

介孔氧化铝的制备及其对Cr⁶⁺的吸附性能研究

朱启盟, 王欢*, 于慧, 李新阳, 宋岩朋, 张立鹏

辽宁工业大学化学与环境工程学院, 辽宁 锦州

Email: 13240178@qq.com

收稿日期: 2020年8月13日; 录用日期: 2020年8月25日; 发布日期: 2020年9月1日

摘要

以异丙醇铝为前驱体, P123为模板剂, HCl为酸性调节剂, 采用蒸发诱导自组装法制备了介孔Al₂O₃。考察了吸附剂用量、吸附温度、吸附时间及pH对Al₂O₃吸附Cr⁶⁺的性能影响。结果表明, 在Cr⁶⁺初始浓度为10 mg/L, 振荡速度110 r/min条件下, 适宜的吸附条件为: 吸附剂用量0.24 g, 吸附时间80 min, 吸附温度50℃, pH = 3, 此时Cr⁶⁺去除率达到96%。

关键词

介孔Al₂O₃, 吸附, Cr⁶⁺

Preparation and Cr⁶⁺ Adsorption Performance of Mesoporous Alumina

Qimeng Zhu, Huan Wang*, Hui Yu, Xinyang Li, Yanpeng Song, Lipeng Zhang

School of Chemistry & Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou Liaoning

Email: 13240178@qq.com

Received: Aug. 13th, 2020; accepted: Aug. 25th, 2020; published: Sep. 1st, 2020

Abstract

Mesoporous Al₂O₃ was prepared via evaporation-induced self-assembly method by using aluminum isopropanol as the precursor, P123 as the template, and HCl as the acid regulator. The effects of adsorbent dosage, adsorption temperature, adsorption time and solution pH were investigated. The experimental results show that when the initial concentration of Cr⁶⁺ was 10 mg/L, the amount of adsorbent was 0.24 g, the adsorption time was 80 min, the adsorption temperature was 50℃ and the pH was 3, the removal rate of Cr⁶⁺ could reach 96%.

*通讯作者。

文章引用: 朱启盟, 王欢, 于慧, 李新阳, 宋岩朋, 张立鹏. 介孔氧化铝的制备及其对 Cr⁶⁺的吸附性能研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(5): 355-361. DOI: 10.12677/hjct.2020.105045

Keywords

Mesoporous Al₂O₃, Adsorption, Cr⁶⁺

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国工业的快速发展,导致了重金属离子废水的排放量日益加剧。其中, Cr⁶⁺离子对环境污染最严重,也是对人类健康危害最大的污染物。由于水中的铬离子不能被生物降解,因此若将含铬废水直接排放,将对环境、公共健康和经济造成严重影响[1] [2]。

目前,对含 Cr⁶⁺废水的处理方法主要有化学沉淀法、微生物法、吸附法、电解法、膜分离法等。这些方法大部分都受材料跟成本的限制,并且处理效果不佳。在众多去除 Cr⁶⁺离子的方法中,吸附技术由于操作简单、吸附速率快、能耗低、吸附效果好、吸附剂廉价易得并且可循环利用而受到广泛关注[3] [4] [5]。

常见的 Cr⁶⁺离子吸附剂主要有无机氧化物、活性炭、工农业废弃物类吸附剂等。其中无机氧化物具有良好的吸附性能、廉价、无毒等特点,因此常被用作去除 Cr⁶⁺离子的吸附剂。在众多的无机氧化物中, Al₂O₃具有比表面积大、吸附容量高、表面羟基丰富的特点,作为一种理想的吸附剂在水处理方面引起了广泛的关注[6] [7] [8]。

本文采用蒸发诱导自组装法制备了介孔 Al₂O₃,通过 XRD、低温 N₂吸附等表征方法对介孔 Al₂O₃的结构、织构进行分析,并且考察了吸附时间、吸附温度、吸附剂用量及 pH 值等条件对水中 Cr⁶⁺吸附性能的影响。

2. 实验

2.1. 药品与仪器

无水乙醇(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司),P123(西格玛奥德里奇化学股份有限公司),磷酸、硫酸、二苯碳酰二肼、丙酮、重铬酸钾均为分析纯,购自于沈阳试剂四厂,盐酸(分析纯,锦州古城化学试剂有限公司)。

