

2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 吸附剂的制备 及其对 Cr(III)的吸附性能

郭宇, 姜晓庆, 吴红梅, 肖昱, 仵大富, 刘鑫

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 交叉科学研究院, 锦州 121001)

摘要: 为去除水体中 Cr(III)的污染, 本研究利用席夫碱反应原理制备了 2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 吸附剂(Q-SBA-15)。通过不同测试手段对所制备样品的形貌、孔道结构、元素组成和表面化学状态进行了系统表征。结果表明, SBA-15 经 2-羟基-1-萘甲醛修饰后, 其比表面积和孔径明显减小, 但表面形貌和晶体结构没有明显变化。为研究 Q-SBA-15 对 Cr(III)的吸附性能, 详细分析了溶液 pH 和离子强度的影响, 以及吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学和再生性能。结果表明, Q-SBA-15 对 Cr(III)吸附过程遵循准二级吸附动力学模型和 Langmuir 模型。当吸附温度为 40 °C、pH 为 6、吸附时间为 120 min 时, Q-SBA-15 对 Cr(III)的吸附容量最大, 达到 102.3 mg/g。Q-SBA-15 对 Cr(III)的吸附作用主要依靠其表面官能团与 Cr(III)的配位螯合作用, 且为自发吸热过程。再生实验表明 Q-SBA-15 具有良好的重复使用性。该 Q-SBA-15 吸附剂在去除 Cr(III)方面具有潜在的应用价值。

关键词: SBA-15; 功能化; 吸附; Cr(III)

中图分类号: O647 文献标志码: A

Preparation of 2-hydroxy-1-naphthalene Functionalized SBA-15 Adsorbent for the Adsorption of Chromium(III) Ions from Aqueous Solution

GUO Yu, JIANG Xiaoqing, WU Hongmei, XIAO Yu, WU Dafu, LIU Xin

(Institute of Interdisciplinary Research, School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: SBA-15 mesoporous material functionalized with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde denoted as Q-SBA-15 was synthesized by using Schiff's base reaction to remove Cr(III) ions from aqueous solution. A series of characterizations were performed to analyze the morphology, pore structure, element distribution and chemical properties of Q-SBA-15. The results showed that BET surface area and pore size of SBA-15 decreased after modified with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, but the surface morphology and crystal structure of SBA-15 did not change significantly. To investigate the adsorption properties of Q-SBA-15 toward Cr(III) ions, effects of solution pH and ionic strength were studied. Moreover, adsorption kinetics, adsorption isotherm models, adsorption thermodynamics, and regeneration performance of Q-SBA-15 were analyzed. Adsorption process toward Cr(III) ions onto Q-SBA-15 was well followed by pseudo-second order kinetic model and Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity of Q-SBA-15

收稿日期: 2021-02-23; 收到修改稿日期: 2021-04-26; 网络出版日期: 2021-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(21601075); 辽宁省教育厅科学研究项目(JZL201715403, JZL201915402); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLTC2007171)

National Natural Science Foundation of China (21601075); Scientific Research Fund of Educational Department of Liaoning Province (JZL201715403, JZL201915402); Liaoning Revitalization Talents Program (XLTC2007171)

作者简介: 郭宇(1981-), 男, 教授. E-mail: guoyu@lnut.edu.cn

GUO Yu(1981-), male, professor. E-mail: guoyu@lnut.edu.cn

was 102.3 mg/g toward Cr(III) ions under the conditions of 40 °C and pH 6. The Cr(III) adsorption onto Q-SBA-15 was found to be spontaneous and endothermic process. The adsorption process mainly based on the coordination chelation of Cr(III) ions with the functionalized groups on Q-SBA-15. Furthermore, Q-SBA-15 exhibited good reusability. Therefore, Q-SBA-15 can be used as a promising adsorbent for removal of Cr(III) ions from aqueous solution.

Key words: SBA-15; functionalization; adsorption; Cr(III)

近年来,随着工业化的不断发展,大量废弃物被排放到自然界中,对水体造成了严重污染。例如,化工、冶金、制革、印染和电镀等行业会产生大量含铬废水。这些重金属铬极有可能通过水污染进入到食物链中,从而对生物和人类健康构成严重危害^[1-3]。重金属铬在环境中主要以 Cr(III)和 Cr(VI)两种形式存在,其中 Cr(III)即使在很温和的氧化环境下,也会很快转化成生物毒性较强的 Cr(VI)^[4]。不仅如此,人类一旦摄入过多的 Cr(III),就会诱发多种疾病^[5-6]。因此,高效去除水体中的 Cr(III)已成为一项艰巨而富有挑战性的任务。

目前,处理工业废水中重金属离子的方法主要有吸附法^[7-9]、化学沉淀法^[10]、离子交换法^[11]和膜分离法^[12-13]。其中,吸附法具有工艺简单、成本低廉和易操作等特点。常用的吸附剂有金属氧化物、分子筛、壳聚糖、氧化石墨烯和活性炭等^[14-15]。SBA-15 分子筛具有独特的介孔结构、孔道排列有序、比表面积较高,且水热稳定性和机械稳定性良好,使其在吸附和催化领域具有广泛的应用前景。然而,利用 SBA-15 分子筛直接吸附重金属离子时,主要依靠物理吸附,其吸附容量较低。SBA-15 介孔分子筛的表面存在大量硅羟基,可以通过席夫碱反应对 SBA-15 分子筛进行修饰,引入一些功能化的基团^[16-17],使之与重金属离子进行配位螯合,从而增强 SBA-15 分子筛对重金属离子的吸附能力。Surendran 等^[18]将 2-羟基苯甲醛和 4-羟基苯甲醛引入到 SBA-15 分子筛表面,基于配体螯合作用的差异,对 Cr(III)、Pb(II)和 Cu(II)实现了选择性吸附。Betiha 等^[19]利用 NH₂-SBA-15 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)之间形成席夫碱配体,制备了介孔硅-聚合物杂化材料(PVP-SBA-15),其对 Pb(II)、Cu(II)和 Ni(II)具有较高的吸附能力。但是席夫碱配体改性 SBA-15 分子筛在 Cr(III)吸附方面的报道较少^[16]。

基于席夫碱改性 SBA-15 分子筛在吸附重金属离子方面的优势,本工作将 2-羟基-1-萘甲醛嫁接到 SBA-15 分子筛表面,制备了一种新型席夫碱改性 SBA-15 分子筛(Q-SBA-15),并详细研究了该吸附剂的制备过程及其对 Cr(III)的吸附性能。

