

功能化枝状复合吸附材料的制备及 吸附 Cr(VI) 的性能

史 航^{1,2}, 李 兵^{1,2}, 郭建忠^{1,2}

(1. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 杭州 311300)

摘要: 【目的】针对介孔分子筛的化学改性合成枝状复合吸附材料, 研究其吸附性能对重金属废水治理具有现实意义。

【方法】以介孔材料 SBA-15 为硅源, 通过化学修饰方法合成树枝状化合物的复合吸附材料 SBA-15-G₃, 并用巯基耦合剂巯基乙酸在 SBA-15-G₃ 上嫁接巯基, 成功合成功能化吸附材料 SBA-15-G₃-SH。通过场发射扫描电子显微镜、能量色散 X-射线光谱、傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、Zeta 电位分析和氮气吸附-脱附等温线等方法对材料的结构和物理化学性质进行了表征。通过 SBA-15-G₃-SH 对水溶液中铬离子 [Cr(VI)] 的吸附, 研究了 pH、时间、初始铬离子浓度、温度等对吸附性能的影响。分析 SBA-15-G₃-SH 吸附剂的吸附等温线、动力学和热力学特性, 采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对数据进行分析。【结果】Langmuir 吸附等温线模型较好地拟合了吸附过程, 吸附动力学模型符合准二级动力学方程。【结论】吸附主要通过 SBA-15-G₃-SH 表面的—SH 基团表面络合作用以及与重金属离子的静电吸引, 导致形成稳定的化合物。热力学结果表明: 吸附 Cr(VI) 是一个自发的放热过程。图 10 表 3 参 21

关键词: 枝状吸附材料; 巯基; 铬离子; 吸附; 重金属

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2022)02-0396-09

Preparation of functional dendritic composite adsorbents and their adsorption properties for Cr(VI)

SHI Hang^{1,2}, LI Bing^{1,2}, GUO Jianzhong^{1,2}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China;

2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] The objective is to study the adsorption property of dendritic composite adsorbent synthesized by chemical modification of mesoporous molecular sieve for the treatment of heavy metal wastewater. [Method] The composite adsorbent SBA-15-G₃ of dendritic compounds was synthesized by chemical modification with mesoporous material SBA-15 as silicon source, and the functional adsorbent SBA-15-G₃-SH was successfully synthesized by grafting sulfhydryl onto SBA-15-G₃ with thioglycolic acid as coupling agent. The structure and physicochemical properties of the materials were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), Zeta potential analysis, and nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET). The effects of pH, time, initial Cr(VI) concentration, and temperature

收稿日期: 2021-01-07; 修回日期: 2021-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21677132)

作者简介: 史航 (ORCID: 0000-0001-6420-2961), 从事环境友好材料及其应用研究。E-mail: 466536764@qq.com。

通信作者: 郭建忠 (ORCID: 0000-0001-8303-9282), 教授, 博士, 从事环境友好材料及水环境治理研究。

E-mail: guojianzhong@zafu.edu.cn

on the adsorption properties were studied through the adsorption of Cr(VI) in aqueous solution by SBA-15-G₃-SH. The adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic characteristics of SBA-15-G₃-SH adsorbent were analyzed. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were used to analyze the experimental data. [Result] The Langmuir adsorption isotherm model fitted the adsorption process well, and the adsorption kinetic model accorded with the pseudo second-order kinetic equation. [Conclusion] The adsorption mainly results in the formation of stable compounds through the surface complexation of —SH group on the surface of SBA-15-G₃-SH and the electrostatic attraction of heavy metal ions. The thermodynamic results show that Cr(VI) adsorption onto SBA-15-G₃-SH is a spontaneous exothermic process. The high adsorption performance indicates that the SBA-15-G₃-SH is an efficient adsorbent to eliminate Cr(VI) from wastewater. [Ch, 10 fig. 3 tab. 21 ref.]

Key words: dendritic adsorbent; sulfhydryl; chromium ions; adsorption; heavy metal