磁力加热搅拌器(CJJ78-1,金坛市环保仪器厂),电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9146A,上海精宏实验设备有限公司),水浴振荡器(HZS-HA,哈尔滨东联电子技术开发有限公司),人工智能箱式电阻炉(STM-8-10A,河南三特炉业科技有限公司),分光光度计(721G,上海仪电分析仪器有限公司)。

2.2. 介孔 Al₂O₃的制备

Al₂O₃的制备方法参考文献[9],在室温下将适量的 P123 溶解于无水乙醇中,剧烈搅拌下加入一定量的盐酸、异丙醇铝,随后用聚乙烯薄膜将烧杯口覆盖并在室温下继续剧烈搅拌 6 h。待完全溶解后将溶液转移至培养皿中,于 60℃条件下蒸发 48 h,得到的样品在马弗炉中 700℃煅烧 4 h。

2.3. 样品表征

2.3.1. X 射线粉末衍射(XRD)

样品的 XRD 表征在布鲁克公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪上进行测定,以 Cu/Kα 为靶源,所用

管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA。吸附剂在 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 范围内进行广角衍射扫描, 在 2θ 为 $0.6^\circ\sim 10^\circ$ 范围内进行小角衍射扫描, 扫描速率为 0.2 s/步。

2.3.2. 低温氮气吸附

吸附剂的比表面积、孔容和孔径分布数据在 BELSORP-max 全自动分析仪上进行测定, 吸附质为 N_2 , 吸附温度为 -196°C 。测量前吸附剂先在 300°C 真空脱气 10 h。比表面积使用 BET 方程计算:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

式中: p ——气体吸附平衡压力; p_0 ——气体在吸附温度下的饱和蒸气压; V ——气体在固体表面上的吸附量; V_m ——单层吸附量; C ——BET 方程常数。

孔径分布根据吸脱附曲线的吸附分支利用 BJH 模型计算得到。

2.4. 吸附性能的测定

将吸附剂和一定浓度的 Cr^{6+} 溶液加入锥形瓶中, 调节 pH, 将锥形瓶放入水浴振荡器中振荡一段时间后取出, 静置取上层清液。在 721 G 型可见分光光度计上测得溶液的吸光度, 利用下式计算 Cr^{6+} 的去除率:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R —— Cr^{6+} 溶液的去除率; C_0 —— Cr^{6+} 溶液的初始浓度(mg/L); C_t ——吸附时间为 t 时, 溶液中 Cr^{6+} 溶液的浓度(mg/L)。

3. 结果与讨论

3.1. 标准曲线的绘制

取适量 Cr^{6+} 标准储备液配制成质量浓度分别为 1 mg/L、2 mg/L、3.5 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 的 Cr^{6+} 溶液。随后加入 0.25 mL 1 + 1 H_2SO_4 溶液、0.25 mL 1 + 1 H_3PO_4 溶液和 1 mL 显色剂, 摇匀, 静置 5~10 min。在 721 G 型可见分光光度计上, 以蒸馏水为参比, 于 540 nm 波长处测定吸光度, 平行测定三次取平均值。得到 Cr^{6+} 的标准曲线如图 1 所示。该曲线拟合方程 $A = 1.8493C - 0.01892$, $R^2 = 0.9998$, 说明线性相关程度较好。

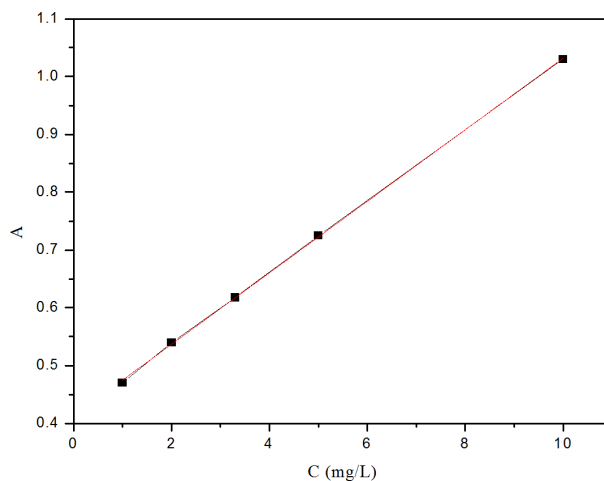


Figure 1. The standard curve of Cr^{6+}
图 1. Cr^{6+} 标准曲线

3.2. Al₂O₃ 的结构组织特征

XRD 小角衍射出峰可证明材料的有序结构。图 2(A)为 Al₂O₃ 的小角 XRD 谱图, 由图可知样品在 2θ 为 1.1° 左右有一个强的衍射峰, 在 1.9° 左右有一个弱的衍射峰包。这两个衍射峰分别归属于 [100] 和 [110] 两个方向具有 $p6mm$ 六方对称的介孔结构。说明采用蒸发诱导自组装法制备的 Al₂O₃ 具有规整的介孔结构, 并且有序度较高。

