聚在较窄的介孔结构中. 随着有

机官能团浓度的增加蒸发也随之减缓. 功能化后, 氮气吸附脱附的凝聚位置向相对压强值低偏移了, 而且氮气的吸附量也有所降低, 这表明功能化降低了介孔的孔径.

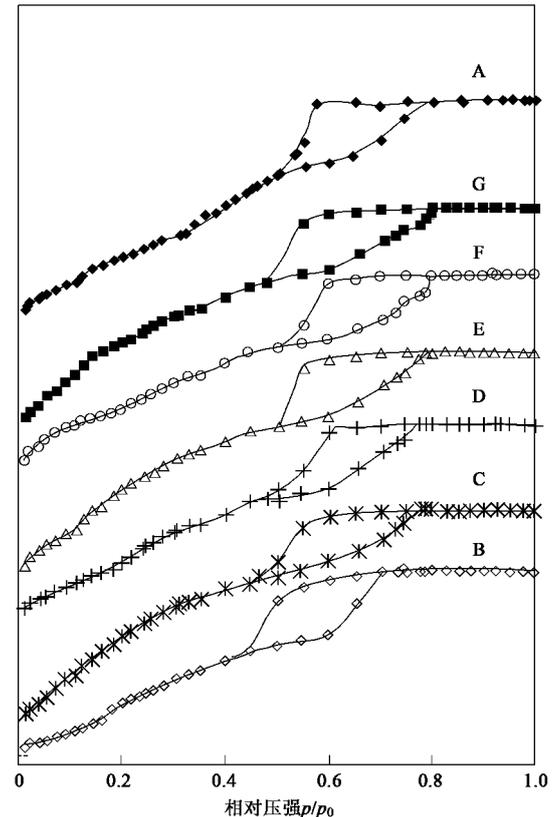


图 3 合成样品的氮气吸附脱附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for synthesized materials

图 4 是样品 A 和 F 的 SEM 照片. 两样品都表现了很好的微观结构, 样品间的比较表明 TMMPS 的添加降低了介孔的有序度、均匀性和分布.

由图 5 可见, 磺酸基功能化的介孔材料 SBA-16 的吸附能力要高于纯粹的 SBA-16, 尤其是磺酸基功能化的 SBA-16 在 TEOS/TMMPS 摩尔比为 7 时的最大吸附能力可达 1.174 mmol/g (292.0 mg/g). 这些结果证实, 采用磺酸基功能化的介孔材料对染料碱性橙的吸附能力有很大的提高. 当 TEOS/TMMPS 摩尔比 < 7 时, 随着 TMMPS 量的增加碱性橙的吸附量也增加. 当 TEOS/TMMPS 摩尔比 > 7 时, 随 TMMPS 的量增加, 碱性橙吸附量下降. 这可能是由于官能团越多越有利于与碱性橙反应. 但随着进一步增加 TMMPS, 介孔二氧化硅的面积、有序度和孔径的逐渐下降, 不利于吸附. 所以当 TEOS/TMMPS 摩尔比为 7 时是合成高吸附能力功能化介孔硅吸附剂的

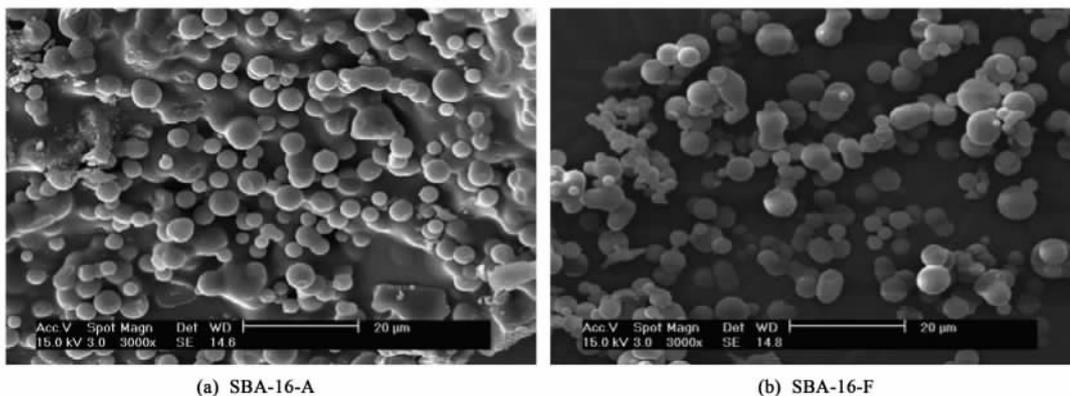


图 4 样品 SBA-16-A 和 SBA-16-F 的扫描电镜照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs of SBA-16-A and SBA-16-F

