



硅藻土原位生长纳米氧化锰及吸附性能

郑广伟¹, 杜玉成¹, 侯瑞琴², 王利平¹, 孙广兵¹

(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 中国人民解放军总装备部工程设计研究总院, 北京 100028)

摘要: 采用低温水热法在硅藻土上原位生长花片状纳米氧化锰制成吸附剂, 采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、高分辨透射电镜、N₂ 吸附脱附等对样品进行分析、表征。结果表明, 反应时间为 8 h 时, 所得样品比表面积为 141 m²/g, 累积体积分数为 50% 时对应的颗粒粒径 d_{50} 为 35.14 μm, 对质量浓度为 10 mg/L 的 Cr(VI)、As(V) 污水的去除率分别为 100%、99.98%, 最大吸附量分别为 157.6、93.2 mg/g。

关键词: 硅藻土; 原位生长; 纳米氧化锰; 吸附

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2014)05-0063-05

Synthesis of Nano-sized MnO₂ on Diatomite and Highly Efficient Absorption Property

ZHENG Guangwei¹, DU Yucheng¹, HOU Ruiqin²,
WANG Liping¹, SUN Guangbing¹

(1. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Engineering Research Institute, Chinese People's Liberation Army General Armament Department, Beijing 100028, China)

Abstract: The adsorbents of flowerlike nano-sized MnO₂ in-situ grown on diatomite were prepared using the hydrothermal method. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, HRTEM, and N₂ adsorption-desorption methods. The results indicate that the sample obtained after hydrothermal treatment for 8 h shows the surface area of 141 m²/g and the particle diameter corresponding to accumulate volume fraction of 50% (d_{50}) is 35.14 μm. The Cr(VI) and As(V) removal efficiencies are 100% and 99.98% with the aqueous solution mass concentration of 10 mg/L. The maximum capacities for Cr(VI) and As(V) adsorption are respectively 157.6 and 93.2 mg/g.

Key words: diatomite; in-situ growth; flowerlike nano-sized MnO₂; adsorption

收稿日期: 2013-11-01, 修回日期: 2013-11-22。

基金项目: 吉林省产业技术创新战略联盟项目, 编号: 20130305015GX; 北京市自然科学基金项目, 编号: 2142008。

第一作者简介: 郑广伟(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能材料制备及重金属离子吸附性能。E-mail: zhengguangwei111@126.com。
通信作者简介: 杜玉成(1963—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向为无机功能材料、非金属矿物功能材料制备与应用。电话: 010-67396129, 13552567929, E-mail: ychengdu@bjut.edu.cn。

在被列为国家重点治理的重金属污染物中, 含铬、砷污水最难达标治理。目前为止, 处理铬、砷废水的方法有膜分离法、絮凝沉降法、氧化法、吸附法等^[1-2]。吸附法具有高效、低成本、简单方便等优点, 可以深度净化低浓度含铬、砷金属离子废水^[3], 被公认为是最有效处理含铬、砷等重金属离子污水的途径之一。吸附法在应用过程中受限于吸附材料的吸附效能(吸附容量、吸附速度)。已有的重金属离子吸附剂应用研究表明, 具有丰富表面官能团及大比表面积的多孔材料是优异的铬、砷等重金属离子吸附剂^[4]。相对于传统的吸附剂, 纳米结构材料具有丰富的表面活性官能团和较大的比表面积, 用于铬、砷酸根阴离子吸附更高效^[5]。纳米结构吸附剂存在颗粒团聚(影响吸附效能)和吸附剂难于后续处理(固、液分离困难)等问题。纳米结构金属氧化物与大尺度基体材料进行复合, 是纳米结构吸附剂应用于实际污水处理的关键^[6-10]。在硅藻土藻盘及边缘部位分布着大量天然有序的微孔结构, 使硅藻土对重金属离子具有天然优异的吸附性能, 因此, 硅藻土是处理含砷、铬等重金属离子废水的优良吸附材料之一, 在某些含金属离子废水的处理中已有研究^[11]。水解后的硅藻土表面呈负电性, 不利于对铬、砷等在水溶液中以酸根阴离子存在的金属离子的吸附, 因此, 对硅藻土表面进行电荷修饰非常关键^[12]。目前, 对硅藻土表面复合改性均表现为改性剂(铁盐、锰盐、铝盐、有机物等)与硅藻土的机械性混合(无序复合), 纳米有序结构金属氧化物改性硅藻土吸附重金属离子研究未见报道。本文中采用低温水热法, 在硅藻土上原位生长花状纳米氧化锰制成吸附剂, 采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、高分辨透射电镜、N₂ 吸附脱附等对样品进行分析、表征。