随着电镀、制革、冶金、染料等工业的不断发展, 重金属对水体污染已严重破坏了生态平衡^[1]。中国长江三峡水库区段沉积物中重金属元素含量受上游泥沙及沿江城市和工厂废水、废气和固体废弃物排放影响, 已严重超标^[2]。因此, 如何将排放废水中重金属含量有效降低至排放标准以下, 是当前水处理领域需要迫切解决的问题之一。吸附法作为一种有效去除废水中污染物的方法, 因其低成本、实用、高效和环境友好性, 得到了广泛应用。介孔二氧化硅(如: MCM-41、SBA-15 和 MCM-48)等材料因其具有均匀的孔结构、孔容、热稳定性等优良特性, 常被选作吸附材料而被广泛应用^[3-4], 但因其表面吸附官能团的数量及类型单一, 限制了其在低浓度污水处理中的应用。树枝状大分子是一类具有高度支化结构的分子, 具有大量的末端基团, 且可形成笼状结构, 可与重金属离子配位形成稳定的螯合物, 有利于重金属的吸附, 且毒性低, 安全可靠^[5], 所以, 在介孔二氧化硅上合成树枝状化合物成为一种有效的研究方向。DIALLO 等^[6]研究了在有序介孔分子筛(SBA)上合成 PAMAM 树枝状化合物, 并应用于重金属离子处理, 取得较好吸附效果, 因其特殊结构被广泛应用于生物医药、电子传感器、废水处理等领域^[7-9]。SUN 等^[10]报道了在硅胶表面合成低代的枝状化合物(G₁), 并研究了其对二价汞离子[Hg(II)]的吸附性能, 吸附容量达 260 mg·g⁻¹, 表现出良好的吸附性能。BARAKAT 等^[11]研究了在二氧化钛表面合成枝状化合物并应用于水溶液中 Pb²⁺的吸附及动力学, 认为 PAMAM 枝状化合物是一种非常有前景的吸附剂。本研究将 SBA-15 接枝改性合成树枝状大分子, 引入氨基, 并用巯基乙酸改性嫁接巯基, 成功合成了功能化枝状复合吸附材料(SBA-15-G₃-SH), 并通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、Zeta 电位分析和氮气吸附-脱附等温线(BET)等方法对合成材料的结构和物理化学性质进行了表征; 研究了 SBA-15-G₃-SH 吸附剂对铬离子[Cr(VI)]的吸附及环境因素(如 pH、吸附时间、浓度等)对吸附性能的影响, 对吸附等温线、动力学、热力学等进行了研究, 以期有效去除水中重金属污染物提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

SBA-15 介孔分子筛(购于上海卓悦化工科技有限公司, 孔容 1.178 cm³·g⁻¹, BET 比表面积 ≥ 600 m²·g⁻¹, 孔径 7~9 nm); 甲苯、氨丙基三乙氧基硅烷、甲醇、丙烯酸甲酯、巯基乙酸、重铬酸钾、乙二胺四乙酸二钠盐等均为分析纯。722 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), ZJSHA-BA 水浴恒温振荡器(常州中捷试验仪器制造有限公司), PHS-2F 型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 枝状复合功能吸附剂(SBA-15-G₃-SH)的制备

将 10 g SBA-15 介孔分子筛和 300 mL 甲苯溶剂加入烧杯, 水浴搅拌 30 min 后放入 500 mL 圆底烧瓶中; 将溶有 3 g 氨丙基三乙氧基硅烷的甲醇溶液 20 mL 缓慢滴入上述溶液中, 80 °C 反应; 6 h 后, 将经过改性后的 SBA-15-G₀ 加入到 60 mL 丙烯酸甲酯和 300 mL 甲醇溶剂中, 于 25 °C 反应 24 h 得到产物 SBA-15-G_{0.5}, 经抽滤, 用甲醇溶液洗涤, 干燥过夜。再将 SBA-15-G_{0.5} 与 150 mL 乙二胺, 25 °C 在 200 mL 甲醇溶剂中反应 24 h, 抽滤, 用甲醇溶液洗涤, 干燥过夜, 产物记为 SBA-15-G₁(1 代)。重复进行上述步

骤可得 SBA-15-G₂(2代)、SBA-15-G₃(3代)。将 50 mL 巯基乙酸改性剂与 5 g 的 SBA-15-G₃ 放入 300 mL 乙醇水溶液 (体积比为 1:1) 中, 室温磁力搅拌 48 h。反应后的混合物经过滤后, 分别用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 在室温下自然干燥后备用, 产品记为 SBA-15-G₃-SH。

1.3 吸附实验

用去离子水配置质量浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液, 实验时再稀释至所需质量浓度。典型的 SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 溶液吸附实验: 取 50 mL 质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液于 250 mL 的锥形瓶中, 用 5 mol·L⁻¹ 的硫酸调节 Cr(VI) 溶液至一定的 pH, 加入 100 mg 制备的 SBA-15-G₃-SH 吸附剂, 在水浴振荡器中振荡吸附反应一定时间, 然后用 0.22 μm 的滤膜过滤, 滤液用紫外可见分光光度计在 540 nm 处测定 Cr(VI) 的吸光度, 计算出其质量浓度、吸附量和去除率。

SBA-5-G₃-SH 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附效果用吸附量 (q_e) 和去除率 (E) 来表示。其计算公式分别如式 (1) 和式 (2) 所示^[12]。

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V; \quad (1)$$

$$E = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%。 \quad (2)$$

式 (1) 和式 (2) 中: q_e 为在平衡时的吸附量 (mg·g⁻¹); c_0 和 c_e 分别为初始和平衡时的 Cr(VI) 质量浓度 (mg·L⁻¹); c_t 为在吸附时间 t 时 Cr(VI) 的质量浓度 (mg·L⁻¹); V 为 Cr(VI) 溶液的体积 (L); m 为吸附剂的质量 (g); E 为 Cr(VI) 的去除效率 (%)。

离子强度的影响实验在 Cr(VI) 离子质量浓度为 200 mg·L⁻¹, 温度为 298 K, 硫酸钠浓度为 0.02~0.10 mol·L⁻¹ 的条件下进行。

1.4 吸附动力学和热力学实验

吸附动力学实验: 取 100 mL 初始质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的重铬酸钾溶液, 加入 100 mg 的 SBA-15-G₃-SH 吸附剂, 设置一系列反应时间梯度 (5~1 800 min), 测量吸附后的 Cr(VI) 质量浓度。分别用准一级和准二级吸附动力学模型分析吸附过程并计算吸附速率。准一级和准二级吸附动力学模型如式 (3) 和式 (4) 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t; \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t。 \quad (4)$$