图 2(B)是 Al₂O₃ 的广角 XRD 谱图。从图中可见, 所制的 Al₂O₃ 在 2θ 为 28° 和 63° 左右检测到两个 Al₂O₃ 的特征峰包, 说明 Al₂O₃ 是以无定形态存在的, 而不是结晶态 Al₂O₃。

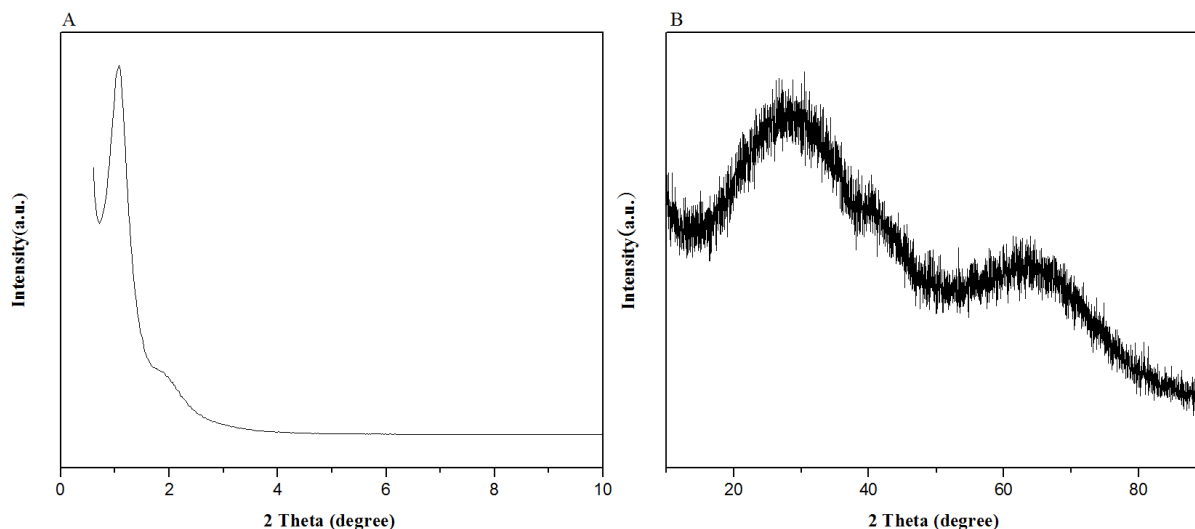


Figure 2. Small-angle XRD (A) and wide-angle XRD (B) patterns of Al₂O₃

图 2. Al₂O₃ 的小角(A)及广角(B)XRD 谱图

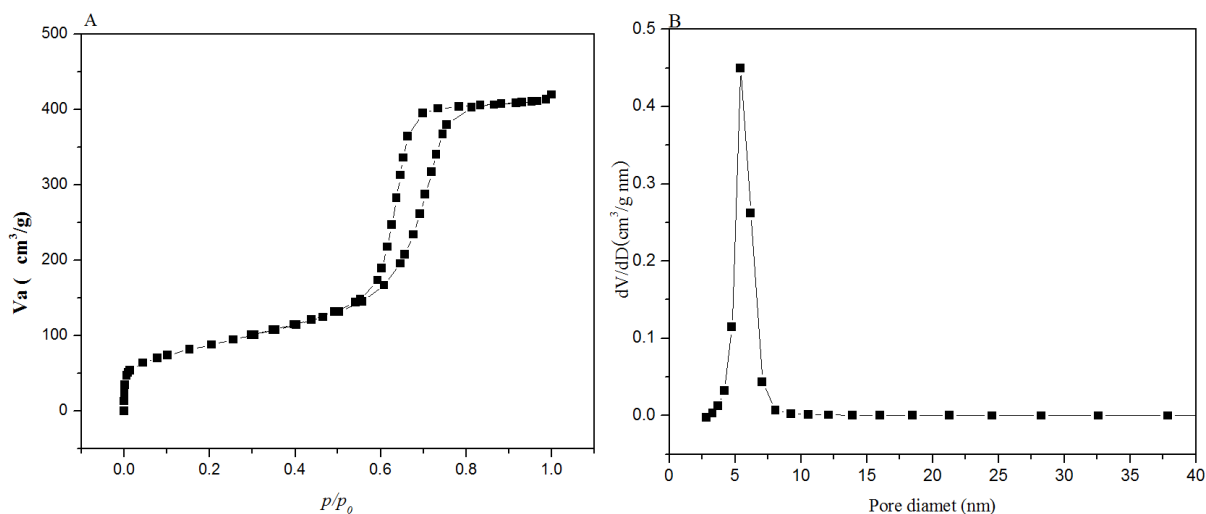


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore-size distribution curves (B) of Al₂O₃