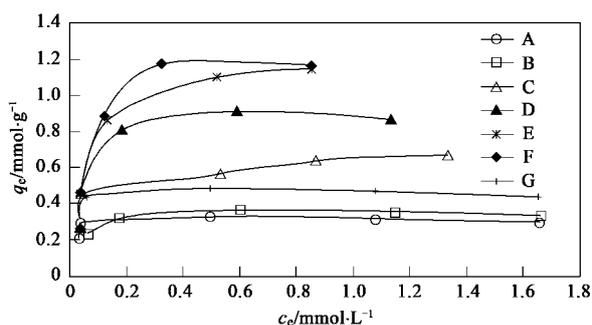


图 5 介孔吸附剂对碱性橙染料的吸附

Fig. 5 Chrysoidine adsorption on SBA-16 mesoporous silica

最佳条件.

图 6 为溶液 pH 值变化对介孔材料 SBA-16 吸附染料碱性橙的影响. 随着溶液 pH 值从 1 上升至 4, 碱性橙的去除率也随之上升, 但当 pH 值 > 4 时, 去除率趋于平稳, 约为 94%. 在 pH 为 2 时, 只有 81% 的碱性橙被吸附在 SBA-16-F 上. 另外, 从图 6 可以看到吸附碱性橙的最佳溶液 pH 为 4 ~ 6.

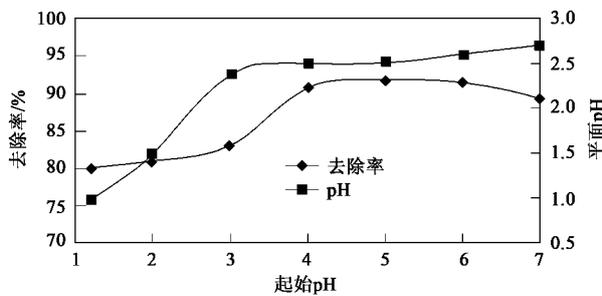


图 6 溶液 pH 对介孔材料吸附染料碱性橙的影响

Fig. 6 Influence of adsorption of chrysoidine at low pH

图 7 和表 1 为磺酸基化的介孔硅材料的等温吸附曲线和相关系数. 用 Langmuir、Freundlich 和

Redlich-Peterson 等式来拟合 SBA-16-F 对碱性橙的等温吸附过程^[18-22].

Langmuir 等温吸附式:

$$q_e = \frac{K_L \times q_L \times c_e}{1 + c_L \times c_e} \quad (1)$$

Freundlich 等温吸附式:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Redlich-Peterson 等温吸附式:

$$q_e = \frac{K_R \times c_e}{1 + \alpha \times c_e^\beta} \quad (3)$$

式中, q_e 是指单位吸附剂吸附物质的质量 (mg/g), c_e 是平衡浓度 (mg/L), q_L 是吸附饱和量 (mg/g), K_L 是 Langmuir 吸附常数 (L/g). 在 Freundlich 模型中 K_F 和 n 是吸附常数. K_R 是 Redlich-Peterson 等温常数 (L/g), α 是 Redlich-Peterson 等温常数 (L/mg), 而 β 是指数, 如果 $\beta = 1$, Redlich-Peterson 等式就变为了 Langmuir 形式.

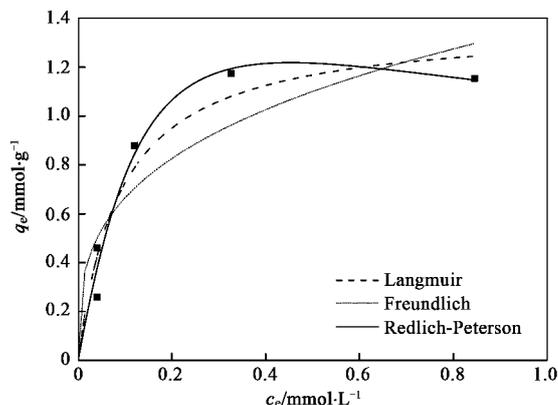


图 7 碱性橙吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of chrysoidine on SBA-16-F

通过计算表明,吸附数据最符合 Redlich-Peterson 等温式, R^2 值为 0.966 9;其次 Langmuir 式, R^2 为 0.918 8;最后为 Freundlich, R^2 为 0.769 9. 这些数据表明该吸附为单分子吸附.

