

研究简报

MCM-41-PAA 杂化介孔材料的制备及其对 Hg(II) 离子吸附研究

柳雪涛, 张振川, 胡建设 *

(东北大学 理学院化学系, 沈阳 110819)

摘要:本文基于介孔材料具有均一可调的孔径结构、高比表面积以及稳定的骨架, 利用硅藻土作为硅源, CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)为模板剂, 掺杂聚丙烯酸, 制备了杂化的功能介孔材料 MCM-41-PAA, 采用 FT-IR、XRD、氮气吸脱附、SEM 等手段对该介孔材料的组成、结构与形貌进行了表征, 并利用所制备的功能吸附剂 MCM-41-PAA 对 Hg(II)进行了吸附研究, 探讨了吸附剂的用量、Hg(II)初始浓度、pH 值和吸附时间等因素对 Hg(II)离子吸附效果的影响。研究表明:当吸附剂的用量、Hg(II)浓度、pH 和吸附时间分别为 0.2g、300mg/L、4 和 180min 时, 对应的吸附量达到 132mg/g。

关键词:硅藻土; 聚丙烯酸; 介孔材料; 吸附; Hg(II)离子

随着金矿开采、煤燃烧、石油和天然气精炼、垃圾焚烧、氯碱化、冶金等工业的快速发展, 每年排放的汞高达数千吨。据报道, 暴露于高浓度的汞会导致严重、不可逆转的健康问题^[1~4], 如肾脏损伤、神经系统疾病和出生缺陷。汞具有持久性、易迁移性、生物富集性和生物毒性等特性, 因此已成为重要的环境有毒有害物质, 对人体健康和生态环境造成巨大的威胁。含汞废水如果不经处理直接排放到自然水体, 将会对环境以及人们生活带来严重后果。由于汞污染的严重性, 研究者对水体中汞离子处理方法进行了积极探索。随着水俣公约的全面生效, 对汞排放的监管日益严格, 目前对含汞废水的常见处理方法主要有化学沉淀法^[5]、离子交换法^[6]、微电解法^[7]和吸附法^[8]等。与其它方法相比, 吸附法作为一种低成本、简单的方法脱颖而出, 能有效处理重金属汞的污染, 在环境、材料、工程等领域得到普遍应用。

作为一种新型纳米材料, 介孔材料具有纳米尺寸上连续均一可调的孔径、高比表面积、易于掺杂的无定型骨架以及多种规则有序的孔道结构, 这些优势赋予了其作为吸附材料的潜力^[9,10]。MCM-41 是介孔材料典型代表, 它具有巨大的比表面积, 排列高度有序的孔道结构, 但纯硅骨架的 MCM-41 具有水热稳定性差、反应催化效率低、离子交换能力差等缺点, 因而无法满足其在吸附、催化、生物医学等方面的应用要求。为了提高该材料的相关性能, 需要对 MCM-41 结构和表面进行修饰, 从而可满足特定的需求^[11~13]。

硅藻土的矿物成分主要是蛋白石($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)及其变种, 化学成分以 SiO_2 为主。此外, 硅藻土中还含有少量的 Fe、Al、Ca、Mg、K、Na 等杂质。硅藻土无毒无味, 自然界大量存在且纯度高、成本低、来源广泛, 廉价易得^[14], Ghosh 等于 1994 年首次采用硅藻土作为硅源, 水热法合成了 NaA 分子筛后^[15], 相关的报道不断出现, 此外, 历阳与孟长功等也以硅藻土为原料, 水热法合成 ZSM-5 型分子筛^[16]和 NaP 型分子筛^[17]。

目前以硅藻土和聚丙烯酸钠为原料制备 MCM-41 的改性介孔材料来吸附汞离子的研究, 尚未见文献报道。另外, 聚丙烯酸钠对重金属有很强的螯合能力, 与无机硅酸盐也有很强的亲和力。本文利用硅藻土作为硅源, CTAB 为模板剂, 掺杂聚丙烯酸, 从而制备杂化的功能介孔材料 MCM-41-PAA, 通过 FT-IR、XRD、氮气吸脱附、SEM 等手段对 MCM-41-PAA 进行了表征, 并探讨其对 Hg(II)离子吸附效果的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.004

收稿:2019-03-08;修回:2019-11-20;

基金项目:中央高校基本科研业务(N160504001)资助项目;

* 通讯联系人:胡建设, 教授, 主要从事医用高分子材料和功能环保材料的研究。E-mail: hujs@mail.neu.edu.cn.