1 实验

1.1 原料与仪器

主要原料包括: 硅藻土, 产自吉林省长白县及临江市; 高锰酸钾(KMnO₄)、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇), 均为分析纯; As(V)标准储备溶液, 中国科学院化学研究

所提供。

主要仪器包括 ICA6000 型电感耦合等离子体发射光谱仪、聚乙烯反应釜、磁力搅拌器。

1.2 制备方法

称取一定量硅藻土置于烧杯中,加入一定量去离子水,恒温水浴加热搅拌 30 min。准确称取一定质量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KMnO_4 加入去离子水中溶解,加入硅藻土悬浮液中,恒温搅拌、超声分散 30 min,转入反应釜中 90 ℃ 水浴反应若干小时,陈化,冷却,过滤,洗涤,60 ℃ 干燥。

1.3 吸附实验

将 100 mL 已知浓度的含 Cr(VI) 或 As(V) 的溶液置于烧杯中,调节 pH 后,加入 0.04 g 锰改性硅藻土吸附剂,水浴搅拌 20~40 min 后过滤,取滤液,测定溶液中 Cr(VI) 或 As(V) 离子的浓度。

1.4 性能表征

采用 X 射线衍射仪(D/MAX-II 型,扫描范围为 10~80°)进行物相分析;采用 Hitachi H-9000NAR 型透射电镜 (TEM)、Hitachi570 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌分析;采用 ASAP2020 型比表面积测试仪测试比表面积与孔径分布;采用 GSL-101B 型激光粒度分析仪进行粒度测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为硅藻土及反应时间为 4、6、8 h 所得样品的 X 射线衍射(XRD)谱图。由图可知,硅藻土主要以非晶态存在,晶相为石英;反应时间为 4、6、8 h 制备的样品均为正交相 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶体结构,对应的特征衍射峰与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 标准卡片 JCPDS PDF No.00-044-0141 相吻合;衍射角 2θ 为 12.922、37.522、65.108° 的衍射峰对应的晶面分别为 (110)、(211)、(002)。

2.2 形貌分析

图 2 为硅藻土及反应时间为 4、6 h 所得样品的

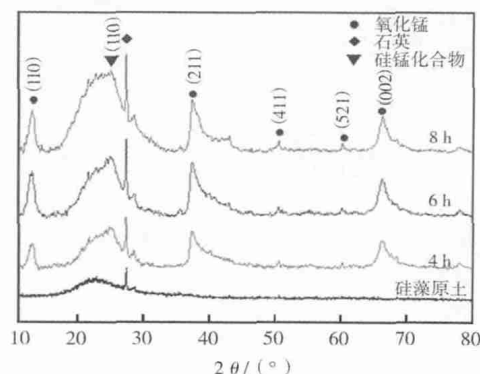


图 1 硅藻土及反应时间不同时所得样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of diatomite and MnO_2 -diatomite samples reacted for different times