1 实验方法

1.1 实验试剂

三嵌段共聚物(P123, Sigma-Aldrich 公司); 正硅酸乙酯(TEOS, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 2-羟基-1-萘甲醛(99wt%, 百灵威超精细材料有限公司); 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS, 98wt%, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司); 盐酸(37wt%, 锦州古城化学试剂厂); 硝酸铬(99wt%, 天津市光复精细化工研究所)。以上化学试剂均为分析纯。去离子水,自制。

1.2 2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 吸附剂(Q-SBA-15)的合成

2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 介孔分子筛的制备主要包括以下三步: (1)SBA-15 介孔分子筛的合成; (2)SBA-15 介孔分子筛的氨基化(NH₂-SBA-15); (3)NH₂-SBA-15 与 2-羟基-1-萘甲醛发生席夫碱反应形成 2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 介孔分子筛。具体制备路线见图 1。

首先,采用水热合成法制备 SBA-15 介孔分子筛^[20]。然后,称取 1.0 g 的 SBA-15 介孔分子筛放入盛有 60 mL 无水乙醇的三口烧瓶中搅拌均匀。将 1 mL APTMS 放入恒压漏斗中,然后逐滴滴入上述 SBA-15 的无水乙醇溶液中。在 N₂ 保护下,85 °C 反应回流 24 h 后,取出冷却至室温,经过抽滤、洗涤和干燥后,得到氨基改性 SBA-15 介孔分子筛(NH₂-SBA-15)。

称取 1.0 g 的 NH₂-SBA-15 和 1.0 g 的 2-羟基-1-萘甲醛放入盛有 60 mL 无水乙醇三口烧瓶中,滴加 2~3 滴冰醋酸,在 N₂ 保护下,85 °C 反应回流 24 h 后,用无水乙醇反复洗涤样品,经抽滤、洗涤和烘干后,得到

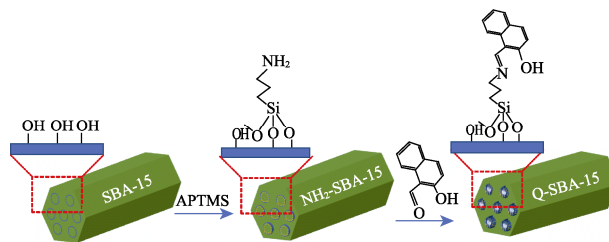


图 1 Q-SBA-15 合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthetic process for Q-SBA-15

2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 吸附剂(Q-SBA-15)。

1.3 样品表征

利用扫描电子显微镜(SEM, 日本日立 S-4800)分析样品的表面形貌; 采用红外光谱仪(FT-IR, 德国 EQUINOX55)测定样品表面官能团结构; 利用透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL JEM 2010)观察样品的微观结构; 采用热重分析仪(TGA, STA6000 同步热分析仪)测定样品的热稳定性; 采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max2400 Rigaku)分析样品的晶型结构; 利用 X 射线光电子能谱(XPS, 美国赛默飞 ESCALAB 250Xi)分析样品的表面化学性质; 利用气体吸附仪(BET, 美国 Micromeritics ASAP2020)测定样品的比表面积和孔结构参数。

1.4 吸附性能测试

配制 50 mL 具有一定浓度的 Cr(III)溶液, 放入锥形瓶中。将一定量的 Q-SBA-15 吸附剂放入上述盛有 Cr(III)溶液的锥形瓶中, 在一定温度下进行搅拌。吸附一定时间后, 离心处理, 取上层清液, 利用原子吸收光谱仪(240DUO, Agilent)测定溶液中剩余 Cr(III)的浓度, 分别按照式(1)和式(2)计算吸附容量 Q 和吸附效率 R 。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

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

式中, Q 为 Cr(III)吸附容量, mg/g; R 为 Cr(III)吸附效率, %; C_0 和 C_t 分别为溶液中 Cr(III)的初始浓度和吸

附后浓度, mg/L; V 为溶液体积, mL; m 为吸附剂的质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

图 2(a,b)分别是 SBA-15 和 Q-SBA-15 的 SEM 照片。由图 2(a)可知, SBA-15 样品微观上由许多具有相对均匀尺寸的棒状颗粒所组成, 这是 SBA-15 分子筛典型的形貌特征^[21]。SBA-15 经 2-羟基-1-萘甲醛功能化后, Q-SBA-15 的表面形貌没有发生明显变化, 如图 2(b)所示, 说明通过席夫碱反应过程将有机官能团嫁接到 SBA-15 上不会影响其形貌特点。通过 EDX 分析对比 SBA-15 和 Q-SBA-15 的元素组成可知, Q-SBA-15 样品不仅出现了 C、O 和 Si 等元素, 而且出现了 N 元素, 如图 2(c, d)所示, 说明 2-羟基-1-萘甲醛已经成功嫁接到 SBA-15 表面。为了验证功能化过程对 Q-SBA-15 的晶体结构影响, 利用小角 XRD 对 Q-SBA-15 进行了分析。如图 2(e)所示, Q-SBA-15 在 $2\theta < 2^\circ$ 范围内出现了 3 个明显的特征衍射峰, 分别对应(100)、(110)和(200)晶面^[22], 这与 SBA-15 的晶体结构相似, 具有典型的二维 p6mm 六方介孔结构。图 2(f)是 SBA-15 和 Q-SBA-15 在 50~800 °C 范围的 TG 曲线, 由图可见, 随着测试温度的升高, SBA-15 的重量一直呈下降趋势。当温度升至 800 °C 时, SBA-15 重量损失达到 5.9%, 这主要是由于 SBA-15 表面脱水和脱表面羟基所导致。对比发现, Q-SBA-15 的重量损失更多, 达到了 21.3%, 这主要