1 实验

1.1 药品与原料

硅藻土(吉林长白硅藻土有限责任公司),聚丙烯酸(天津市大茂化学试剂厂),戊二醛(天津市大茂化学试剂厂),(十六烷基三甲基溴化铵)(CTAB)(天津市大茂化学试剂厂),硫酸(沈阳力诚化工厂),冰醋酸(天津博迪化工有限公司),氯仿(安徽时联特种溶剂股份有限公司),硝酸汞(贵州省铜仁泰瑞尔化工厂),双硫脲(国药集团化学试剂有限公司),硝酸(国药集团化学试剂有限公司),盐酸(天津博迪化工有限公司),氨水(天津大茂化学试剂厂)。其中硅藻土为工业纯度,其余均为分析纯。

1.2 测试仪器

1.2.1 红外光谱分析(FTIR) 本实验采用美国 PE 公司的 Spectrum One 红外光谱仪上进行的,将固体样品采用 KBr 压片,液体样品采用 NaCl 单晶片涂膜。

1.2.2 X-射线衍射分析(XRD) 本实验采用日本 Rigaku 公司的 DMAX-3A 型 X-射线衍射分析仪,Cu 靶为辐射($\lambda=1.54\text{\AA}$),管电压 35kV,管电流 30mA,扫描范围 $20\sim70^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.2.3 比表面积分析(BET) 本实验使用美国麦克公司的 Autosorb iQ Station 1 BET 比表面积仪。

1.2.4 扫描电镜分析(SEM) 本实验使用荷兰生产的 FEI inspecet F50 型场发射电子显微镜,样品在进行扫描电子显微镜测试前,应该先喷金镀膜来消除电荷现象。

1.2.5 紫外光谱分析(UV) 本实验使用北京普析通用仪器有限责任公司的 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计。

1.3 MCM-41-PAA 的制备

称取 2.7g 硅藻土,加入到氢氧化钠溶液(1.02g NaOH, 25mL H_2O)的圆底烧瓶中,加热回流反应 5h 之后,转移到 CTAB 溶液(3.06g CTAB, 50ml H_2O),滴加几滴无水乙醇,并不断搅拌。然后将 0.81g 30% 的聚丙烯酸(PAA)加入到上述混合物中,通过酸碱中和来调节 pH 为 10,快速搅拌 30min 后,转移到反应釜中,放入烘箱, 100°C 下晶化 24h,将反应釜的产物离心干燥 12h,将 1g 产物加入到硝酸铵的乙醇溶液(0.3g NH_4NO_3 , 50mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),加热到 78°C ,萃取 2h,除去 CTAB,反复操作 2 次,抽滤后干燥 24h,得到 MCM-41-PAA 白色粉末。

1.4 吸附过程

取 0.8mol/L 硝酸溶液配制 100~500mg/L 含 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准储备液,量取 100mL 含 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入 250mL 烧杯中,添加一定量 MCM-41-PAA,分别以 0.8mol/L 硝酸溶液和 0.8mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 至 1~6,搅拌一定量的时间之后,取吸附后的溶液离心,用双硫脲分光光度法测定上清液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的浓度。

据公式(1)和(2)计算吸附剂对 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的吸附量和去除率。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

其中, q_e 为吸附量(mg/L); C_0 为吸附前溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的浓度(mg/L); C_e 为吸附后溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂的质量(g); R 为去除率(%)。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析 吸附剂 MCM-41-PAA 的红外谱图见图 1(a)。由该图可知,在 1090cm^{-1} 和

