

多孔空心柱状 TiO₂ 制备及其对 Cr(VI) 的吸附特性

田念, 李桂花, 窦鑫*, 陈盛积, 陈攀绩

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:以工业 P₂₅TiO₂ 为原料, 采用水热法制备多孔空心柱状 TiO₂, 并对其结构、形貌表征。所得产物为多孔空心柱状结构, 分散性较好, 富含孔隙, 比表面积为 38.71 m²/g, 平均孔直径为 58.14 nm。以该 TiO₂ 为吸附剂吸附处理含铬废水, 结果表明: TiO₂ 对 Cr(VI) 具有良好的吸附性能, pH 对 TiO₂ 的吸附性能影响很大, 在 pH = 2.15, TiO₂ 的质量浓度为 2 g/L, Cr(VI) 的质量浓度为 10 mg/L 时, TiO₂ 吸附率达 84%。TiO₂ 吸附 Cr(VI) 后, 使用碱液可将吸附的 Cr(VI) 离子脱附, 表现出良好的再生性能。

关键词:空心柱状 TiO₂; 吸附; Cr(VI)

中图分类号: TQ424.29

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0098-03

Preparation of hollow cylindrical TiO₂ and its adsorption characteristics to Cr(VI)

TIAN Nian, LI Gui-hua, DOU Xin*, CHEN Sheng-ji, CHEN Pan-ji

(School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: With industrial P₂₅ TiO₂ as material, the hollow cylindrical TiO₂ is prepared through hydrothermal method. The structure and morphology of the prepared TiO₂ are also characterized. The results show that the obtained TiO₂ has hollow columnar structure, good dispersion and rich in porosity. The specific surface area is 38.71 m²/g with average pore diameter of 58.14 nm. At the same time, TiO₂ exhibits good adsorption properties to Cr(VI). pH also has a great influence on the adsorption property of TiO₂. The adsorption rate of TiO₂ can reach 84% when pH, TiO₂ concentration and Cr(VI) concentration is 2.15, 2 g/L and 10 mg/L, respectively. After adsorbing Cr(VI), TiO₂ can be desorbed by lye and have great regeneration properties.

Key words: hollow cylindrical titanium dioxide; adsorption; Cr(VI)

电镀、冶金、制革、油漆、印染、颜料等工业部门排出的大量含铬废水, 流入环境导致水体、土壤受到不同程度的污染^[1-3]。目前含铬废水的处理方法主要有滤膜法、生物法、化学还原法、萃取法和吸附法^[4-6]; 范力等^[7]通过对各种含铬废水的处理方法进行对比, 证实了吸附法具有工艺简单、成本较低等优点, 是一种较佳的废水处理方法。

吸附剂在处理工业废水过程中起关键作用^[8], 当前工业上常用的吸附剂有活性炭、膨润土、沸石等^[9], 与工业上常用吸附剂相比, 纳米吸附材料因其具有较强的吸附能力和高的选择性在吸附处理工业废水上优势明显^[10-11]。纳米 TiO₂ 是近年来发展起来的一种较好的吸附剂, 具有较好的吸附性能^[12]。以纳米 TiO₂ 为吸附剂吸附废水中的 Hg、Cd、Pb、Se、Sn 等重金属离子的研究已有报道^[13-15], 但是直接将多孔空心柱状 TiO₂ 用于 Cr(VI) 离子吸附的研究却未见报道。

笔者以工业 P₂₅ TiO₂ 为原料, 采用水热法制备多孔空心柱状纳米 TiO₂, 以此 TiO₂ 为吸附剂研究其对 Cr(VI) 的吸附特性, 考察了 pH、TiO₂ 质量分数、Cr(VI) 质量分数对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 性能的影响, 同时考察了其重复利用性能。研究结果表明, 该 TiO₂ 对 Cr(VI) 有良好的吸附性能和重复利用性能。

1 实验部分

1.1 主要的试剂

工业 P₂₅ TiO₂, EVONIK-DEGUSSA; 重铬酸钾, AR, 无锡海硕生物有限公司生产; 二苯基碳酸二肼, AR, 上海三爱思试剂有限公司生产; 氢氧化钠, AR, 杭州萧山化学试剂厂生产; 盐酸, AR, 杭州双林化工试剂厂生产; 乙醇, AR, 安徽安特食品股份有限公司生产。