扫描电镜图像。在图 2(a)中可以看到硅藻土原土圆盘中心的孔道结构。由图 2(b)、(c)可以看出,硅藻土上生长有花片状纳米氧化锰,长分别为 70、100 nm,直径分别为 11、12 nm,且花片尺度呈生长态势。图 3 为反应时间为 8 h 所得样品的扫描电镜与透射电镜图像。由图 3(a)、(b)可知,反应 8 h 所得样品仍为花片状结构氧化锰,长为 120 nm,直径为 12.7 nm,且花片长度存在定向生长的趋势。在图 3(c)、(d)中可以看到单个氧化锰花片形貌和间距不等的衍射条纹,氧化锰花片长为 100~150 nm,宽为 10~15 nm,衍射晶面间距为 0.689 nm,与标准 JCPDS PDF No.00-044-0141 的 (110) 晶面间距相符合,选区电子衍射 (SAED) 图案呈电子衍射环状,表明花片氧化锰为多晶结构。

2.3 N_2 吸附脱附分析

图 4 所示为水浴反应时间为 8 h 所得样品的 N_2 吸附-脱附曲线与孔径分布。由图 4(a)可知,水浴反应 8 h 样品的吸附等温线为 IV 型,存在 H_4 型迟滞环,这是由样品中狭缝状孔道结构所致,孔径为 4.8 nm,分布比较均匀(如图 4(b))。硅藻土为不均匀孔径的多孔材料^[12],经表面沉积生长氧化锰后,硅藻土中大孔相对减少,所得样品的比表面积为 141 m^2/g 。

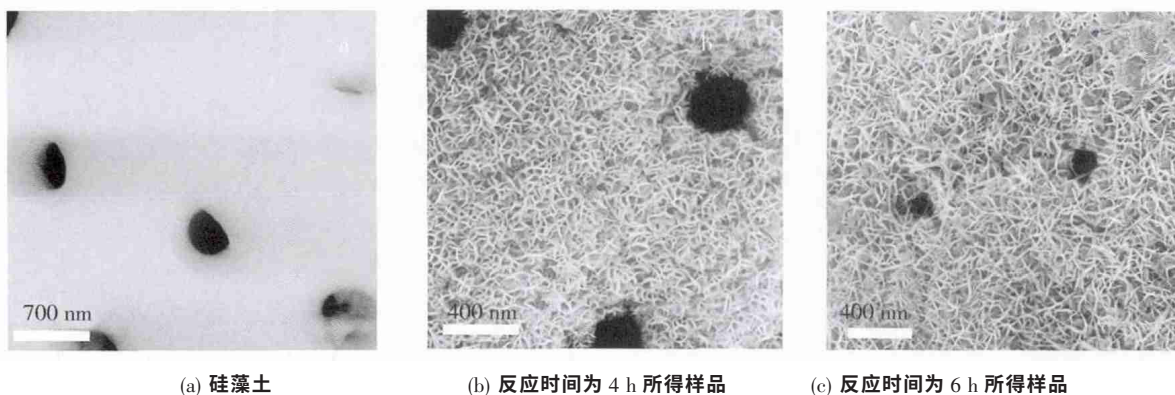


图 2 硅藻土及反应时间不同时所得样品的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of diatomite and MnO_2 -diatomite samples reacted for different times