806cm⁻¹ 处出现的特征峰,分别归属于 Si—O 伸缩振动和 Si—O—Si 对称伸缩振动,符合 SiO₂ 红外特征峰。在 3335cm⁻¹ 处出现了较宽的峰,属于吸附水分子的 O—H 伸缩振动峰。在 2930cm⁻¹ 和 2860cm⁻¹ 处特征峰,分别是 C—H 伸缩振动峰和亚甲基的特征峰,1650cm⁻¹ 附近为 C=O 伸缩振动峰,1470cm⁻¹ 和 1330cm⁻¹ 分别为 C—H 变形振动峰和 C—O 伸缩振动峰,属于聚丙烯酸的红外特征峰。

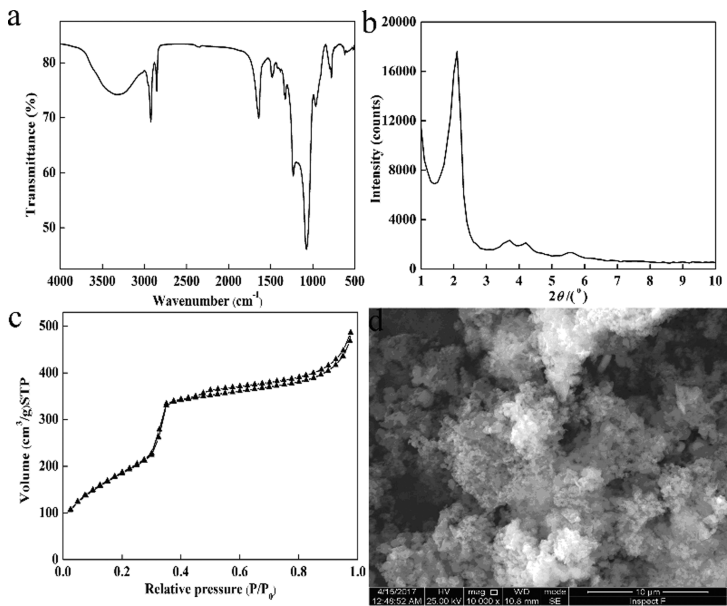


图 1 吸附剂 MCM-41-PAA 的结构表征
(a) 红外谱图;(b) XRD 曲线;(c) 氮气吸脱附曲线;(d) SEM 表面形貌照片
Figure 1 Structural characterization of adsorbent MCM-41-PAA
(a) FT-IR spectrum; (b) XRD curve; (c) N₂ sorption and desorption isotherms curve;
(d) SEM surface morphology images

2.1.2 XRD 分析 MCM-41-PAA 的 XRD 谱图见图 1(b)。由图可知,在 2θ 为 2°处出现的一个强峰是对应于(100)晶面的特征峰。此外,在 3~6°范围还有三个弱的峰,分别对应(110)、(200)和(210)晶面特征峰,表明该材料具有六方骨架结构,而且具有良好的有序性,与文献报道的 MCM-41 介孔材料是一致的^[18]。

2.1.3 氮气吸脱附分析 MCM-41-PAA 的氮气吸脱附曲线见图 1(c)。由图可知,所制备的吸附剂呈现出标准的 Langmuir IV 型吸附等温线,体现了介孔材料的结构特征。当 P/P₀<0.3 时,由于单分子层吸附,此时的吸附量随分压升高,基本呈线性上升趋势;在 0.3<P/P₀<0.4 时,由于 N₂ 的毛细管凝聚作用,吸附等温线有明显的突跃,说明杂化介孔材料孔径分布均匀,规整性比较好;在 0.5<P/P₀<1 时,吸附等温线出现一个滞后环,说明材料中有介孔结构,结合呈单峰分布孔径分布图,以及样品的 XRD 分析,证明了杂化介孔材料分布着均匀孔道结构。