1.2 主要的仪器

Tecnai G2 F30 型扫描电子显微镜, 荷兰 Philips-

收稿日期: 2015-02-01

作者简介: 田念(1989-), 男, 硕士生, 主要研究方向为生物质能源工程与温室气体捕集, 478497644@qq.com; 窦鑫(1988-), 男, 硕士生, 研究方向为生物质能源工程与温室气体捕集, 通讯联系人, 863142310@qq.com。

FEI 公司生产; Autosorb-1 型全自动比表面分析仪, 北京贝塔公司生产; UV-3200PCS 型紫外-可见分光光度计, MAPADA 生产; PH-3 型 pH 计, METTLER TOLEDO 生产; TG16K-II 型离心机, 东旺仪器生产; P330 型马弗炉, Nabertherm 生产。

1.3 实验方法

1.3.1 多孔空心柱状 TiO₂ 的制备与表征

采用水热法制备多孔空心柱状 TiO₂, 具体操作如下: 将 2 g TiO₂ P₂₅ 加入到 100 mL 10 mol/L 的 NaOH 溶液中, 磁力搅拌 30 min 使 TiO₂ 在 NaOH 溶液中均匀分布, 此时溶液呈乳浊状; 把此乳浊液移入水热釜后将水热釜移入烘箱, 在 180℃ 下恒温反应 48 h; 反应结束后取出水热釜, 自然冷却至室温, 取出产物洗涤至中性并移至烧杯, 加入适量 0.1 mol/L 的盐酸, 磁力搅拌 12 h; 搅拌结束后将所得产物洗至中性并在 60℃ 下烘干, 烘干后将样品置于马弗炉中, 在 500℃ 下焙烧 4 h 即得多孔空心柱状 TiO₂。利用扫描电镜观察样品的微观结构, 用比表面积及孔径分析仪测定其比表面积及孔径。

1.3.2 Cr(VI) 标准曲线的绘制

配制 100 mg/L 的 Cr(VI) 标准储备溶液, 并稀释成 5 ~ 30 mg/L 不同质量浓度的 Cr(VI) 标准溶液。向 6 支 50 mL 比色管中分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 和 2.50 mL 20 mg/L 铬标准液, 用水稀释接近标线; 向各比色管中依次加入 0.5 mL 浓硫酸(浓 H₂SO₄/H₂O 体积比为 1:1), 0.5 mL 浓磷酸(浓 H₃PO₄/H₂O 体积比为 1:1) 和 2 mL 二苯碳酰二肼显色剂, 然后定容摇匀; 5 ~ 10 min 后, 用紫外-分光光度计于 540 nm 波长处测定吸光度, 用 3 cm 的比色皿, 以超纯水为参比。Cr(VI) 质量浓度-吸光度曲线如图 1 所示。通过线性回归得到 Cr(VI)-吸光度方程为 $y = 0.87527x$, $R^2 = 0.999$ 。

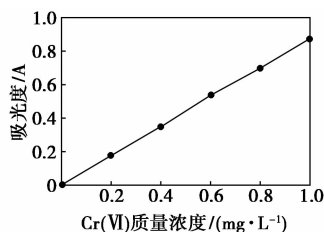


图 1 Cr(VI) 质量浓度-吸光度标准曲线

1.3.3 吸附实验

室温下称取一定质量吸附剂, 放入 50 mL 特定质量浓度的 Cr(VI) 标准溶液中, 将溶液调至特定 pH, 搅拌 30 min 后, 将溶液移至离心管中离心; 离心