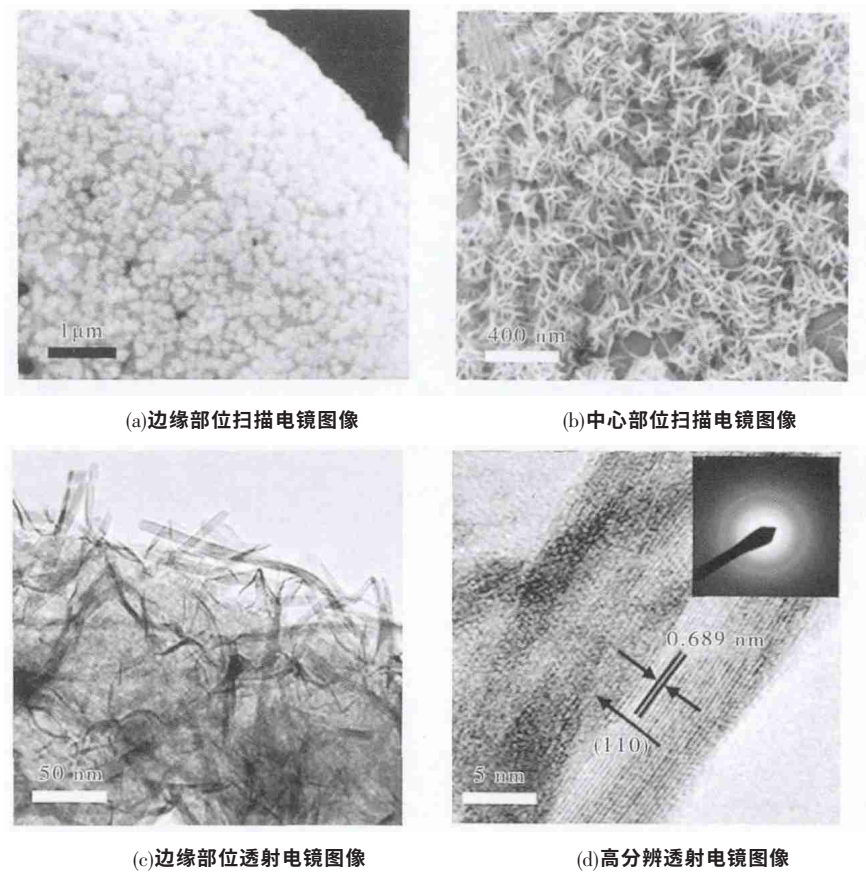


图 3 反应时间为 8 h 所得样品的扫描电镜与透射电镜图像
Fig. 3 SEM and TEM images of MnO₂-diatomite sample reacted for 8 h

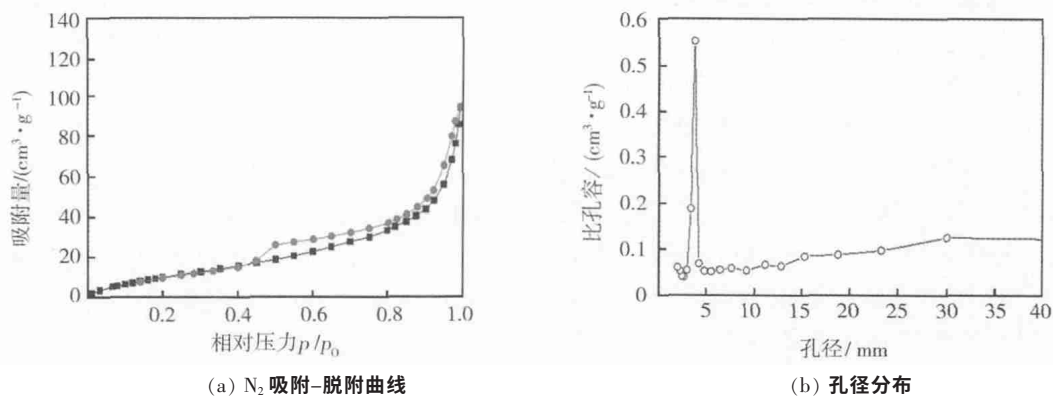
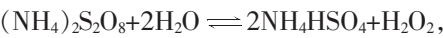


图 4 反应时间为 8 h 所得样品的 N₂ 吸附-脱附曲线与孔径分布
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption curve and pore size distribution of sample reacted for 8 h