2.1.4 SEM 分析 MCM-41-PAA 的扫描电镜的照片见图 1(d)。由图可知,该吸附剂的晶体呈团簇状生长,而且每一个晶粒大小均匀地呈现球状,排列紧密,与报道的 MCM-41 介孔分子筛的表征结果一致。

2.2 最佳吸附条件的探究

2.2.1 MCM-41-PAA 的用量对 Hg(II)离子吸附效果的影响 图 2 给出了 MCM-41-PAA 的用量对 Hg(II)离子吸附效果的影响,当 Hg(II)离子浓度一定时,随着 MCM-41-PAA 量的增加,对应的去除率不断增加,吸附量不断降低,原因是随着用量的增加,MCM-41-PAA 提供了更多的吸附位点和活性基团,即规则的孔道结构和巨大的比表面积提供了物理吸附,以及丰富的表面羟基对汞离子螯合作用,使得去除率不断增加,但是当吸附剂用量大于 0.2g 时,随着投加量的逐渐增大,可供吸附的离子数目不变,吸附

量逐渐减小,去除率增加相对缓慢,可能介孔材料表面吸附位点逐渐达到饱和状态。另外,考虑到实际应用时的成本,选择 0.2g 为本实验吸附过程中的最佳吸附剂用量。

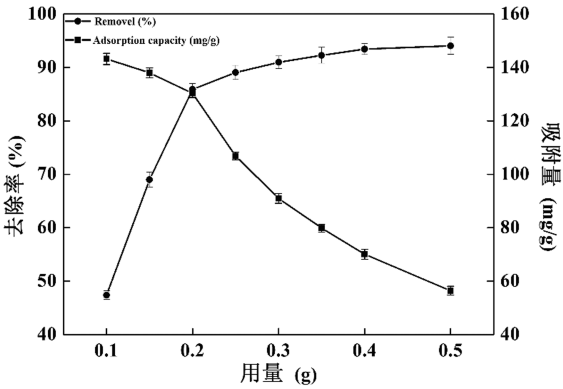


图 2 吸附剂用量对 Hg(II)离子吸附效果的影响(100mL 300mg/L Hg(II)溶液,温度:20℃;pH 为 4,时间:180min)
Figure 2 Effect of adsorbent dosage on Hg(II) ion adsorption (100mL 300mg/L Hg(II) solution, temperature: 20℃; pH 4, time: 180min)

2.2.2 Hg(II)离子初始浓度对吸附效果的影响 图 3 是 Hg(II)离子初始浓度对吸附效果的影响,当 Hg(II)离子浓度逐渐增加时,吸附量随之增加,但是整个过程去除率却随浓度增加而降低。吸附量的增加是因为 Hg(II)离子浓度增加使介孔材料的吸附活性位点碰撞的机会增加,但是当 Hg(II)离子 300mg/L 时,吸附剂对 Hg(II)离子的吸附能力趋于饱和;去除率下降是因为当 Hg(II)离子浓度很低时,吸附剂是过量的,去除率非常高。随着 Hg(II)离子浓度增加,去除率逐渐减少,大量的不饱和离子在一定吸附时间内使吸附剂很快就达到饱和状态,表面自由能逐渐降低,所以吸附速度减慢,过量的 Hg(II)离子只能在溶液中处于游离状态,不能够吸附在吸附剂上,致使去除率降低。由图 3 可知,300mg/L 是最佳 Hg(II)离子初始浓度。

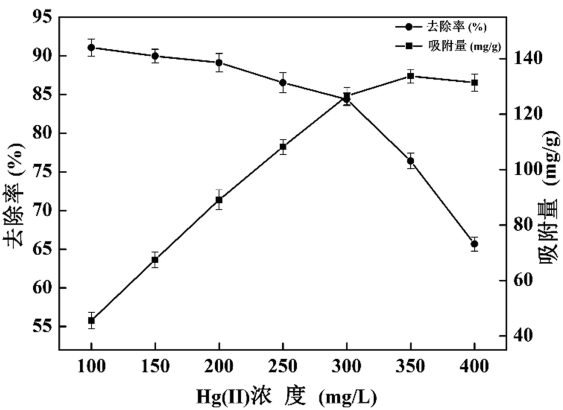


图 3 Hg(II)离子初始浓度对吸附效果的影响(0.2g 吸附剂;pH 为 4;温度:20℃;时间:180min)
Figure 3 Effect of initial concentration of Hg(II) ion on adsorption (0.2g adsorbent; pH 4; temperature: 20℃; time: 180min)