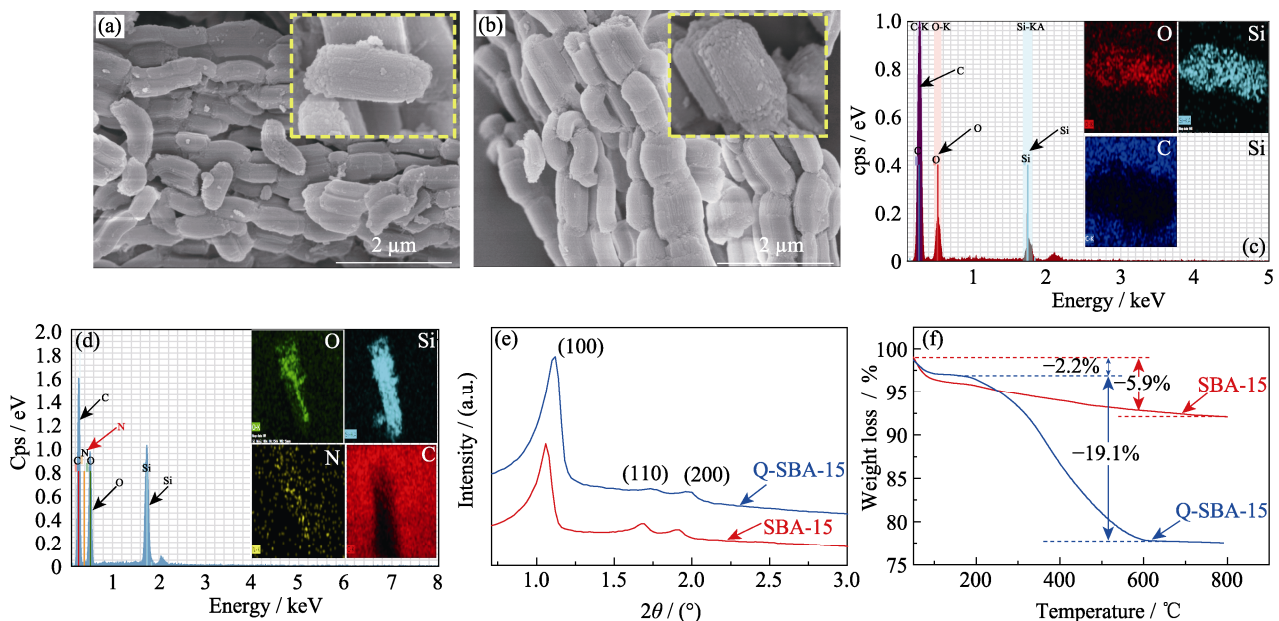


图 2 (a, c)SBA-15 和(b, d)Q-SBA-15 的(a, b)SEM 照片, (c, d)EDX 分析, (e)XRD 图谱和(f)TG 曲线

Fig. 2 (a, b) SEM images, (c, d) EDX elemental analyses, (e) XRD patterns and (f) TG curves of (a, c) SBA-15 and (b, d) Q-SBA-15 samples

是由于 Q-SBA-15 表面有机官能团发生分解^[23]。

为了进一步明晰 Q-SBA-15 的物理特性和结构, 在 77 K 下测试了样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布, 如图 3(a,b)。由图 3(a)可以清楚地看到, SBA-15 和 Q-SBA-15 均出现了典型的 IV 型等温线和 H1 滞后环, 表现出介孔材料的毛细凝聚现象^[24]。与 SBA-15 相比, 由于 2-羟基-1-萘甲醛的修饰, Q-SBA-15 在更低的相对压力(p/p_0)下出现了拐点, 而且 N₂ 的吸附量明显减少。SBA-15 和 Q-SBA-15 比表面积分别为 757 和 283 cm²/g, 见表 1。采用 Barret-Joyner-Halenda (BJH)模型计算孔径分布, SBA-15 的平均孔径为 9.6 nm, 而 Q-SBA-15 的平均孔径缩小至 6.7 nm, 见图 3(b)。上述结果说明功能化过程使有机官能团分子进入到 Q-SBA-15 的孔内^[25], 从而影响了 N₂ 分子的吸附, 同时也印证了 SBA-15 被 2-羟基-1-萘甲醛功能化。另外, 通过 TEM 照片可以清楚地看到, Q-SBA-15 具有排列有序的介孔六方阵列和均匀的孔道结构, 见图 3(c, d)。

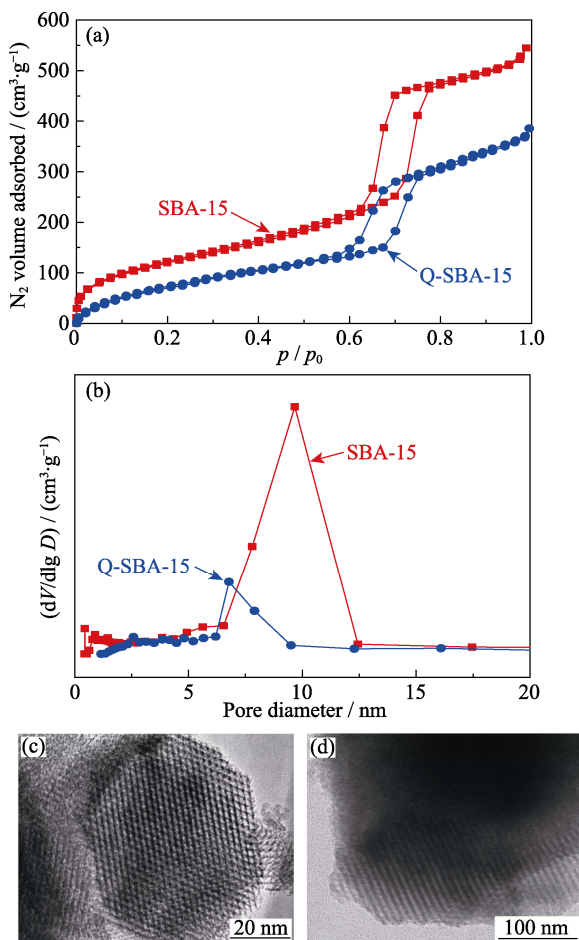


图 3 SBA-15 和 Q-SBA-15 的(a)N₂ 吸附-解吸等温线和(b) 孔径分布; (c, d)Q-SBA-15 的 TEM 照片
Fig. 3 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms, (b) pore size distributions of SBA-15 and Q-SBA-15, (c, d) TEM images of Q-SBA-15

表 1 样品的孔结构分析

Table 1 Textural properties of the synthesized samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
SBA-15	757	9.6
Q-SBA-15	283	6.7

为了进一步研究 Q-SBA-15 表面有机官能团结构, 对 Q-SBA-15 的 FT-IR 图谱进行了分析, 见图 4(a)。SBA-15 和 Q-SBA-15 在 3341 cm⁻¹ 的特征峰, 对应于 -OH 伸缩振动峰; 808 和 1084 cm⁻¹ 处的特征峰分别对应于 Si-O-Si 的对称和不对称拉伸振动峰; 462 和 965 cm⁻¹ 处的特征峰分别对应于 SiO₂ 骨架中的 O-Si-O 基团的弯曲振动峰和 Si-OH 的振动峰。与 SBA-15 相比较, Q-SBA-15 在 965 cm⁻¹ 处振动峰强度明显减弱, 这是由于 SBA-15 在功能化过程中, SiO₂ 表面羟基与 APTMS 发生反应的结果。Q-SBA-15 在 1541 和 1625 cm⁻¹ 处分别出现了 -NH₂ 的弯曲振动峰和 -C=N- 的伸缩振动峰^[26-27], 表明 2-羟基-1-萘甲醛已经通过席夫碱反应嫁接到了 SBA-15 上。采用 XPS 进一步分析 Q-SBA-15 的表面成分和化学状态。如图 4(b)所示, 在结合能为 153、102、284、399.5 和 533 eV 处分别出现了 Si2s、Si2p、C1s、N1s 和 O1s 的特征峰^[28-29], 说明 Q-SBA-15 的表面不仅含有 Si、C 和 O 等元素, 而且还有 N 元素。这与 EDX 元素分析结果相吻合(图 2(d)), 进一步证明 2-羟