图 3. Al₂O₃ 的吸脱附曲线(A)和孔径分布图(B)

图 3 为 Al₂O₃ 的吸脱附曲线图(A)和孔径分布曲线图(B)。根据 IUPAC 对吸脱附等温线的分类, 样品的吸脱附曲线为 IV 型吸附等温线。在相对压力 $p/p_0 = 0.5 \sim 0.85$ 之间出现了 H1 型滞后环。由吸脱附曲线可知, 所制得的 Al₂O₃ 具有介孔结构, 并且孔道呈规整的圆柱形。Al₂O₃ 的孔径分布曲线表明样品孔径分

布紧凑、集中, 平均孔径大约为 5.2 nm, 再次证明样品中的孔径属于介孔范畴。此外, 根据物理吸附结果, 通过 BET 公式计算得到样品的比表面积为 320 m²/g。

3.3. 吸附性能测试

3.3.1. 吸附剂用量对吸附性能的影响

在 Cr⁶⁺初始浓度为 10 mg/L, 振荡速度 110 r/min, 吸附温度 35℃, 吸附时间为 60 min, pH 为 4 的条件下, 改变吸附剂 Al₂O₃ 的用量, 测得不同条件下 Cr⁶⁺ 的去除率, 得到图 4。

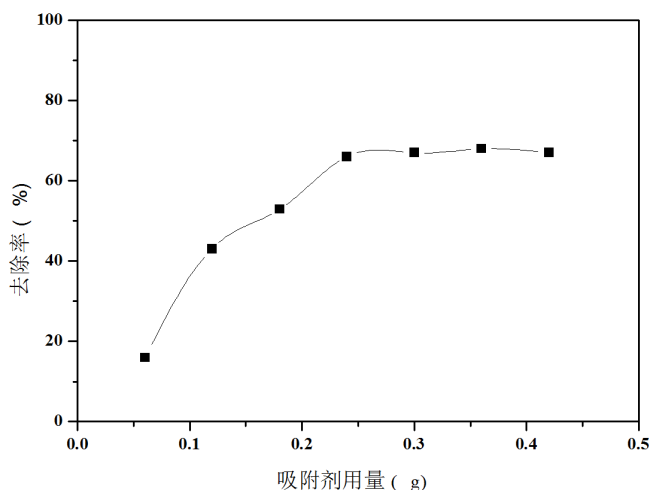


Figure 4. The effect of adsorbent dosage on Cr⁶⁺ removal rate
图 4. 吸附剂用量对 Cr⁶⁺ 去除率的影响

由图 4 可知, Cr⁶⁺ 去除率随吸附剂用量增大而逐渐上升, 但当吸附剂用量达到 0.24 g 时, Cr⁶⁺ 去除率达到最大, 随后随着吸附剂用量的增大, 去除率趋于稳定。当吸附剂用量逐渐增加时, 其表面的吸附活性位点数目也逐渐增加, 因此可以吸附更多的 Cr⁶⁺, 从而提高了 Cr⁶⁺ 去除率[10]。但是当吸附剂用量继续增加时, 由于吸附剂表面的吸附活性位点的吸附活性不同, 导致在吸附过程中 Cr⁶⁺ 优先吸附在具有较高吸附活性的吸附位点上, 但是实验过程中 Cr⁶⁺ 的量是一定的, 随着吸附剂用量的增加吸附剂表面具有较低吸附活性的吸附位点不会吸附 Cr⁶⁺ 离子, 所以吸附剂的利用率降低, 且 Cr⁶⁺ 去除率也不再升高, 趋于稳定。因此, 最佳吸附剂用量为 0.24 g。

3.3.2. 吸附温度对吸附性能的影响

在 Cr⁶⁺初始浓度为 10 mg/L, 振荡速度 110 r/min, 吸附剂用量为 0.24 g, 吸附时间为 60 min, pH 为 4 的条件下, 改变吸附温度, 得到不同温度下 Cr⁶⁺ 的去除率, 如图 5 所示。