2.2.3 溶液 pH 对 Hg(II)离子吸附效果的影响 图 4 是溶液 pH 对 Hg(II)离子吸附效果的影响。当 Hg(II)离子浓度一定时,随着 pH 值增加,去除率和吸附量也不断增加,原因是 pH 较小时,溶液中存在大量 H⁺,官能团发生质子化作用,降低了与 Hg(II)吸附能力;随着 pH 值的增加,H⁺浓度降低,质子化作用减弱,而吸附作用相对增强。当 pH 值大于 4 时,Hg(II)的水解,逐渐生成 Hg(II)各种氢氧化物,降低其表面电荷降低,从而降低了介孔材料的表面基团对 Hg(II)的螯合能力,导致去除率和吸附量缓慢降

低,另外,溶液中生成 Hg(II)的氢氧化物,堵塞了介孔孔道,阻碍进一步吸附。综上所述,在 pH 为 4 时,吸附量和去除率达到最佳。

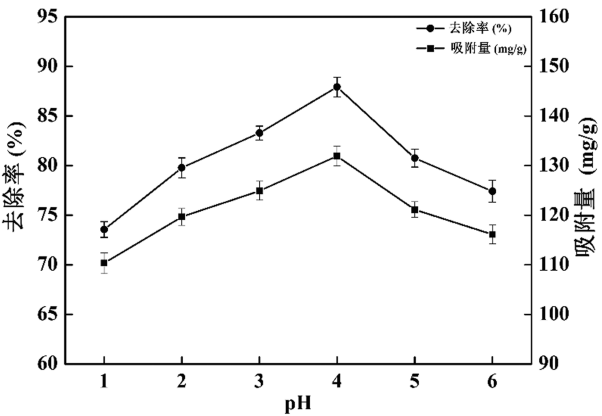


图 4 溶液 pH 对 Hg(II)离子吸附效果的影响(0. 2g 吸附剂;100mL 300mg/L Hg(II) 溶液,温度:20℃;时间:180min)
Figure 4 Effect of solution pH on Hg(II) ion adsorption (0. 2g adsorbent; 100mL 300mg/L Hg(II) solution, temperature: 20℃; time: 180min)

2. 2. 4 吸附时间对 Hg(II)离子吸附效果的影响 图 5 是吸附时间对 Hg(II)离子吸附效果的影响,在 0~45min 阶段,Hg(II)离子的吸附量和去除率迅速增加,该阶段主要是介孔材料的表面羟基静电吸附,发生在介孔材料的表面,40min 之后,吸附剂表面吸附趋于饱和状态,Hg(II)离子逐渐向均匀的孔径内部扩散,Hg(II)离子的吸附主要发生于内部,以及聚丙烯酸钠对汞离子的螯合作用,由于内部扩散存在阻力,导致吸附速率明显低于初始阶段,而且变得越来越慢,直到最后达到吸附平衡。介孔材料对 Hg(II)离子的平衡吸附量在 180min 达到 132mg/g。

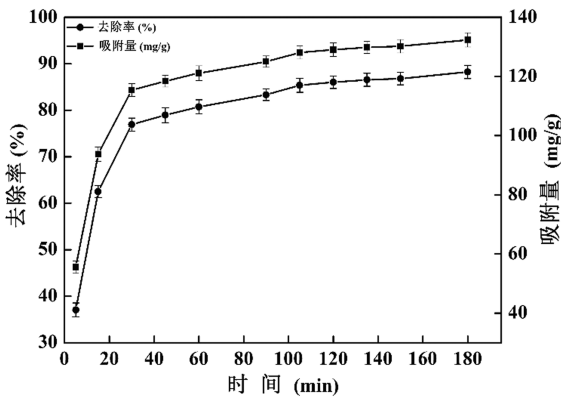


图 5 吸附时间对 Hg(II)离子吸附效果的影响(0. 2g 吸附剂;100mL 300mg/L Hg(II) 溶液;pH 为 4;温度:20℃)
Figure 5 Effect of adsorption time on Hg(II) ion adsorption (0. 2g adsorbent; 100mL 300mg/L Hg(II) solution; pH 4; temperature: 20℃)