2.4 硅藻盘中花状纳米氧化锰生长机理

由硅藻土的 XRD 谱图可知, 硅藻土主要成分为非晶态 SiO₂, 由硅氧四面体相互桥连成网状结构, 其中存在硅原子数不确定导致的配位、氧桥缺陷, 因此, Si—OH 易由 Si—O—“悬空键”结合 H 形成, 在水中解离为 Si—O⁻与 H⁺, 使硅藻土表面呈负电性^[13]。
KMnO₄、(NH₄)₂S₂O₈ 在硅藻土悬浮水溶液中存在以下过硫酸铵的水解反应和高锰酸钾(KMnO₄)水解与被还原反应:



$2KMnO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons 2KOH + 2MnO_2 + 2O_2 \uparrow$ 。
带负电荷的硅藻土表面与水解后带正电荷的 Mn⁷⁺或 Mn⁴⁺发生电中和反应, Mn 羟基氧化物在硅藻土表面沉积, 开始结晶并长大。由能量最低原理及晶体生长理论, 晶体表面能较小的晶面在平衡状态下将优先生长。反应初期出现的正交相 α-MnO₂ 晶胞参数 a、b、c 分别为 9.372 0、2.850 8、4.470 6 nm, a 轴远大于 b、c 轴, 且 b 轴大于 c 轴, 最终沿垂直于晶带轴 [110] 方向生长成具有一定弯曲度的花片状纳米 α-MnO₂ 颗粒。

· 粉体加工与处理 ·

2.5 粒度分析

表 1 所示为低温水热条件下,反应时间为 4、6、8 h 所得样品的粒度组成。研究^[14]表明,硅藻土原土的粒径为 6~50 μm ,主要集中在 19~50 μm 。在不同的反应时间条件下,各样品的 d_{50} (累积体积分数为 50%时对应的颗粒粒径,以下 d_{10} 、 d_{25} 、 d_{75} 、 d_{90} 意义相同)分别为 33.31、34.67、35.14 μm ,呈现粒径增大的趋势。原因是随着反应时间的延长,氧化锰晶体定向生长逐渐长大,在硅藻土表面沉积的厚度逐渐增大,表现为合成出的粉体粒径逐渐增大;但是由 SEM 计算得出纳米氧化锰颗粒的平均长度为 100~200 nm,表现为随着时间的延长,硅藻土粒径增大的范围较小。

表 1 不同反应时间为所得样品的粒度分布

Tab. 1 Particle size distribution of samples reacted for different times

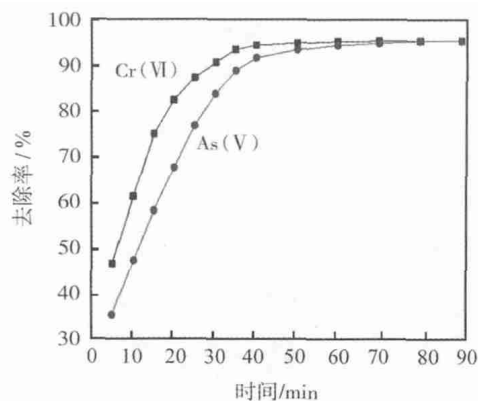
反应时间/h	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{25}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{75}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
4	8.67	14.32	33.31	42.26	55.30
6	9.36	14.85	34.67	41.69	56.12
8	9.83	15.11	35.14	43.32	55.86