表 1 SBA-16-F 对碱性橙的吸附等温常数

| 吸附等温线 | 参数 | 参数值 | R^2 |
|------------------|--------------------------|---------|---------|
| Langmuir | $K_L/L \cdot g^{-1}$ | 11.16 | 0.918 8 |
| | $q_1/mg \cdot g^{-1}$ | 1.377 | |
| Freundlich | $K_F/L \cdot g^{-1}$ | 1.367 | 0.769 9 |
| | $1/n$ | 0.312 7 | |
| Redlich-Peterson | $K_R/L \cdot g^{-1}$ | 10.33 | 0.966 9 |
| | $\alpha/L \cdot mg^{-1}$ | 8.294 | |
| | β | 1.291 | |

3 结论

(1) 当 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TMMPS})$ 为 3 ~ 8 时,合成材料为介孔材料.

(2) 磺酸基功能化的介孔材料 SBA-16 的吸附能力要高于纯粹的 SBA-16.

(3) 在 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TMMPS})$ 为 7 时,该功能化的介孔材料对碱性橙染料的吸附容量最大.

(4) 通过不同的 pH 值下的实验表明在 pH 为 4 ~ 6 时,该功能化的介孔材料对碱性橙的吸附最好.

(5) 磺酸基功能化的介孔材料虽然降低了介孔的孔径,但是对于碱性橙染料的吸附有很好的效果,具有很好的应用前景.

参考文献:

[1] Hao O J, Kim H, Chiang P C. Decolorization of wastewater[J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2000, **30**(2): 449-505.

[2] 刘华丽. 印染废水的生物处理技术[J]. 环境科学与技术, 1996, (1): 42-45.

[3] 田利明. 染料工业敲定“十一五”发展重点[J]. 中国石油和化工, 2007, (9): 40-43.

[4] 胥维昌. 染料行业废水处理现状和展望[J]. 染料工业, 2002, **39**(6): 35-39.

[5] IARC. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans; overall evaluations of carcinogenicity; an updating of IARC Monographs 1-42 Suppl[R]. Lyon France: 1987.

[6] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000,

20(1): 14-18.

[7] 刘冬莲. 染料废水处理方法的研究进展[J]. 河南化工, 2004, (12): 5-7.

[8] Pandit P, Basu S. Removal of organic dyes from water by liquid-liquid extraction using reverse micelles[J]. J Colloid Interf Sci, 2002, **245**(1): 208-214.

[9] 董丽丽. 新生态 MnO_2 吸附法处理阳离子染料废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2002, **33**(2): 28-30.

[10] Purkait M K, Gusain D S, DasGupta S. Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics by using different surfactants[J]. Separ Sci Technol, 2004, **39**(5): 2419-2440.

[11] 史克英, 池玉娟, 金效齐, 等. 改性中孔分子筛 SBA-16 薄膜的合成及表征[J]. 化学学报, 2005, **63**(10): 885-890.

[12] 金政伟, 汪晓东, 崔秀国. 弱酸性条件下 SBA-16 型二氧化硅材料的合成与表征[J]. 化工学报, 2006, **57**(6): 1486-1489.

[13] 张冬梅. 介孔硅材料及化学改性在水处理中的应用[J]. 环境保护科学, 2008, **21**(3): 50-53.

[14] 李天昕, 林海, 孙大钧, 等. 介孔材料-酸性红 12 染料分子体系动力学模型的建立和模拟[J]. 北京科技大学学报, 2008, **30**(4): 354-358.

[15] Olkhovik O, Antochshuk V, Jaroniec M. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions[J]. Colloid Surface A, 2004, **236**(1): 69-72.

[16] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, **359**(1): 710-712.

[17] Brunauer S, Deming L S, Deming W E. On the theory of Van der Waals adsorption of gases[J]. J Am Chem Soc, 1940, **62**(7): 1723-1732.

[18] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. J Am Chem Soc, 1918, **40**(9): 1361-1403.

[19] Pan B C, Xiong Y, Li A M. Adsorption of aromatic acids on an aminated hypercrosslinked macroporous polymer[J]. React Funct Polym, 2002, **53**(2-3): 63-72.

[20] Reddad Z, Gerente C, Andres Y. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(9): 2067-2073.

[21] Redlich O, Peterson D L. A useful adsorption isotherm[J]. J Phys Chem-US, 1959, **63**(6): 1024.

[22] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. J Am Chem Soc, 1916, **38**(11): 2221-2295.