结束后用移液枪移取一定体积(≤ 2 mL)的上层清液, 置于 50 mL 比色管中, 加水定容至 50 mL; 测定吸光度, 参照标准曲线得到比色管中 Cr(VI) 的质量浓度, 用此质量浓度乘以稀释倍数即得到吸附后溶液的残余质量浓度, 再依据吸附前后质量浓度的变化计算 Cr(VI) 吸附率:

$$\text{吸附率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

其中, C_0 为溶液初始 Cr(VI) 质量浓度(标准溶液的质量浓度, mg/L), C 为吸附后残余 Cr(VI) 质量浓度(mg/L)。

在研究 pH 对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 的实验中, 待测液 Cr(VI) 的质量浓度为 10 mg/L, TiO₂ 的质量浓度为 2 g/L, 测定溶液 pH 在 1.5 ~ 9 之间; 在研究 Cr(VI) 质量浓度对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 的实验中, TiO₂ 的质量浓度为 2 g/L, pH 调至 2.15, 待测溶液初始 Cr(VI) 质量浓度分别为 5、10、15、20、30 mg/L; 在研究 TiO₂ 质量浓度对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 的实验中, Cr(VI) 的质量浓度为 10 mg/L, TiO₂ 质量浓度分别为 1、2、4、5、7 g/L, pH 调至 2.15。

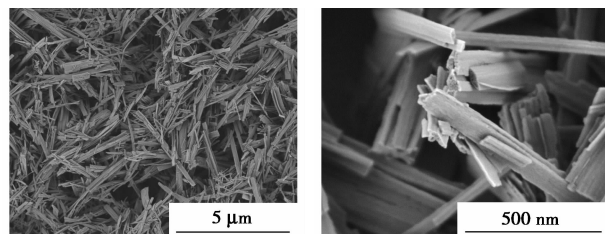
1.3.4 脱附及重复吸附实验

采用化学解析法脱附吸附的 Cr(VI): 将吸附饱和的 TiO₂ 分散在 pH = 9 的 NaOH 溶液中, 搅拌 30 min 后将该悬浮液离心, 得到的 TiO₂ 粉体用去离子水和乙醇分别洗涤数次后在 60℃ 烘箱中烘干备用; 重复吸附实验时, 溶液 pH、TiO₂ 质量浓度及 Cr(VI) 标准液等吸附条件均保持不变。

2 结果与讨论

2.1 多孔柱状 TiO₂ 的表征结果

制备的 TiO₂ 的扫描电镜照片图 2 所示。从图 2 可看出, TiO₂ 为分散性较好的空心柱状结构, TiO₂ 的孔隙发达, 柱状结构中分布着大量的孔隙。BET 测试结果表明: TiO₂ 比表面积为 38.71 m²/g, 平均孔直径为 58.14 nm, 最可几孔直径为 95.99 nm。BET 孔径分布图如图 3 所示, 从图 3 可以看出, 该样品的孔径主要为介孔和大孔, Cr(VI) 离子的大小在



(a) 5 μm SEM 图

(b) 500 nm SEM 图

图 2 TiO₂ 的 SEM 图

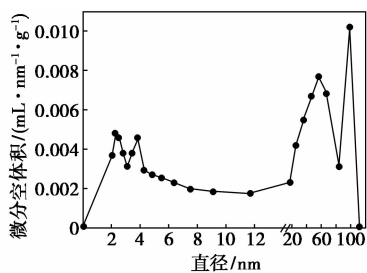


图 3 粒径分布

介孔范围内,故可以很好地进入 TiO₂ 孔隙内,解释了 TiO₂ 对 Cr(VI) 具有良好的吸附性能。

2.2 影响吸附的因素

2.2.1 pH 对 TiO₂ 吸附性能的影响

pH 对 TiO₂ 吸附性能的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着 pH 的增大,吸附率逐渐降低,在 pH = 2.15 时吸附率达 84%;其中 pH = 1.7 时的吸附率比 pH = 2.15 时的略有下降,原因是:①Cr(VI) 在水中形态发生变化;②pH 很小的情况下,TiO₂ 表面的 Ti-OH₂⁺ 浓度变化受 pH 的影响不大,可认为其表面 Ti-OH₂⁺ 浓度基本不变。pH 增大吸附率逐渐降低的原因是溶液的 pH 直接影响 TiO₂ 表面羟基的存在形式^[12];TiO₂ 的等电点为 6.2^[16],当 pH 小于等电点时,TiO₂ 表面的一OH 带正电荷,通过静电吸引作用将溶液中的阴离子吸附到 TiO₂ 表面。当 pH 大于等电点时 TiO₂ 表面的一OH 带负电荷,由于静电排斥作用溶液中的阴离子很难接近 TiO₂。