由于吸附过程是吸热的, 当温度上升, 有利于吸附过程的进行。因此, 由图 5 可知, 随着温度逐渐上升, Cr⁶⁺ 去除率逐渐上升, 当温度达到 50℃, Cr⁶⁺ 去除率达到 80%。但是吸附剂用量和 Cr⁶⁺ 的浓度是一定的, 所以随着温度继续升高, Cr⁶⁺ 去除率变化较小, 趋于稳定。由此易知, 适宜的吸附温度为 50℃。

3.3.3. 吸附时间对吸附性能的影响

在 Cr⁶⁺初始浓度为 10 mg/L, 振荡速度 110 r/min, 吸附剂用量为 0.24 g, 吸附温度 50℃, pH 为 4 的条件下, 改变吸附时间, 测得不同吸附时间下 Cr⁶⁺ 的去除率如图 6 所示。

由图可知, 吸附时间增长, 去除率会上升, 但是吸附时间达到 80 min 时, 由于 Cr⁶⁺ 浓度和吸附剂用量一定, 吸附量达到饱和, 继续增加吸附时间, 去除率不会发生变化。因此, 适宜的吸附时间为 80 min。

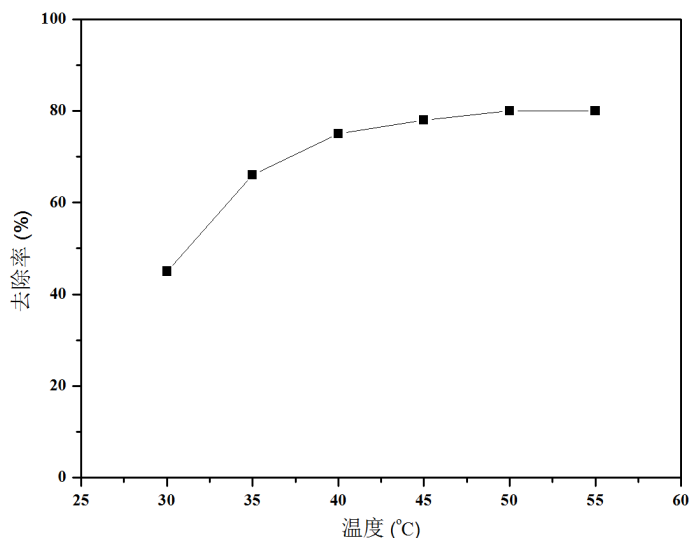


Figure 5. The effect of adsorption temperature on Cr^{6+} removal rate
图 5. 吸附温度对 Cr^{6+} 去除率的影响

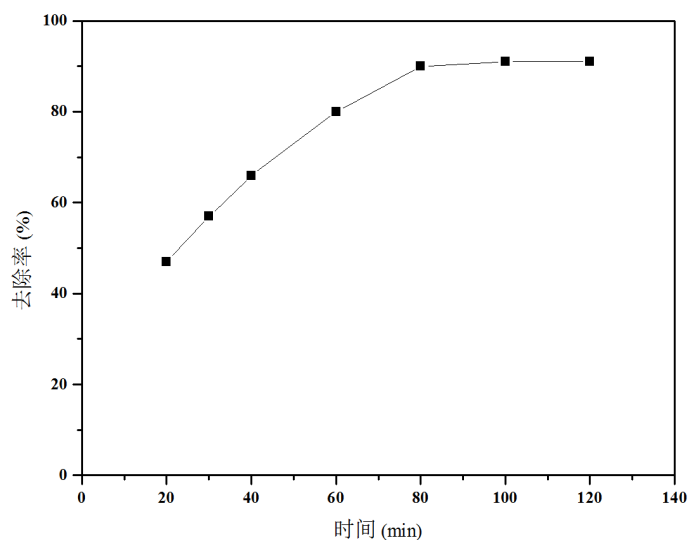


Figure 6. The effect of adsorption time on Cr^{6+} removal rate
图 6. 吸附时间对 Cr^{6+} 去除率的影响

3.3.4. pH 对吸附性能的影响

在 Cr^{6+} 初始浓度为 10 mg/L, 吸附剂用量为 0.24 g, 振荡速度 110 r/min, 吸附温度 50°C, 吸附时间为 80 min 条件下, 测得不同 pH 下 Cr^{6+} 的去除率如图 7 所示。