式 (3) 和式 (4) 中: q_t 表示 t 时刻吸附量 (mg·g⁻¹); t 表示反应时间 (min); q_e 表示平衡吸附量 (mg·g⁻¹); k_1 和 k_2 分别表示准一级和准二级动力学方程反应速率常数, 单位分别为 min⁻¹ 和 g·mg⁻¹·min⁻¹。吸附等温线实验: 分别取一系列质量浓度梯度 (250~500 mg·L⁻¹) 的 Cr(VI) 溶液 50 mL, 加入 SBA-15-G₃-SH 吸附剂 100 mg, 吸附时间为 1 800 min。采用 Langmuir 和 Freundlich 方程分别对吸附等温线进行拟合。Langmuir 和 Freundlich 方程分别见式 (5) 和式 (6) 所示。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m}; \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e。 \quad (6)$$

式 (5) 和式 (6) 中: c_e 表示吸附平衡时 Cr(VI) 的质量浓度 (mg·L⁻¹); q_m 表示 Langmuir 最大吸附量 (mg·g⁻¹); K_L 为 Langmuir 吸附常数 (L·mg⁻¹); K_F 为 Freundlich 吸附常数, n 是与温度、体系有关的常数。

吸附热力学: 为了研究温度对 SBA-15-G₃-SH 上吸附 Cr(VI) 的影响, 通过式 (7) 和式 (8) 计算不同温度下的焓变 (ΔH^θ)、熵变 (ΔS^θ) 和吉布斯自由能变 (ΔG^θ) 值。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_L; \quad (7)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT}。 \quad (8)$$

式 (7) 和式 (8) 中: R 表示热力学常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 表示热力学温度 (K); $\Delta S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 和 $\Delta H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别从 $\ln K_L$ 的截距和斜率计算得到; $\Delta G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 根据式 (7) 计算得到。

1.5 性能表征

场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和能量色散 X-射线光谱 (EDS) 表征: 采用德国 Carl Zeiss 公司生产的 GeminiSEM 300 型场发射扫描电子显微镜进行。样品经喷金处理。红外表征: 取 1~2 mg 样品在玛瑙研钵中研磨成细粉末与干燥的溴化钾混合均匀, 装入模具内, 在压片机上压制成片测试。采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪对催化剂样品进行表征, 扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描 100 次。粉末 X 射线衍射仪分析: 实验在 XRD-6000 型粉末 X 射线衍射仪上进行, 扫描电压为 40.0 kV, 扫描电流为 30.0 mA, 铜靶, 2θ 为 $10^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。BET 表征: 采用美国康塔仪器公司生产的 Novae 孔径测试仪测定催化剂的比表面积、孔径分布等, 以氩气 (Ar) 为工作气体, 高纯氮 (He) 为吸附气体。催化剂质量为 0.1~0.2 g, 从室温以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 脱气 180 min, 在液氮 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) 温度下进行比表面积及孔结构等测试。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 FESEM 和 EDS 表征 图 1A 清晰的显示了 SBA-15 的结构和形貌。与图 1A 相比, 经接枝改性后的样品 (图 1B) 中可以观察到在 SBA-15- G_3 -SH 表面有一些小的颗粒物。从图 2 可看出: 硫和氮元素是均匀分布在 SBA-15- G_3 -SH 上。可推断, 接枝改性基团不仅接枝在 SBA-15 的表面, 同时也接枝在孔道内部。SBA-15 样品中主要含有碳 (C)、氧 (O)、硅 (Si) 等元素, 其摩尔分数分别为 9.35%、64.50% 和 26.15%; 而 SBA-15- G_3 -SH 吸附剂中的主要元素为碳、氮、氧、硅、硫 (S) 等, 其摩尔分数分别为 38.62%、9.21%、35.04%、15.10% 和 2.03%。结果表明: 在 SBA-15 上成功地嫁接上了 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{SH}$ 基团。

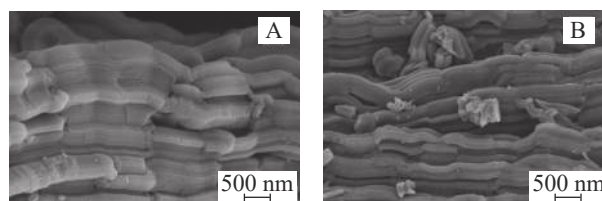


图 1 SBA-15 (A) 和 SBA-15- G_3 -SH (B) 样品的 FESEM 图

Figure 1 FESEM images of SBA-15 (A) and SBA-15- G_3 -SH (B)