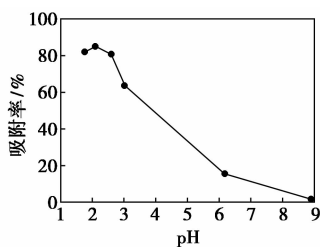


图 4 pH 对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 的影响

2.2.2 Cr(VI) 质量浓度对吸附性能的影响

在室温、pH = 2.15 及 TiO₂ 质量浓度为 2 g/L 的条件下,研究 Cr(VI) 的初始质量浓度对多孔柱状

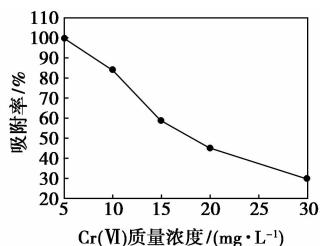


图 5 Cr(VI) 质量浓度对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 的影响

TiO₂ 吸附性的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可看出,TiO₂ 吸附率随着 Cr(VI) 质量浓度的增加而减小,说明 TiO₂ 吸附稳定性很高。

2.2.3 TiO₂ 质量浓度对吸附性能的影响

以 10 mg/L 的 Cr(VI) 溶液为待测溶液,pH 调至 2.15,TiO₂ 的质量浓度对吸附性能的影响如图 6 所示。从图 6 可看出,随 TiO₂ 质量浓度的增加,TiO₂ 对 Cr(VI) 的吸附率上升,初始阶段吸附率增长明显,之后吸附率增长缓慢;说明 TiO₂ 质量浓度对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 有较大影响。

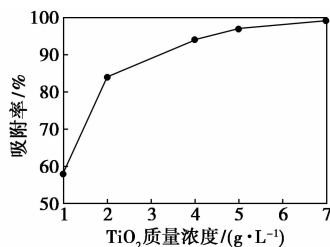


图 6 TiO₂ 质量浓度对 TiO₂ 吸附 Cr(VI) 的影响

2.2.4 多孔空心柱状 TiO₂ 的重复吸收性能

为研究 TiO₂ 的重复利用性能,进行了重复实验。当 pH > 9 时,TiO₂ 对 Cr(VI) 的吸附效率几乎为 0,所以采用 pH = 9 的 NaOH 溶液对吸附饱和的 TiO₂ 进行脱附。5 次循环脱附吸附结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,经过 5 次循环吸附后,TiO₂ 的吸附能力变化不大,其中的一些波动是由于 pH 的微小变化引起。

表 1 脱附-吸附重复性试验

循环次数	1	2	3	4	5
吸附率/%	84	83	82	84	82

3 结论

以工业 TiO₂P₂₅ 为原料,采用水热法制备了纳米级多孔柱状 TiO₂;所得产物分散性较好,含有大量介孔结构,具有较高的比表面积,在 pH = 2.15,TiO₂ 的质量浓度为 2 g/L,Cr(VI) 质量浓度为 10 mg/L 时吸附率达 84%。多孔柱状 TiO₂ 对 Cr(VI) 吸附性能较好,吸附效果受溶液 pH、初始 Cr(VI) 质量浓度、TiO₂ 质量浓度的影响。吸附饱和的 TiO₂ 可使用碱液进行洗脱,再吸附能力基本没有变化。

参考文献

[1] 廉晶晶. Lysinibacillus sp 还原六价铬特性及其在电镀铬污染土壤修复中的应用[D]. 北京:中国地质大学,2013.

为破胶剂,采用室内合成的可降解纤维 DF-1,优化纤维压裂液配方并对体系进行综合性能评价。实验方法主要参照石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005。

1.2.1 悬砂实验

携砂是压裂液必备能力,携砂能力可以用沉降速度来衡量。其测定方法如下:量取一定量的压裂基液,加入定量的纤维,迅速搅动使纤维均匀分布在压裂基液中,称取定量石英砂加入压裂液中,使砂粒均匀分布,加入交联剂,搅动使体系呈冻胶状,测定一段时间内砂粒的沉降高度,进而计算沉降速度。