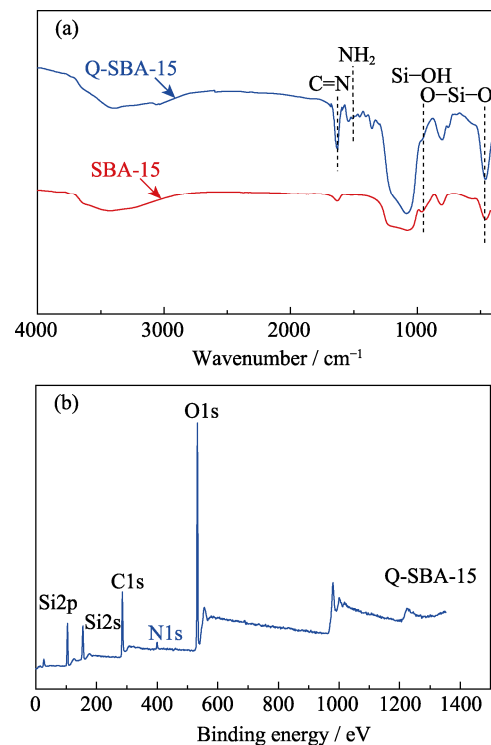


图 4 Q-SBA-15 和 SBA-15 的(a)FT-IR 谱图, (b)Q-SBA-15 的 XPS 全谱
Fig. 4 (a) FT-IR spectra of Q-SBA-15 and SBA-15, and (b) XPS survey spectrum of Q-SBA-15

基-1-萘甲醛成功嫁接到 SBA-15 表面。

2.2 溶液 pH 对吸附性能的影响

图 5 是不同溶液 pH 对 Cr(III) 吸附性能的影响, 其中 Cr(III) 溶液浓度为 100 mg/L, 吸附温度为 40 °C, 吸附时间为 3 h, 吸附剂用量为 30 mg。由图 5 可知, 随着溶液 pH 升高, Q-SBA-15 对 Cr(III) 的吸附容量逐渐升高。这是由于在不同溶液 pH 下, Cr(III) 存在的形式不同: 当 $\text{pH} < 4$ 时, Cr(III) 主要以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 的形式存在^[30]; 当 $4 < \text{pH} < 5.5$ 时, Cr(III) 主要以 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 形式存在。当 pH 较低时, 溶液中的 H^+ 容易使 Q-SBA-15 表面官能团中羟基质子化, 排斥 Cr(III), 不利于吸附; 当 $5.5 < \text{pH} < 6.0$ 时, Cr(III) 的存在形式主要有 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 、 $[\text{CrOH}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{+}$ ^[31-32]。pH 升高有利于 Q-SBA-15 表面官能团的去质子化, Cr(III) 受 H^+ 影响所产生的排斥作用减弱, 从而提高其吸附性能; 当溶液 $\text{pH} > 6$ 时, 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

2.3 离子强度的影响

在实际水体中, 其他离子与被吸附的目标离子会构成一个复杂的离子体系, 且离子强度会造成不同的吸附环境^[33]。本工作通过向 Cr(III) 溶液中添加 NaCl 来进一步研究离子强度对 Q-SBA-15 吸附性能的影响, 见图 6。当 NaCl 浓度从 0 增大到 1.0 mol/L 时, Q-SBA-15 对 Cr(III) 的吸附容量没有发生明显变化, 说明体系中的 Na^+ 对 Cr(III) 的吸附过程影响较小, 两者之间不存在竞争吸附^[34], 这是由于 Q-SBA-15 对 Cr(III) 的吸附主要依靠其表面官能团与 Cr(III) 的配位螯合作用。

2.4 吸附动力学

图 S1(a) 是 Q-SBA-15 在 10~300 min 内对 Cr(III) 的吸附性能曲线, 其中 Cr(III) 溶液浓度为 100 mg/L, 吸附温度为 40 °C, 溶液 pH 为 6。如图 S1(a) 所示, 随着吸附时间延长, Q-SBA-15 对 Cr(III) 的吸附效率

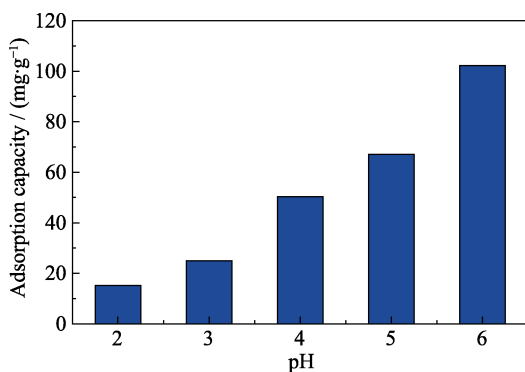


图 5 Q-SBA-15 的溶液 pH 对吸附 Cr(III) 的影响
Fig. 5 Effect of solution pH on the adsorption of Cr(III) with Q-SBA-15

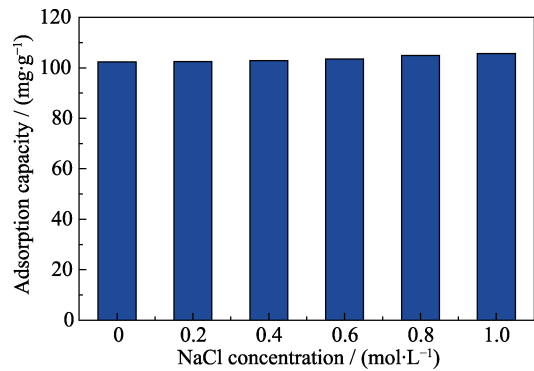


图 6 Q-SBA-15 离子强度对 Cr(III) 吸附的影响
Fig. 6 Effects of ionic strength on Cr(III) adsorption