由图 7 可知, Cr^{6+} 去除率随 pH 增大, 先快速上升, 当 pH 达到 3 时, 去除率达到最大为 96%; 随后, 当 pH 继续增大 Cr^{6+} 去除率反而逐渐减小, 直至变化不明显。

pH 会改变吸附剂的表面带电性质和被吸附离子在溶液中的存在形式, 影响吸附剂吸附性能。在酸性条件下, Cr^{6+} 主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子形式存在。同时会使吸附剂表面上的羟基和氨基基团因质子化显正电, 有利于吸附 Cr^{6+} 。在碱性条件下, Cr^{6+} 主要以 CrO_4^{2-} 离子的形式存在, 由于溶液中大量的 OH^- 的存在, 使吸附剂表面上的羟基和氨基基团去质子化, 不利于 Cr^{6+} 向介孔 Al_2O_3 的表面迁移, 从而减少对 Cr^{6+} 的吸附, 使去除率降低[11]。

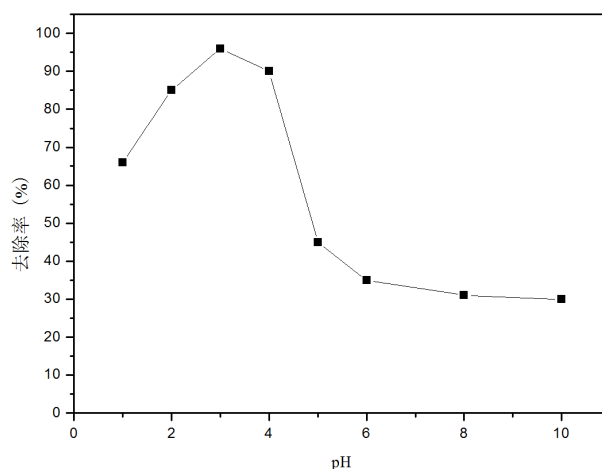


Figure 7. The effect of pH on Cr^{6+} removal rate
图 7. pH 对 Cr^{6+} 去除率的影响

4. 结论

采用蒸发诱导自组装法制备的 Al_2O_3 不仅具有较大的比表面积和规整的孔道结构, 而且对 Cr^{6+} 具有较好的吸附能力, 在 Cr^{6+} 初始浓度为 10 mg/L, 振荡速度 110 r/min 条件下, 适宜的吸附条件为: 吸附剂用量 0.24 g, 吸附时间 80 min, 吸附温度 50°C, pH = 3, 此时 Cr^{6+} 去除率达到 96%。

基金项目

辽宁工业大学 2019 年大学生创新创业训练计划项目(2019050), 2019 年辽宁省自然科学基金指导计划(2019-ZD-0688), 2020 年辽宁省博士科研启动基金计划项目(2020-BS-240)。

参考文献

- [1] 孟祥和, 胡国飞. 实用水处理技术丛书-重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 郑林, 周侃, 翁本德, 等. 铬与人体健康研究[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(5): 11-15.
- [3] 郭悦. 多孔材料的合成及其吸附分离 Cr(VI) 的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2013..
- [4] 黄婕, 李超, 杨俊和. 纳滤膜处理含铬废水溶液的研究[J]. 化学工程, 2013, 41(5): 64-68.
- [5] 陈浩. 碱(土)金属功能化介孔氧化铝的制备及其对 CO_2 和 Cr(VI) 的吸附性能[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [6] 李传润, 冯乙己, 杨庆华, 等. 介孔氧化铝的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 11(8): 223-228.
- [7] 赵瑞红, 郭奋. 高比表面积介孔氧化铝制备与表征[J]. 高等化学学报, 2008, 29(1): 13-17.
- [8] 杨冷, 冯炫, 刘应亮. 介孔化铝的制备及应用[J]. 化学进展, 2010, 22(1): 32-42.
- [9] Yuan, Q., Yin, A., Luo, C., et al. (2008) Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 3465-3472. <https://doi.org/10.1021/ja0764308>
- [10] 韩彩芸, 陈荟蓉, 张黎明, 单鑫, 朱文杰, 罗永明. 介孔氧化铝的制备及其对 As^{5+} 的吸附性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1117-1121.
- [11] 孙志勇, 成文, 方战强. 纳米氧化铝吸附溶液中 Cr(VI) 的研究[J]. 华南师范大学学报, 2014, 46(2): 79-85.