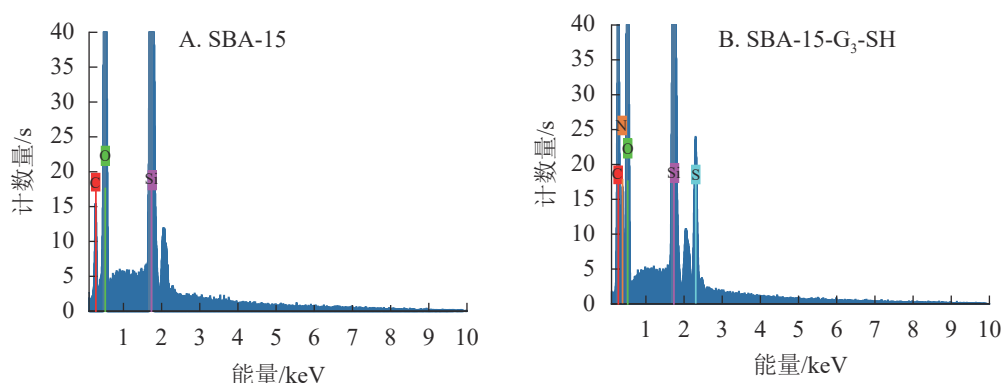


图 2 SBA-15(A) 和 SBA-15- G_3 -SH(B) 的 EDS 图

Figure 2 EDS spectra of SBA-15(A) and SBA-15- G_3 -SH(B)

2.1.2 BET 表征 对改性前 SBA-15 和改性后的 SBA-15- G_3 -SH 进行了 BET 分析。SBA-15 的比表面积为 $668.04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 6.75 nm, 孔容为 $1.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; SBA-15- G_3 -SH 的比表面积降低为 $109.29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 3.82 nm, 孔容为 $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在介孔材料 SBA-15 上嫁接 PAMAM 树状大分子官能化和巯基基团导致比表面积、孔容和孔径减小, 在接枝过程中, 多孔材料的结构性能降低^[13-14]。在图 3 可以看出: 样品呈现典型的 Langmuir IV 型吸附/脱附等温曲线, 同时还出现 H_1 型迟滞环 (图 3), 并且具有明显的毛细孔凝聚, 说明该样品为典型的二维六方结构, 并且该方法制备出的吸附剂的介孔结构均很发达。改性前后吸附剂均存在滞后环, 说明

改性后吸附剂的孔道结构完好^[15]。

2.1.3 FTIR 分析 从图4可以看出：在 804 cm^{-1} 处强的吸收峰归属于 Si—O—Si 的 SiO_4 对称伸缩振动吸收峰， $1\ 087\text{ cm}^{-1}$ 则归属于 Si—O—Si 反对称振动吸收峰； 966 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Si—OH 的弯曲振动吸收峰；在 465 cm^{-1} 处的峰是 Si—O—Si 键振动吸收峰；在 $3\ 082\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由于不对称的—NH₂ 伸缩振动所致；在 $2\ 923\sim 2\ 958\text{ cm}^{-1}$ 处，可观察到 SBA-15-G₃-SH 树状大分子中—CH 伸缩振动^[16-17]；图4A与图4B相比，SBA-15-G₃-SH 可以明显看到嫁接了巯基后在 $2\ 500\sim 2\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处有较大的峰值，对应的是 CH₂—SH 的伸缩振动峰。由此可见，氨基和巯基官能团成功嫁接到 SBA-15 介孔材料上。

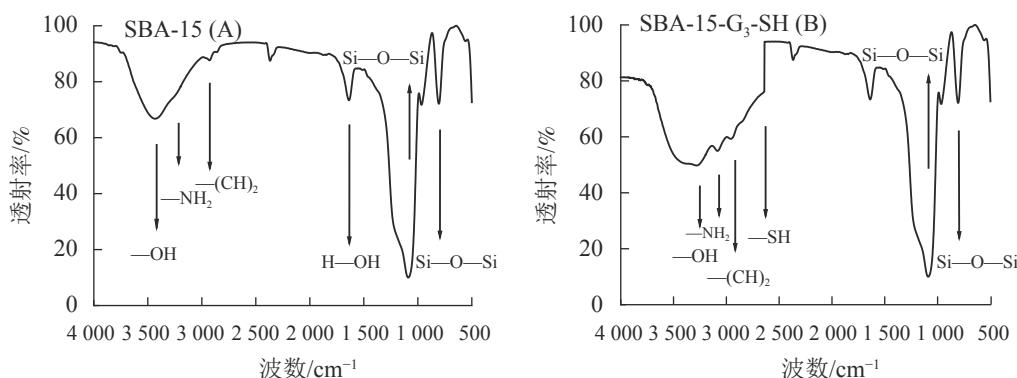


图4 SBA-15 (A) 和 SBA-15-G₃-SH (B) 的红外光谱图

Figure 4 Infrared spectra of SBA-15 (A) and SBA-15-G₃-SH (B)

2.1.4 XRD 分析 从图5可以看出：改性后的 SBA-15-G₃-SH 衍射峰的强度有一定程度的减弱，但2个样品的衍射峰位置基本一致，说明 SBA-15 经过改性后与之前有相似的晶体结构，并且六方晶系的(100)、(110)和(200)晶面特征衍射峰强度均出现较大程度的减弱，这可能是由于接枝有机官能团之后，虽然介孔材料的孔道结构特征没出现明显的变化，孔道组成成分变得更加丰富，从而导致其有序性下降^[18]。分析发现：SBA-15-G₃-SH 的衍射峰强度明显比 SBA-15 要低。有研究表明：氨改性和树状大分子嫁接巯基不影响 SBA-15 的结构阻隔性^[19]，且经过改性后表面成功接上了游离氨基和巯基。