逐渐增大; 在 120 min 时, 吸附达到平衡, 此时吸附容量达到 102.3 mg/g。这是由于在吸附初期, Q-SBA-15 表面的大量有机官能团作为吸附活性位点, 能够快速与溶液中 Cr(III) 进行螯合^[35]; 随着吸附时间延长, Q-SBA-15 表面的吸附位点被 Cr(III) 不断占据, 直至吸附平衡。通过 EDX 元素分析, 可以看出 Q-SBA-15 表面吸附了大量 Cr(III), 见图 S1(b)。

为了进一步研究 Q-SBA-15 的吸附行为和速率控制步骤, 利用准一级动力学模型(式(S1))和准二级动力学模型(式(S2))分析实验数据^[36], 结果分别见图 S2(a,b), 相关参数见表 S1。经分析, Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 的过程更符合准二级动力学模型, 说明该吸附过程主要为化学吸附^[37]。表 S2 列出了不同材料对 Cr(III) 的吸附性能数据, 对比可知, Q-SBA-15 吸附剂对去除水溶液中 Cr(III) 具有一定的优势。

2.5 吸附等温线

为了研究 Q-SBA-15 在不同温度下的吸附过程, 采用 Freundlich 模型(式(3))和 Langmuir 模型(式(4))拟合吸附等温数据, 其吸附等温线模型分别如下:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (4)$$

式中, C_e 为溶液平衡浓度, mg/L; q_e 是平衡吸附容量, mg/g; q_{\max} 是吸附剂的最大吸附容量, mg/g; K_F 是 Freundlich 模型的平衡常数; K_L 是 Langmuir 模型的平衡常数; n 是吸附强度。

图 7(a,b) 分别是 Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 的 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线, 相关参数见表 2。通过对比可知, 采用 Langmuir 模型拟合结果的相关系数 ($R^2 \geq 0.988$) 高于 Freundlich 模型曲线的相关系数 ($R^2 \leq 0.913$); 而且 Langmuir 方程拟合的最大吸附量 q_{\max} 和实际的吸附容量更为接近,

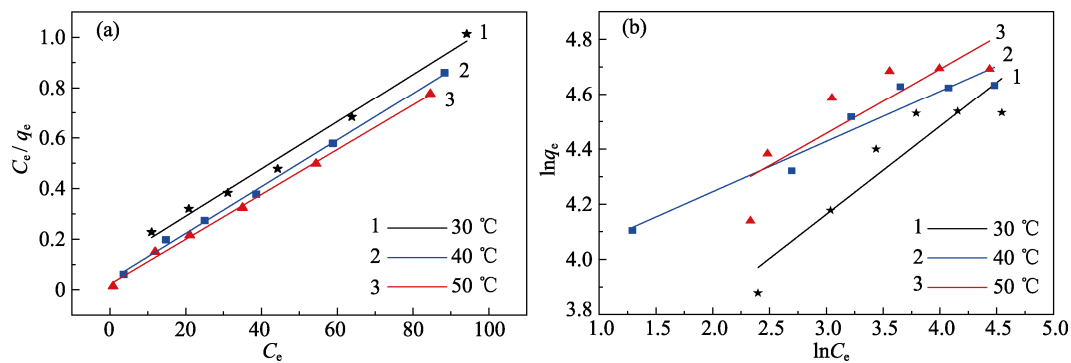


图 7 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)的(a)Langmuir 方程和(b)Freundlich 方程拟合曲线

Fig. 7 Linearized fitting curves of (a) Langmuir model and (b) Freundlich model for adsorption of Cr(III) on Q-SBA-15

表 2 不同温度下 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)的吸附等温线拟合常数

Table 2 Different model parameters for adsorption of Cr(III) by Q-SBA-15 at different temperatures

Temperature /°C	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(g \cdot mg^{-1})$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
30	106.84	0.09	0.988	24.59	3.12	0.836
40	108.23	0.25	0.997	48.39	5.47	0.913
50	112.74	0.41	0.997	42.72	4.27	0.697

说明 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)的过程更符合 Langmuir 模型。因此,该吸附过程属于单分子层吸附。参数 K_L 值反映了吸附过程的难易程度,一般分为难吸附

($K_L > 1$ 或 $K_L < 0$)、易吸附($0 < K_L < 1$)和不可逆($K_L = 0$)三种可能性。本研究所得到的 K_L 均小于 1,说明该吸附过程为易吸附过程^[38]。

2.6 热力学研究

根据热力学公式计算吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)等热力学参数,进一步研究吸附温度对 Cr(III)的影响。相关热力学参数计算公式分别见式(S3)~式(S6)。

图 S3 是 Q-SBA-15 对 Cr(III)的吸附热力学拟合曲线。根据式(S5),以 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 作图,相关计算结果见表 S3。从表中可以看出,Q-SBA-15 在 293~323 K 下吸附 Cr(III)时, $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$,说明 Q-SBA-15 对 Cr(III)的吸附为自发吸热反应,且为熵增过程。