1.2.2 残渣含量测定

取一定体积已发生交联的压裂液,用过硫酸铵进行破胶,破胶完全后,取一定量的破胶液加入离心试管中,于转速 2 500 r/min 下离心 30 min;用滴管吸取上清液,将沉淀放入真空干燥箱中烘干;测定沉淀质量,即为残渣含量。

1.2.3 流变实验

按石油天然气行业标准 SY/T 5107—1995《水基压裂液评价方法》,用流变仪在 60℃,剪切速率为 170 s⁻¹下测试。

2 结果与讨论

2.1 纤维对压裂液携砂能力的影响

2.1.1 纤维质量分数的确定

支撑剂沉降速度与纤维质量分数的关系如图 1

所示。

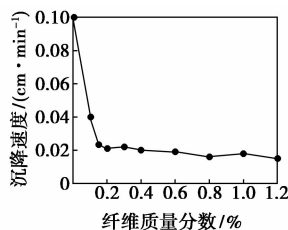


图 1 支撑剂沉降速度与纤维质量分数的关系

由图 1 可见,体系中加入纤维,支撑剂的沉降速度迅速降低,从 0.10 cm/min 下降到 0.04 cm/min,当纤维质量分数达到 0.2% 时,沉降速度减小为 0.02 cm/min,继续增大纤维质量分数,体系沉降速度下降的趋势减缓并逐渐稳定。但当质量分数大于 1.0% 时,不利于纤维分散均匀,故实验选择纤维质量分数为 0.2%。

2.1.2 纤维长度的确定

DF-1 纤维长度对压裂液携砂能力的影响如图 2 所示。由图 2 可见,随着纤维长度的增加,支撑剂的沉降速度迅速降低,当纤维长度大于 6 mm 时,支撑剂沉降速度的下降趋势减缓。从固砂角度看,纤维长度越长越有利于固砂,但在实际应用中应考虑压裂管柱结构及炮眼尺寸,特别是喷砂孔尺寸。此外,不同种类纤维其刚性及长径比不同,也对支撑剂沉降与固砂性能有影响,所以有机酯类纤维 DF-1 最佳长度选择为 6 mm。

(上接第 100 页)

[2] Salgado-Gómez N, Macedo-Miranda M G, Olgufin M T. Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff[J]. Applied Clay Science, 2014, 95: 197–204.

[3] Aklil A, Mouflih M, Sebti S. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent[J]. J Hazard Mater, 2009, 112(3): 183–190.

[4] Salgado-Gómez N, Macedo-Miranda M G, Olgufin M T. Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff[J]. Applied Clay Science, 2014, 95: 197–204.

[5] 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 等. 污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究[J]. 环境科学, 2014, 10: 3882–3887.

[6] Zhang Li, Zhang Yonggang. Adsorption characteristics of hexavalent chromium on HCB/TiO₂[J]. Applied Surface Science, 2014, 316(15): 649–656.

[7] 范力, 张建强, 程新, 等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 1: 30–33.

[8] 杨国华, 黄统琳, 姚忠亮, 等. 吸附剂的应用研究现状和进展

[J]. 化学工程与装备, 2009, 6: 84–88+83.

[9] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 环境保护科学, 2010, 3: 22–24+108.

[10] 王璟琳, 刘国宏, 张新荣. 纳米材料吸附剂的研究进展[J]. 分析化学, 2005, 12: 1787–1793.

[11] Mahato T H, Prasad G K, Singh, et al. Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 16: 928–932.

[12] 向炜成, 胡鹏, 张星, 等. 纳米多孔二氧化钛空心球的水热法制备及其对 Cr(VI) 的吸附特性[J]. 过程工程报, 2011, 4: 678–683.

[13] 李元. 砷在 TiO₂ 复合材料表面的光促吸附机制[D]. 天津: 天津大学, 2013.

[14] Heather E Byrne, David W Mazyck. Removal of trace level aqueous mercury by adsorption and photocatalysis on silica-titania composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 915–919.

[15] 尹洪喜, 张万忠, 高恩君. 纳米二氧化钛对隔离离子的吸附研究[J]. 当代化工, 2007, 5: 482–484+487.

[16] 王琳, 刘国宏, 张新荣. 纳米材料吸附剂的研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(12): 1787–1793. ■