2.1.5 Zeta 电位分析 由图6可知：在酸性条件下，SBA-15-G₃-SH 表面大量的伯胺和次氨基团与氢离子(H⁺)相互作用，易形成阳离子基；在 pH 较高时 SBA-15-G₃-SH 的电荷较低。这是因为巯基基团在嫁接过程中失去了部分氨基，导致降低较明显。SBA-15-G₃-SH 吸附剂的 Zeta 电位随 pH 增加而降低。当 pH>5 时，Cr(VI) 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在；而当 pH<2 时，增加的 H⁺ 与 CrO_4^{2-} 相结合，Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 的形式存在，影响了 SBA-15-G₃-SH 还原；当 pH 为 2~5 时，Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 形式存在，可较好地与巯基发生络合反应。结合 Zeta 电位数据可以看出：将 pH 调至 2~3 可以使 Cr(VI) 被更好的吸附。

2.2 环境条件对吸附性能的影响

2.2.1 不同 pH 的影响 pH 是吸附材料吸附效果的一个重要影响因素，因为其不仅会使吸附材料表面的荷电状态发生改变，甚至还会改变金属离子的存在状态^[20]。从图7可看出：当 Cr(VI) 溶液的 pH<2.3 时，SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 吸附量随 pH 增大而增大，这是因为该 pH 下 Cr(VI) 以 HCrO_4^- 的形式存在，溶液中 H⁺ 会与 Cr(VI) 发生竞争吸附，提高溶液 pH，溶液中 H⁺ 浓度下降，Cr(VI) 与巯基有更多的接触机会，有利于 Cr(VI) 的吸附。然而，随着溶液 pH 继续增大，Cr(VI) 存在形式变为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，该离子空间结构较大，不易进入孔道，减少了与巯基的接触。SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附主要是通过表面的

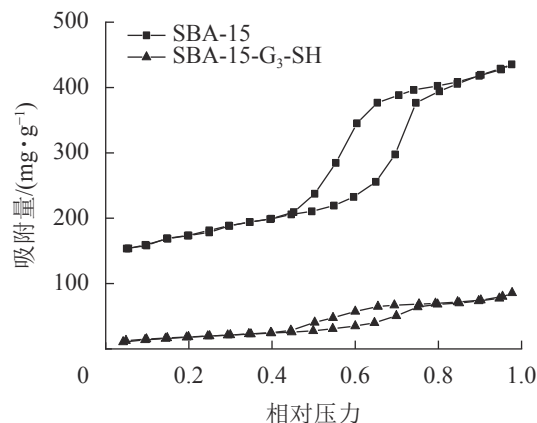


图3 SBA-15 和 SBA-15-G₃-SH 的氮气吸附/脱附等温线

Figure 3 N₂ adsorption/desorption isotherms of SBA-15 and SBA-15-G₃-SH

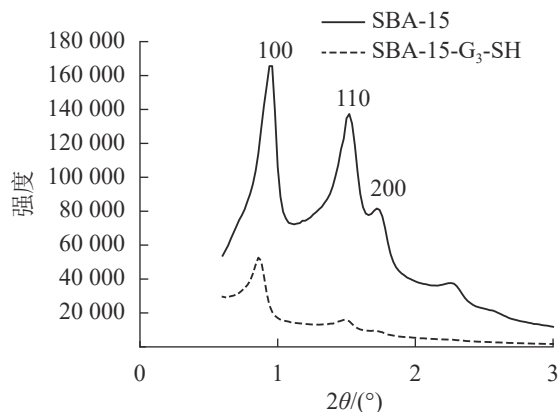


图 5 SBA-15-G₃ 和 SBA-15-G₃-SH 的 X 射线衍射谱图

Figure 5 X-ray diffraction spectra of SBA-15 and SBA-15-G₃-SH

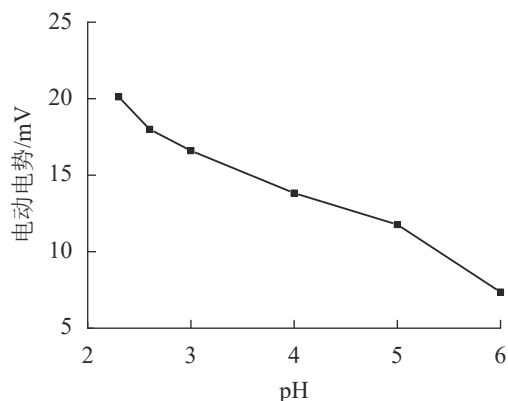
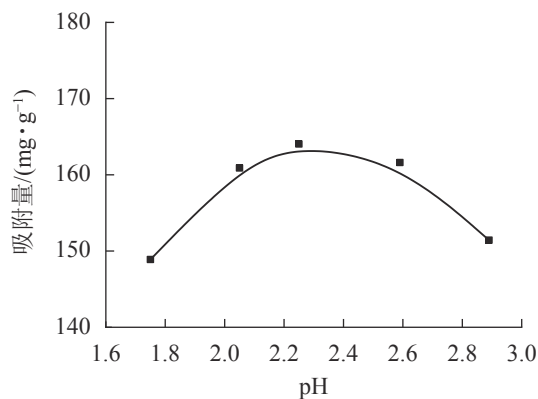