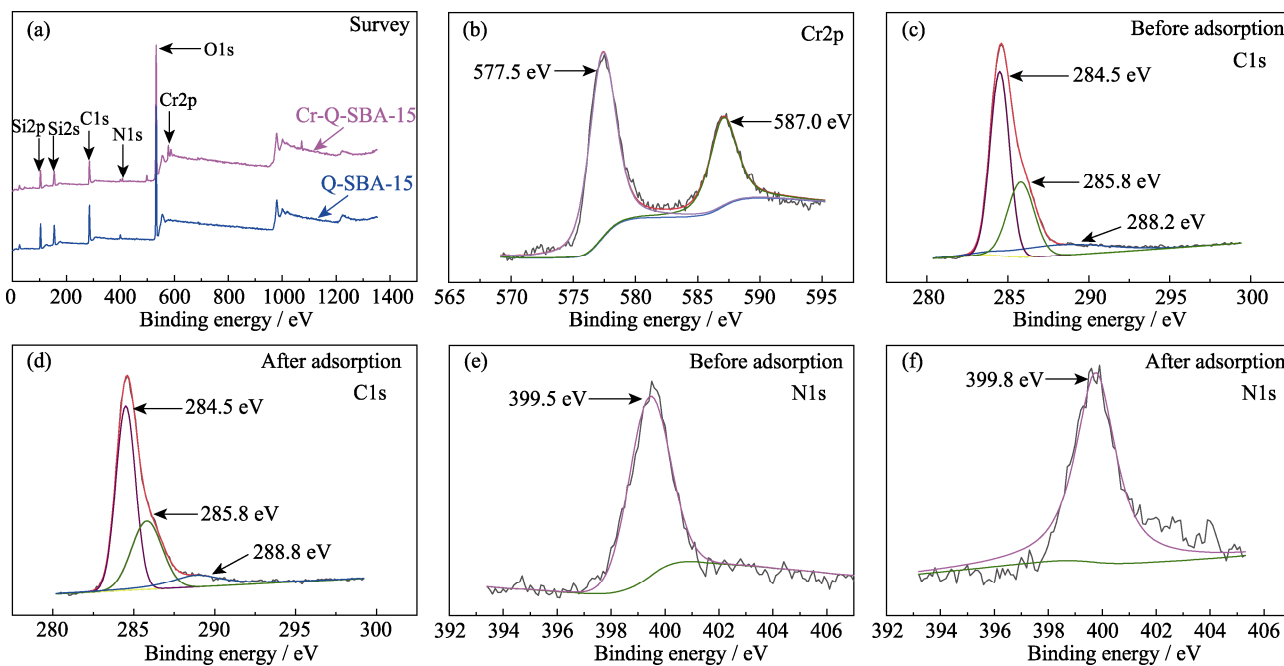


图 8 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)前/后的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of Q-SBA-15

(a) Overview spectra of Q-SBA-15 before and after Cr(III) adsorption; (b) Cr2p spectrum of Q-SBA-15 after Cr(III) adsorption; C1s spectra of (c) Q-SBA-15 (before adsorption) and (d) Q-SBA-15 (after adsorption); N1s spectra of (e) Q-SBA-15 (before adsorption) and (f) Q-SBA-15 (after adsorption)

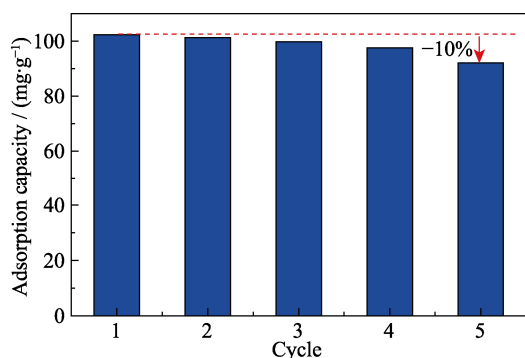


图 9 Q-SBA-15 吸附剂的再生性能

Fig. 9 Regeneration property of Q-SBA-15

2.7 吸附机理分析

为了进一步研究 Q-SBA-15 对 Cr(III) 的吸附作用, 采用 XPS 对吸附 Cr(III) 前/后 Q-SBA-15 的表面化学成分进行了分析, 见图 8。图 8(a) 是 Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 前/后的 XPS 全谱。Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 后, 在结合能 577.5 和 587.0 eV 处分别出现了 Cr2p_{1/2} 和 Cr2p_{3/2} 谱峰, 见图 8(b), 说明 Q-SBA-15 成功地吸附了 Cr(III)^[39]。图 8(c, d) 分别是 Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 前/后的 C1s 谱图, 未吸附 Cr(III) 时, Q-SBA-15 在 284.5、285.8 和 288.2 eV 处出现三个谱峰, 分别归属于 -C、-O-Si 和 C-N; 吸附 Cr(III) 后, C-N 的结合能位置发生了偏移, 从 288.2 eV 移至 288.8 eV。从图 8(e, f) 还可以看出, Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 后, 其 N1s 的结合能位置偏移了 0.3 eV, 这与文献[16]报道的结果一致。上述结合能的变化主要是由于 Cr(III) 与 Q-SBA-15 表面官能团中的 N 原子形成配位键, N 原子给 Cr(III) 提供电子, 导致结合能发生变化, 说明 Q-SBA-15 的表面有机官能团对 Cr(III) 起到了配位螯合作用。

2.8 再生性能

为了研究吸附剂的重复使用性, 采用稀 HNO₃ 溶液对吸附 Cr(III) 后的 Q-SBA-15 进行再生实验。取一定量的已吸附 Cr(III) 的 Q-SBA-15 放入浓度为 0.1 mol/L 的 50 mL HNO₃ 溶液中, 室温下搅拌 3 h 后, 离心、干燥。图 9 是 Q-SBA-15 的再生性能, 对 Q-SBA-15 进行 5 次再生测试后, Q-SBA-15 对 Cr(III) 的吸附容量仅下降 10%, 说明 Q-SBA-15 吸附剂具有良好的再生性能。

3 结论

利用席夫碱反应成功制备了 2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 分子筛(Q-SBA-15)。通过各种表征手段证明 Q-SBA-15 表面有机官能团能够与 Cr(III) 发生配位螯合作用, 使得 Q-SBA-15 对 Cr(III) 具有

良好的吸附性能。Q-SBA-15 吸附 Cr(III) 的过程符合 Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学模型, 吸附过程为自发进行的吸热过程。而且, Q-SBA-15 吸附剂具有良好的再生性。该 Q-SBA-15 吸附剂的制备方法简单、易操作, 在去除水溶液中的 Cr(III) 方面具有一定的应用价值。

补充材料

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20210109> 查阅。

参考文献:

- [1] ALAGU K, VENU H, JAYARAMAN J, *et al.* Novel water hyacinth biodiesel as a potential alternative fuel for existing unmodified diesel engine: performance, combustion and emission characteristics. *Energy*, 2004, **179**: 295–305.
- [2] EBO D A, NANNE D V, BIRITWUM N K. Assessment of heavy metal pollution in the main Pra River and its tributaries in the Pra Basin of Ghana. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 2018, **10**: 264–271.
- [3] HASHEM M A, ISLAM A, MOHSIN S, *et al.* Green environment suffers by discharging of high-chromium-containing wastewater from the tanneries at Hazaribagh. Bangladesh. *Sustainable Water Resources Management*, 2015, **1(4)**: 343–347.
- [4] EL-SHAHAWI M S, HASSAN S M, OTHMAN A M, *et al.* Retention profile and subsequent chemical speciation of chromium(III) and (VI) in industrial wastewater samples employing some onium cations loaded polyurethane foams. *Microchemical Journal*, 2008, **89(1)**: 13–19.
- [5] BULUT V N, OZDES D, BEKIRCAN O, *et al.* Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **632(1)**: 35–41.
- [6] MAO C P, SONG Y X, CHEN L X, *et al.* Human health risks of heavy metals in paddy rice based on transfer characteristics of heavy metals from soil to rice. *Catena*, 2019, **175**: 339–348.
- [7] LIU X L, PANG H W, LIU X W, *et al.* Orderly porous covalent organic frameworks-based materials: superior adsorbents for pollutants removal from aqueous solutions. *The Innovation*, 2021, **2(1)**: 100076.
- [8] WANG X X, LI X, WANG J Q, *et al.* Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**: 260–270.
- [9] GAO X P, GUO C, ZHAO Z, *et al.* Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent—a review and new perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **164(1)**: 4423–4434.
- [10] CHIRANGANO M, TONNI A K, AHMAD B A. Comparative biosorption of chromium(VI) using chemically modified date pits (CM-DP) and olive stone (CM-OS): kinetics, isotherms and influence of co-existing ions. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, **156**: 251–262.
- [11] GODIYA C B, CHENG X, LI D, *et al.* Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. *Journal of*