2.6 吸附 Cr(VI)、As(V) 性能评价

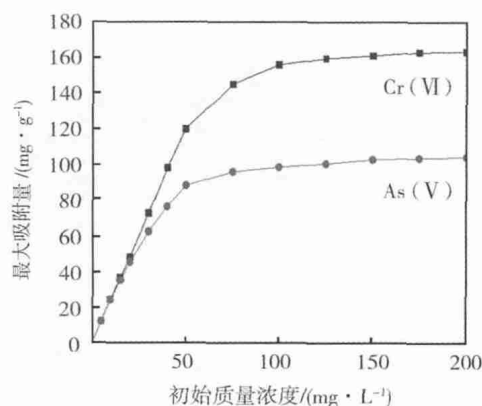
反应 8 h 所得样品在 25 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 3.5, Cr(VI)、As(V)溶液体积为 100 mL,质量浓度为 20 mg/L,吸附剂质量为 40 mg 的条件下,吸附时间对 Cr(VI)、As(V)去除率的影响如图 5(a)所示。在吸附时间为 30 min,其他条件不变的情况下,Cr(VI)、As(V)初始浓度对样品吸附 Cr(VI)、As(V)最大容量的影响如图 5(b)所示。由图 5(a)可知,样品在初始阶段对 Cr(VI)、As(V)的吸附速率很大,去除率增长明显。随后,样品对 Cr(VI)、As(V)的吸附速率减小,大于 40 min 后,吸附速率几乎不变。原因是反应初期主要发生重金属离子与 Mn 修饰硅藻土外表面的扩散反应,反应速率较大。随着时间的延长,样品表面金属酸根阴离子逐渐增加,吸附剂表面对溶液中 Cr(VI)、As(V)酸根阴离子的斥力增大,阻碍游离 2 种酸根阴离子向微孔内部进一步扩散,反应速率减小。由图 5(b)可知,单位质量样品的吸附量随着 Cr(VI)、As(V)初始浓度的增大而快速增大,Cr(VI)、As(V)质量浓度分别为 75、50 mg/L 时,样品吸附量增加缓慢,吸附趋于饱和,曲线变化较平缓。样品对 Cr(VI)的最大吸附量为 157.6 mg/g,对 As(V)的最大吸附量为 93.2 mg/g。

3 结论

1)以高锰酸钾为锰源,过硫酸铵为间接还原剂,采用低温水热法,在硅藻土上原位生长花状纳米氧化锰粒子。



(a) 吸附速度



(b) 吸附等温曲线

图 5 反应时间为 8 h 所得样品对 Cr(VI)、As(V) 的吸附速度与吸附等温曲线

Fig. 5 Adsorption rate and adsorption isotherm of Cr(VI) and As(V) using sample reacted for 8 h

2)反应时间影响硅藻盘上花片状纳米氧化锰的形貌与尺度,反应时间为 8 h 时,花片长为 120 nm,直径为 12.7 nm,样品比表面积为 141 m^2/g , d_{50} 为 35.14 μm 。

3)样品具有优异的吸附、去除 Cr(VI)和 As(V)能力,对质量浓度为 10 mg/L 的 Cr(VI)、As(V)污水的去除率分别为 100%、99.98%。

参考文献(Reference):

- [1] 张伟. 含砷废水处理新进展[J]. 环境科学导刊, 2012, 31(1): 45-48.
- [2] 汪德进, 何小勇. 含铬废水处理的研究进展[J]. 安徽化工, 2007, 33(1): 12-15.
- [3] 杜玉成, 王利平, 郑广伟, 等. 硅藻土基 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线沉积制备及吸附 Cr(VI)性能研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(5): 71-75.
- [4] 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): 84-89.
- [5] CHANG Y C, JIN Q, WEN S Y, et al. Low-cost synthesis of flowerlike $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures for heavy metal ion removal: adsorption property and mechanism[J]. Langmuir, 2012, 28: 4573-4579.
- [6] SAUCEDO V, MARTINEZ A L, MARTINEZ B G, et al. Removal of hexavalent chromium from water by polyurethane-keratin hybrid membranes[J]. Water Air Soil Pollut, 2011, 218: 557-571.