图 6 SBA-15-G₃-SH 样品在不同 pH 下的 Zeta 电位测定

Figure 6 Zeta potential measurement of SBA-15-G₃-SH at different pH values

巯基与 Cr(VI) 生成稳定的螯合物, 所以随着与巯基接触的 Cr(VI) 的减少, 吸附率也逐渐降低。因此 SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的较佳吸附 pH 为 2.3。

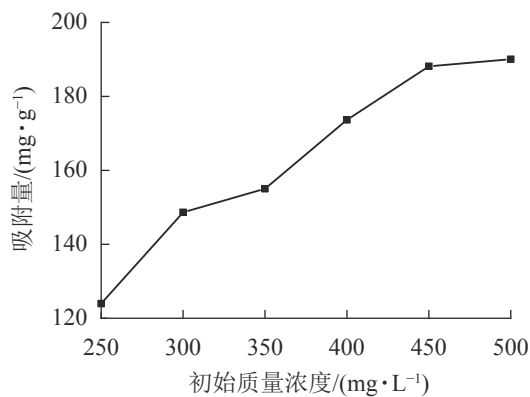
2.2.2 Cr(VI) 初始质量浓度对吸附量的影响 在 25 °C 下, Cr(VI) 溶液的 pH 为 2.3, 吸附剂 SBA-15-G₃-SH 用量为 0.1 g 条件下, 通过改变 Cr(VI) 溶液的质量浓度, 研究初始质量浓度对吸附性能的影响。由图 8 可以看出: 随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增大, 平衡吸附量呈增大趋势。这可能是由于随着 Cr(VI) 的初始质量浓度的增加, 吸附剂上的吸附官能团 (如巯基) 与 Cr(VI) 接触机会更多, 更有利于吸附的进行。当 Cr(VI) 质量浓度为 500 mg·L⁻¹ 时, 吸附量达到最大 (190.05 mg·g⁻¹)。



100 mL 质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液,
100 mg SBA-15-G₃-SH, 1 800 min, 25 °C

图 7 pH 值对 SBA-15-G₃-SH 吸附 Cr(VI) 的影响

Figure 7 Effect of pH on Cr(VI) adsorption capacity of SBA-15-G₃-SH



50 mL Cr(VI) 溶液, 100 mg SBA-15-G₃-SH,
1 800 min, 25 °C, pH 2.3

图 8 Cr(VI) 初始质量浓度对吸附的影响

Figure 8 Effect of initial concentration of Cr(VI) adsorption

2.3 吸附动力学

从图 9 可以看出: SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附可分为 2 个阶段, 开始阶段 (<60 min) 吸附速率非常快, 第 2 个阶段吸附速率逐渐变慢, 并逐渐达到吸附平衡。这是因为初始阶段吸附剂表面有大量的活性位点, Cr(VI) 易被吸附。随着吸附时间的增加, 吸附剂表面活性位点减少, 吸附变慢。

对吸附数据进行吸附动力学拟合, 拟合参数如表 1 所示。对比拟合曲线可知: SBA-15-G₃-SH 的吸附更符合准二级吸附动力学模型 ($R^2 > 0.998 0$)。

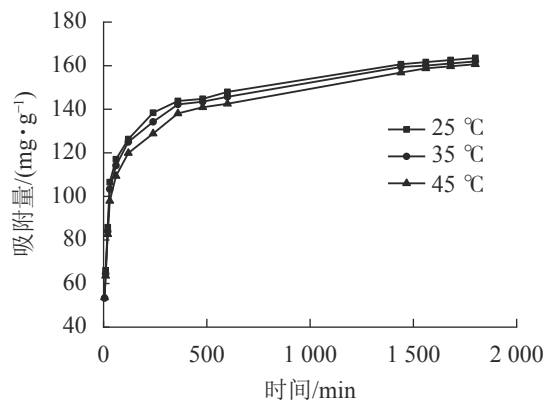
2.4 吸附等温线

从表 2 可知: 随着平衡质量浓度的增加, SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的平衡吸附量也呈现增加趋势, 并且在质量浓度较低时增加迅速, 达到一定质量浓度后增加趋势变缓, 符合典型的 Langmuir 吸附

模型规律。SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附更符合 Langmuir 吸附等温线方程 ($R^2=0.993\ 8$), 线性关系很好, 吸附过程为化学单层吸附, 因此当 Cr(VI) 质量浓度较高时, 与巯基结合的量也越多。随着 Cr(VI) 初始质量浓度增大吸附量逐渐增大, 当巯基完全与 Cr(VI) 结合后, 吸附量达到饱和。

2.5 吸附热力学

ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ 根据式 (7) 和式 (8) 计算得到 (表 3)。从表 3 可看出: 在 298、308 和 318 K 时, ΔG^θ 分别为 -12.99 、 -13.40 和 $-13.77\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 ΔG^θ 均为负值, 表明 SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 吸附在热力学上是一个自发过程, 尤其是在高温条件下。这些结果表明: 高温可能更有利于 Cr(VI) 吸附过程。此外, ΔH^θ 为 $-1.334\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附是放热反应; ΔS^θ 为 $39.10\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 表明随着吸附过程的进行, 固-液界面的自由度增大, 体系混乱度增大^[21]。