- Hazardous Materials*, 2018, **364**(1): 28–38.
- [12] GIL C, MARIA L, FERRI A, *et al.* Distribution of chromium species in a Cr-polluted soil: presence of Cr(III) in glomalin related protein fraction. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 828–833.
- [13] ATIKAH M N, PEI S G, MOHD S A, *et al.* Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: recent progresses and challenges. *Chemosphere*, 2019, **232**: 96–112.
- [14] RUIHUA M, BIN L, XI C, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Co(II) from aqueous solution using lignosulfonate/chitosan adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **163**(1): 120–127.
- [15] BERA A, TRIVEDI J S, KUMAR S B, *et al.* Anti-organic fouling and anti-biofouling poly(piperazineamide) thin film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **343**: 86–97.
- [16] WU H M, XIAO Y, GUO Y, *et al.* Functionalization of SBA-15 mesoporous materials with 2-acetylthiophene for adsorption of Cr(III) ion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **292**: 109754.
- [17] CAROLIN C F, KUMAR P S, SARAVANAN A, *et al.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(3): 2782–2799.
- [18] SURENDRAN P, ANEESH M, ANANDHU M, *et al.* Chelation dependent selective adsorption of metal ions by Schiff base modified SBA-15 from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(5): 104248.
- [19] BETIHA M A, MOUSTAFA Y M, EL-SHAHAT M F, *et al.* Polyvinylpyrrolidone-aminopropyl-SBA-15 Schiff-base hybrid for efficient removal of divalent heavy metal cations from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **397**: 112675.
- [20] XIAO Y, GUO Y, WU H M, *et al.* Adsorption of chromium(III) ions with amino functionalized mesoporous silica adsorbent. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **30**(9): 263–272.
- [21] CE L, WANG B D, HAN Y F, *et al.* Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **252**: 105–115.
- [22] MOHAMMAD M S, ALI S R, MEHDI A, *et al.* Functionalization of SBA-15 by dithioamide towards removal of Co(II) ions from real samples: isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *Advanced Powder Technology*, 2019, **30**(9): 1823–1834.
- [23] ANBARASU G, MALATHY M, KARTHIKEYAN P, *et al.* Silica functionalized Cu(II) acetylacetonate Schiff base complex: an efficient catalyst for the oxidative condensation reaction of benzyl alcohol with amines. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, **253**: 305–312.
- [24] HUANG S J, MA C Z, LIAO Y Z, *et al.* Superb adsorption capacity and mechanism of poly(1-amino-5-chloroanthraquinone) nanofibrils for lead and trivalent chromium ions. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, **106**: 76–85.
- [25] NICALAS F, FRANCISCO J, PEREZ A, *et al.* Chromium(VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **239**: 138–146.
- [26] KRISHNA S K, YADAV D, SHARMA S K, *et al.* Cu(II) Schiff base complex grafted guar gum: catalyst for benzophenone derivatives synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 2020, **601**: 117529.
- [27] HEMANDEZ-MORALES V, NAVA R, ACOSTA-SILVA Y J, *et al.* Adsorption of lead(II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with $-NH_2$ groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **160**: 133–142.
- [28] FELLELENZ N, PEREZ-ALONSO F J, MARTIN P P, *et al.* Chromium(VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **239**: 138–146.
- [29] CHEN F Y, HONG M Z, YOU W J, *et al.* Simultaneous efficient adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^- ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride. *Applied Surface Science*, 2015, **357**: 856–865.
- [30] LIU S, CUI H Z, LI Y L, *et al.* Bis-pyrazolyl functionalized mesoporous SBA-15 for the extraction of Cr(III) and detection of Cr(VI) in artificial jewelry samples. *Microchemical Journal*, 2017, **131**: 130–136.
- [31] KUMAR P A, RAY M, CHAKRABORTY S. Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **149**(1/2/3): 340–347.
- [32] WAN L, TONG S T. Adsorption of Cr^{3+} from aqueous solution on mesoporous activated carbon. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2012, **32**(1): 75–80.
- [33] ZHANG X P. Modification of UIO-66- NH_2 by 3, 4-dihydroxy benzaldehyde and its adsorption properties for U(VI). *Rubber and Plastic Technology and Equipment*, 2021, **47**(2): 43–50.
- [34] YI C L, YE X, LI T L, *et al.* Study the adsorption characteristics of biomanganese oxide to four heavy metals. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2021, **47**(3): 94–98.
- [35] CHENG FU-QIANG, JI TIAN-TIAN, XUE MIN, *et al.* Preparation of thiohydroxy-functionalized mesoporous materials and its adsorption to Cr^{6+} . *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(2): 194–198.
- [36] ZHU MING-YU, FAN DE-ZE, LIU BEI, *et al.* $C@K_2Ti_6O_{13}$ hierarchical nano materials: effective adsorption removal of Cr(VI). *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(3): 310–314.
- [37] PONCE-LIRA B, OTAZO-SÁNCHEZ E M, REGUERA E, *et al.* Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, **14**: 1181–1196.
- [38] SONG X T, NIU Y Z, ZHANG P P, *et al.* Removal of Co(II) from fuel ethanol by silica-gel supported PAMAM dendrimers: combined experimental and theoretical study. *Fuel*, 2017, **199**(1): 91–101.
- [39] BHAUMIK M, MAITY A, SRINIVASU V V, *et al.* Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/ Fe_3O_4 magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1/2/3): 381–390.