(下转第 80 页)

体的中位粒径 d_{50} 约为 96 μm 。

3 结论

1) 双圆盘粉碎机对过氯乙烯树脂进行湿法粉碎的工艺参数对过氯乙烯树脂产品的粒度影响较大, 随着磨刀转速和物料浓度的增大、磨刀间距的减小、粉碎次数的增多, 过氯乙烯树脂产品的粒度逐渐变小。

2) 最佳工艺参数为物料流中过氯乙烯树脂的质量分数为 20%, 转速为 2 000 r/min, 磨刀间距为 0.5 mm, 循环粉碎 4 次, 粉碎产品中位粒径约为 96 μm , 能满足涂料对过氯乙烯树脂粒度的要求。

3) 双圆盘粉碎机采用湿法对过氯乙烯树脂进行超细粉碎, 防止了粉碎过程发热, 保障了粉碎工艺稳定

可控, 可大批量连续生产超细产品。

参考文献(References):

- [1] 李翠英, 马兴. 新型过氯乙烯树脂[J]. 中国涂料, 2004 (1): 36-37.
- [2] 张勇. 过氯乙烯树脂防火涂料的应用研究[J]. 广东化工, 2010, 37(8): 25-26.
- [3] LIU Jiazhen, SU Yanlei, PENG Jingming, et al. Preparation and performance of antifouling PVC-CPVC blend ultrafiltration membranes [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51 (24): 8308-8314.
- [4] 吴旋. GB/T 25259《过氯乙烯树脂涂料》国家标准与原行业标准的主要差异[J]. 上海涂料, 2013, 51 (3): 55-57.
- [5] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB/T 25259—2010 过氯乙烯树脂涂料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [6] 邓国栋, 刘宏英, 靳玉强. 消化纤维素细断新工艺技术研究[J]. 爆破器材, 2011, 40 (1): 12-14.
- [7] FU Fenglian, WANG Qi. Removal of heavy metal irons from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92: 407-418.
- [8] LI C J, LI Y J, WANG J N, et al. PA6@Fe₃O₄ nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)-removal performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 294-301.
- [9] CUI L L, MENG Q Q, ZHENG J Y, et al. Adsorption of Cr(VI) on 1,2-ethylenediamine-aminated macroporous polystyrene particles[J]. Vacuum, 2013, 89: 1-6.
- [10] ZHENG Y A, WANG W B, HUANG D J, et al. Kapok fiber oriented-polyaniline nanofibers for efficient Cr(VI) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 154-161.
- [11] CALISKAN N, KUI A R, ALKAN S, et al. Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 27-36.
- [12] DU Y C, YAN J, MENG Q, et al. Fabrication and excellent conductive performance of antimony-doped tin oxide-coated diatomite with porous structure[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133: 907-912.
- [13] 杜玉成, 颜晶, 孟琪, 等. Sb-SnO₂ 包覆硅藻土多孔导电材料制备及表征[J]. 无机材料学报, 2011, 26 (10): 1031-1036.
- [14] 杜玉成, 颜晶, 孟琪, 等. 导电硅藻土粉体制备及性能研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17 (4): 41-60.
- [10] 陈海焱, 胥海伦. 用电厂过热蒸汽制备微细粉煤灰的实验研究[J]. 现代电力, 2003, 20 (5): 6-9.
- [11] 陈海焱, 李显寅, 张家达. 应用过热蒸汽干法制备超细粉的研究[J]. 四川冶金, 1997 (3): 23-55.
- [12] 陈海焱, 胥海伦. 利用窑炉余热制备超细矿物掺合料的方法: 中国, ZL200810045879.6[P]. 2011-11-30.
- [13] 李丽. 低压余热蒸汽发电的可行性探讨[J]. 中小企业管理与科技, 2010 (1): 169-170.
- [14] 王晓玲. 利用螺杆膨胀动力机回收蒸汽余热发电[J]. 广州化工, 2010, 38 (7): 199-217.
- [15] 周一工. 中国燃煤发电节能技术的发展及前景[J]. 中外能源, 2011, 16 (7): 91-95.
- [16] TANAKA T. Scale-up theory of jet mills on basis of comminution kinetics[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1972, 11 (2): 238-241.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 175—2007 通用硅酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 1-12.
- [18] 钱觉时, 郑洪伟, 宋远明, 等. 流化床燃煤固硫灰渣的特性[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (10): 1396-1400.