3 结语

本论文利用天然的硅藻土为原料,掺杂聚丙烯酸,水热法合成了杂化介孔材料 MCM-41-PAA,并通过 FT-IR、XRD、氮气吸附脱附、SEM 等对 MCM-41-PAA 的结构与形貌进行了表征,分别探究了吸附剂的用量、Hg(II)离子初始浓度、溶液的 pH 值和吸附时间对吸附效果的影响。研究发现,当溶液 pH 值为 4,吸附剂用量为 0. 2g,初始 Hg(II)浓度为 300mg/L,吸附时间达到 180min 时,MCM-41-PAA 达到最佳吸附效果,吸附量达到 132mg/g。此外,该工艺所需原料来源丰富,制备简单,成本低廉,适合工业废水中

Hg(II)离子的吸附处理。

参考文献：

- [1] Fu F, Wang Q. J Environ Manag, 2011, 92(3): 407~418.
- [2] 胡建设, 张昊琳, 田有粮等. 东北大学学报:自然科学版, 2017, 38(9): 1289~1292.
- [3] 谢晓君, 王方园, 王光军等. 环境科学与管理, 2017, 42(2): 31~34.
- [4] Lindqvist O, Rodhe H. Tellus B, 1985, 37B(3): 136~159.
- [5] Lertchai C. Water Sci Technol, 1999, 39(10): 135~138.
- [6] Ratto M, Chiarle S, Rovatti M. Water Res, 2000, 34: 2971~2978.
- [7] Wang L. J Hazard Mater, 2009, 171: 577~581.
- [8] Fu Y, Xu X, Huang Y, et al. Roy Soc Open Sci, 2017, 4(12): 170829~170839.
- [9] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114(27): 10834~10843.
- [10] 周丽绘, 胡军, 张利中等. 电子显微学报, 2004, 23(4): 428~428.
- [11] Jafarzadeh A, Sohrabnezhad S, Zanjanchi M A, et al. Micropor Mesopor Mat, 2016, 236: 109~119.
- [12] Zhu W, Wang J, Wu D, et al. Nanoscale Res Lett, 2017, 12(1): 323~331.
- [13] Kang Y S, Lee H I, Zhang Y, et al. Chem Commun, 2004, 10(13): 1524~1529.
- [14] Fu Y, Jiang J, Chen Z, et al. J Mol Liq, 2019, 286: 110746~110757.
- [15] Ghosh B, Agrawal D C, Bhatia S. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(9): 2107~2110.
- [16] 历阳, 王有和, 刘元良, 等. 石油炼制与化工, 2014, 45(5): 54~59.
- [17] 满卓, 孟长功. 非金属矿, 2006, 29(2): 1~2.
- [18] Vallet-Regi M, Rámila A, Real R P D, et al. Chem Mater, 2001, 13(2): 308~311.

Preparation of MCM-41-PAA Hybrid Mesoporous Material and Its Adsorption Behaviour of Hg(II) Ions

LIU Xue-tao, ZHAN Zhen-chuan, HU Jian-she^{*}

(*Department of Chemistry, School of Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

Abstract: In this study, high specific surface area and stable skeleton, functional hybrid mesoporous MCM-41-PAA was prepared using diatomite as a silicon source, CTAB as a template, and polyacrylic acid as a dopant based on mesoporous materials with a uniform adjustable pore size structure. The composition, structure and morphology of MCM-41-PAA were characterized by FT-IR, XRD, SEM and nitrogen adsorption and desorption. MCM-41-PAA, as an adsorbent, was used to adsorb mercury ions, and the factors such as the dosage of the adsorbent, the initial Hg(II) ions concentration, the pH value of solution and the adsorption time were explored. The results showed that the adsorption capacity could reach 132mg/g when the dosage of adsorbent, the concentration of Hg(II) ions, the pH and the adsorption time were 0.2g, 300mg/L, 4 and 180min, respectively.

Key words: Diatomite; Polyacrylic acid; Mesoporous materials; Absorption; Hg(II) ions