100 mL 质量浓度为 $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液,
100 mg SBA-15-G₃-SH, pH 2.3

图 9 不同温度 25、35、45 °C 条件下 Cr(VI) 吸附量与接触时间的关系

Figure 9 Effect of Cr(VI) adsorption vs contact time at various temperatures of 25, 35 and 45 °C

表 1 吸附动力学模型的拟合参数

T/K	准一级吸附			准二级吸附		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
298	93.615 9	0.000 6	0.760 8	164.745	0.000 18	0.999 2
308	95.985 8	0.000 6	0.767 2	163.399	0.000 18	0.999 2
318	100.133 1	0.000 6	0.801 5	162.075	0.000 16	0.998 9

表 2 吸附等温线模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the adsorption isotherm models					
Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
192.31	0.294	0.993 8	117.69	10.07	0.960 5

表 3 SBA-15-G₃-SH 吸附 Cr(VI) 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption onto SBA-15-G ₃ -SH					
T/K	$\Delta G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	R^2	
298	-12.99	-1.334	39.10	0.998 7	
308	-13.40				
318	-13.77				

2.6 离子强度对 SBA-15-G₃-SH 吸附性能的影响

为了进一步研究溶液中干扰离子对 SBA-15-G₃-SH 吸附 Cr(VI) 过程的影响, 并探讨吸附过程中是否存在静电相互作用, 在 Cr(VI) 溶液中加入一定量的硫酸钠来考察对 Cr(VI) 的吸附的影响。从图 10 可以看出: 随着溶液中硫酸钠浓度逐渐升高 $0\sim 0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附量明显地降低, 从 $163.92\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $122.89\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。离子强度的增加导致吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量减少, 这可能是由于吸附剂表面与溶液中离子间的静电相互作用导致的。溶液中引入的 SO_4^{2-} 可能与 Cr(VI) 相互竞争 SBA-15-G₃-SH 的活性中心, 从而一定程度上抑制了 SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附。

2.7 吸附机理

吸附动力学符合准二级动力学曲线说明: SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附能力与吸附剂上的吸附点位有关, 占据主导地位的是化学吸附而非物理吸附, 主要通过巯基、氨基与金属离子的络合和静电吸附进行。从等温线更符合 Langmuir 曲线可得出: 吸附过程为化学单层吸附, 固体表面是均匀的, 即表面上所有部位的吸附能力都相同, 被吸附在固体表面上的分子相互之间无作用力。FESEM、EDS、FTIR、XRD 的表征结果表明: SBA-15-G₃-SH 上成功地嫁接了 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{SH}$ 官能团, 并且这些基团的存在有

利于重金属 Cr(VI) 的吸附。SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 具有优异的吸附能力归因于其嫁接的巯基与重金属离子间的络合作用, 吸附的主要作用是 SBA-15-G₃-SH 表面的一SH 基团与重金属离子的表面络合作用, 导致形成稳定的化合物, 从而达到吸附并去除重金属离子的目的。离子浓度对吸附性能影响的实验表明: 吸附剂表面与溶液中 Cr(VI) 金属离子之间可能还存在一定的静电相互作用, 也有利于 Cr(VI) 的吸附。

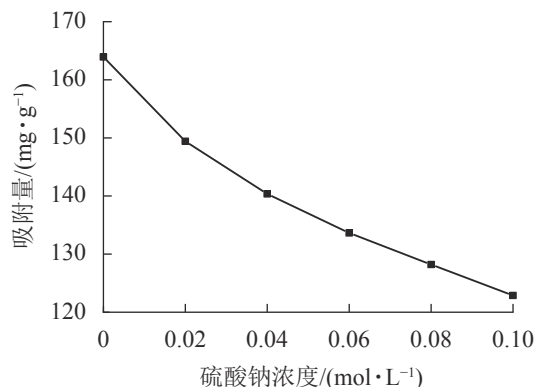
3 结论

本研究通过对介孔材料 SBA-15 的改性, 成功地合成了具有树状大分子结构和巯基基团的复合吸附剂 SBA-15-G₃-SH。结果表明: 合成的 SBA-15-G₃-SH 中—NH₂ 和—SH 官能团被成功地嫁接在

SBA-15 中, 且吸附剂对 Cr(VI) 具有较强的吸附能力, 最大吸附量达 192.31 mg·g⁻¹。吸附效果随着温度升高而降低, 吸附等温线和吸附动力学分别符合 Langmuir 方程和准二级动力学方程。热力学参数表明: SBA-15-G₃-SH 对 Cr(VI) 的吸附过程是自发的和吸热的。FESEM、EDS、FTIR、XRD 的表征结果表明: SBA-15-G₃-SH 上成功地嫁接了—NH₂ 和—SH 官能团, 并且这些基团的存在有利于吸附重金属 Cr(VI)。吸附的主要作用为 SBA-15-G₃-SH 表面的一SH 基团的表面络合作用以及金属离子的静电吸引, 形成稳定的化合物。循环重复性实验结果表明: 枝状复合吸附剂 SBA-15-G₃-SH 能重复利用且具有较好的吸附性能, 具有高效、经济、环保等优良特性, 是处理含重金属废水很有前景的一种吸附剂。