补充材料:

2-羟基-1-萘甲醛功能化 SBA-15 吸附剂的制备 及其对 Cr(III)的吸附性能

郭 宇, 姜晓庆, 吴红梅, 肖 昱, 仵大富, 刘 鑫

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 交叉科学研究院, 锦州 121001)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{S1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{S2}$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 $t(\text{min})$ 时刻的吸附容量和平衡吸附容量, mg/g ; K_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

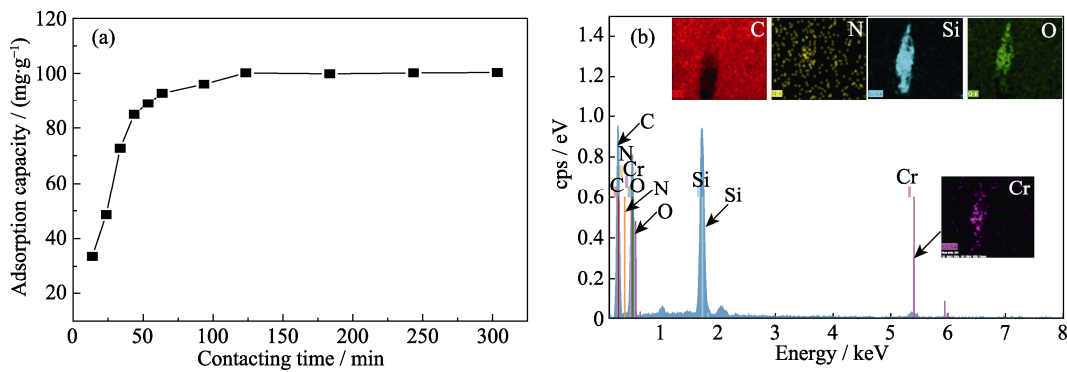


图 S1 (a)Q-SBA-15 随着时间变化对 Cr(III)的吸附性能和(b)Q-SBA-15 吸附 Cr(III)后的 EDX 元素分析
Fig. S1 (a) Effect of contacting time on the adsorption capacity of Cr(III) by Q-SBA-15 and (b) EDX analyses of Q-SBA-15 after adsorption of Cr(III)

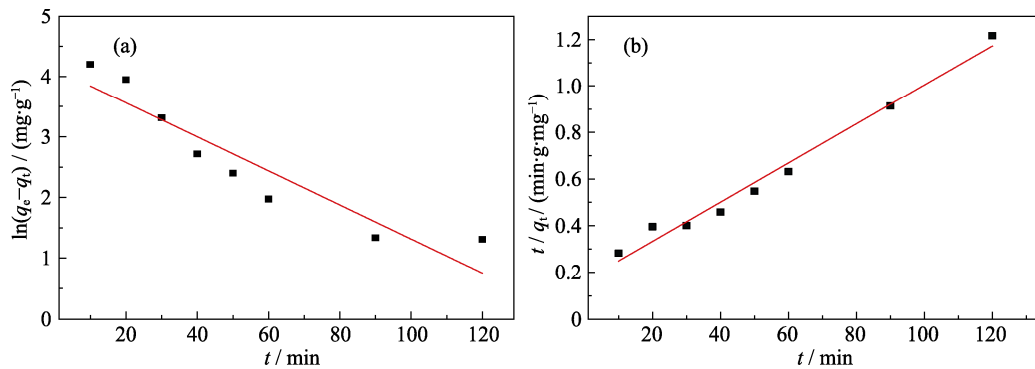


图 S2 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)的(a)准一级和(b)准二级动力学模型拟合曲线
Fig. S2 Fitting curves for adsorption of Cr(III) by (a) pseudo-first-order model and (b) pseudo-first-order model

表 S1 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)的动力学方程拟合参数
Table S1 Kinetic parameters for Cr(III) adsorption onto Q-SBA-15

Sample	$q_{e,exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
		K_1/min^{-1}	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
Q-SBA-15	102.3	0.0647	61.75	0.857	4.26×10^{-4}	119.19	0.979

表 S2 不同吸附剂对 Cr(III)的吸附性能对比

Table S2 Comparison of Cr(III) adsorption performance with different materials selected from literature

Adsorbent	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	References
Biomass-based hydrogel	41.7	[1]
m-MCM-41-NH ₂	36.92	[2]
Graphene oxide	13.3	[3]
Thiol-functionalized MCM-41	15.34	[4]
TS-SBA-15	95.68	[5]
NH ₂ -SBA-15	24.88	[6]
Q-SBA-15	102.3	This work

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{S3})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{S4})$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{S5})$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{S6})$$

式中, K_c 为浓度平衡常数; C_e 为平衡吸附浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附容量, mg/g; R 为气体常数; T 为反应温度, K。

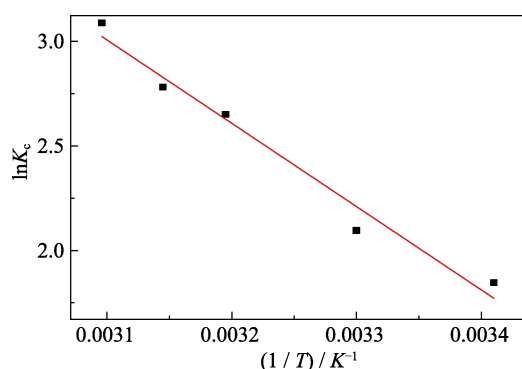


图 S3 Q-SBA-15 对 Cr(III)的吸附热力学拟合曲线

Fig. S3 Plots of $\ln K_c$ versus $1/T$ for the adsorption of Cr(III) by Q-SBA-15

表 S3 Q-SBA-15 吸附 Cr(III)的热力学参数

Table S3 Thermodynamic parameters of Cr(III) adsorption on Q-SBA-15

Sample	Temperature/K	K_c	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Q-SBA-15	293	1.846	-4.386		
	303	2.095	-5.666		
	313	2.650	-6.946	0.128	33.118
	318	2.780	-7.586		
	323	3.088	-8.226		

参考文献:

- [1] ZHANG M Y, SONG L H, JIANG H F, *et al.* Biomass based hydrogel as an adsorbent for the fast removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(7)**: 3434–3446.
- [2] SALIHA E A, LAILA M A, FATIMA B, *et al.* Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: eggshell and powdered marble. *Journal of Environmental Management*, 2016, **166**: 589–595.
- [3] JANIK P, ZWISZA B, TALIK E, *et al.* Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes. *Microchimica Acta*, 2018, **185(2)**: 117.
- [4] WU S J, LI F T, XU R, *et al.* Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, **12(6)**: 2111–2124.
- [5] PARAMBADATH S, MATHEW A, BARNABAS M J, *et al.* Concentration-dependant selective removal of Cr(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous mixtures using 5-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde Schiff base-immobilised SBA-15. *Journal of Sol Gel Science & Technology*, 2015, **1(3)**: 1–14.
- [6] XIAO Y, GUO Y, WU H M, *et al.* Adsorption of chromium(III) ions with amino functionalized mesoporous silica adsorbent. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **30(9)**: 263–272.