4 参考文献

- [1] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(2): 373–376.
FU Guowei. Countermeasures for water and soil heavy metal pollution in China [J]. *China Environ Sci*, 2012, **32**(2): 373–376.
- [2] 葛俊森, 梁渠. 水中重金属危害现状及处理方法[J]. *江苏化工*, 2007, **35**(5): 44–46.
GE Junsen, LIANG Qu. The status of heavy metal pollution in water and treatment [J]. *Jiangsu Chem Ind*, 2007, **35**(5): 44–46.
- [3] YAN Zheng, LI Guangtao, MU Lan, *et al.* Pyridine-functionalized mesoporous silica as an efficient adsorbent for the removal of acid dye stuffs [J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**(18): 1717–1725.
- [4] CHEN Zhengji, ZHOU Li, ZHANG Faai, *et al.* Multicarboxylic hyperbranched polyglycerol modified SBA-15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(13): 5291–5298.
- [5] CHOI Y S, CHO T S, KIM J, *et al.* Amine terminated G-6 PAMAM dendrimer and its interaction with DNA probed by Hoechst 33258 [J]. *Biophys Chem*, 2006, **121**(2): 142–149.
- [6] DIALLO M S, CHRISTIE S, SWAMINATHAN P, *et al.* Dendrimer enhanced ultrafiltration (1) recovery of Cu (II) from aqueous solutions using PAMAM dendrimers with ethylene diamine core and terminal NH₂ groups [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(5): 1366–1377.
- [7] XU Yinhui, ZHAO Dongye. Removal of copper from contaminated soil by use of poly (amidoamine) dendrimers [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(7): 2369–2375.
- [8] ŞENEL M, ÇEVİK E. A novel amperometric hydrogen peroxide biosensor based on pyrrole PAMAM dendrimer modified gold electrode [J]. *Curr Appl Phys*, 2012, **12**(4): 1158–1165.
- [9] DEMIR M, ŞENEL M, BAYKAL A. Reversible immobilization of BSA on Cu-chelated PAMAM dendrimer modified iron oxide nanoparticles [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **314**: 697–703.
- [10] SUN Xiaomei, QU Rongjun, SUN Changmei, *et al.* Sol-gel preparation and Hg(II) adsorption properties of silica gel



100 mL 质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液,
100 mg SBA-15-G₃-SH, 25℃, pH 2.3

图 10 离子浓度对 Cr(VI) 吸附的影响

Figure 10 Effect of ionic strength on Cr(VI) adsorption onto SBA-15-G₃-SH

- supported low generation polyamidoamine dendrimers polymer adsorbents [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(8): 2878 – 2888.
- [11] BARAKAT M A, RAMADAN M H, KUHN J N, *et al.* Equilibrium and kinetics of Pb^{2+} adsorption from aqueous solution by dendrimer/titania composites [J]. *Desalination Water Treat*, 2014, **52**(31/33): 5869 – 5875.
- [12] MOLINA A, POOLE C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash [J]. *Miner Eng*, 2004, **17**(2): 167 – 173.
- [13] HARLICK P, SAYARI A. Applications of pore-expanded mesoporous silicas(3) triamine silane grafting for enhanced CO_2 adsorption [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(9): 3248 – 3255.
- [14] KIM S, IDA J, GULIANTS V, *et al.* Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO_2 [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(13): 6287 – 6293.
- [15] SADEGHI M M, RAD A S, ARDJMAND M, *et al.* Functionalization of SBA-15 by dithiooxamide towards removal of Co (II) ions from real samples: isotherm, thermodynamic and kinetic studies [J]. *Adv Powder Technol*, 2019, **30**(9): 1823 – 1834.
- [16] ADAM F, SARASWATHY B, WONG P L. Rice husk ash silica as a support material for ruthenium based heterogenous catalyst [J]. *J Phys Sci*, 2006, **17**(2): 1 – 13.
- [17] BORDOLOI A, MATHEW N T, LEFEBVRE F, *et al.* Inorganic-organic hybrid materials based on functionalized silica and carbon: a comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous silica and carbon supports [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **115**(3): 345 – 355.
- [18] 徐如人, 庞文琴, 霍启升. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
XU Ruren, PANG Wenqin, HUO Qisheng. *Chemistry of Molecular sieves and Porous Materials*[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [19] GE Shaobing, GENG Wangchang, HE Xiaowei, *et al.* Effect of framework structure, pore size and surface modification on the adsorption performance of methylene blue and Cu^{2+} in mesoporous silica [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2018, **539**: 154 – 162.
- [20] 王兴慧, 朱桂茹, 高从堦. 短孔道介孔二氧化硅 SBA-15 对铀的吸附性能[J]. *化工学报*, 2013, **64**(7): 2480 – 2487.
WANG Xinghui, ZHU Guiru, GAO Congjie. Adsorption properties of short channel mesoporous silica SBA-15 to uranium [J]. *CIESC J*, 2013, **64**(7): 2480 – 2487.
- [21] WANG Yixi, ZHAO Linyan, PENG Huili, *et al.* Removal of anionic dyes from aqueous solutions by cellulose-based adsorbents: equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. *J Chem Eng Data*, 2016, **61**(9): 3266 – 3276.