

电气石竹炭陶瓷复合材料的制备及对 Cr(VI)的吸附性能研究

韦仲华¹ 金城凤鹤¹ 王义安² 林 华^{2*} Pen Sytharith³ 韦冬芳¹

(1.桂林新竹大自然生物材料有限公司,桂林 541004;2.桂林理工大学环境科学与工程学院,
桂林 541004;3.Faculty of Hydrology and Water Resources Engineering,Institute of
Technology of Cambodia,Cambodia 12100)

摘 要 以电气石、竹炭粉为主要原料,黏土为辅料,经混合、成型、干燥和煅烧工艺制备了一种新型的电气石竹炭陶瓷复合材料。利用红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜和 N_2 吸附-脱附等手段对电气石竹炭陶瓷复合材料进行表征,并测试了复合材料对 Cr(VI)的吸附性能。结果表明:成功制备出了一种电气石竹炭陶瓷复合材料,且主要是由 $(Mg, Al)_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和 SiO_2 组成。制备的电气石竹炭陶瓷复合材料的粒径为 4~5mm,比表面积为 $137.69m^2/g$,平均孔径为 400~500nm,且对 Cr(VI)具有较好的吸附性能。

关键词 竹炭,电气石,陶瓷复合材料,吸附性能

中图分类号 O61

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0279-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.063

Preparation of tourmaline bamboo-charcoal ceramic composite and its adsorption property for Cr(VI)

Wei Zhonghua¹ Kaneshiro Hokaku¹ Wang Yian² Lin Hua² Pen Sytharith³ Wei Dongfang¹

(1.Guilin Xinzhu Natural Functional Material Co.,Ltd.,Guilin 541004;2.School of
Environmental Science and Engineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004;
3.Faculty of Hydrology and Water Resources Engineering,Institute of Technology of
Cambodia,Cambodia 12100)

Abstract The new tourmaline bamboo-charcoal ceramic composite was prepared by using tourmaline and bamboo-charcoal powder as the main raw materials and clay as the auxiliary material, and then mixing, forming, drying and calcining. The composite was characterized via fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption-desorption. And the adsorption properties of the composite on Cr(VI) were discussed. The results shown that the composite was successfully prepared, which was mainly composed of $(Mg, Al)_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ and SiO_2 . The particle size, specific surface area and average pore diameter of the composite were 4~5mm, $137.69m^2/g$ and 400~500nm, respectively. Moreover, the composite possessed good adsorption performance for Cr(VI).

Key words bamboo charcoal, tourmaline, ceramic composite material, adsorption rate

竹材具有分布广和产量高等特点,被认为是一种良好的可再生资源^[1-6]。竹炭是竹材经高温热解后的产物,具有独特的三维孔结构与丰富的蜂窝结构。且竹炭具有较高的活性,呈现出非常优异的吸附能力和良好的远红外性能^[7-10]。竹炭中还含有人体所需要的钙、钾、钠、镁等矿物质,因此被广泛应用

于生产与生活等领域^[10-15]。但是,随着人们生活质量的不断提高与国家环保力度的加大,对竹炭进行深加工,制备出一种多功能、环保的竹炭复合材料具有极其重要的研究意义^[16-17]。

电气石作为一种天然的宝石,主要由环状结构的硅酸盐矿物组成,化学成分复杂。电气石可以促

基金项目:广西科技计划项目(桂科 AC17195011 和桂科 AD17195023);桂林市科学研究与技术开发计划课题(20170113-14)

作者简介:韦仲华(1972-),男,本科,主要研究方向为无机材料研发。

联系人:林华,博士,副教授,主要研究方向为环保材料制备与应用。

进入人体新陈代谢,具有排毒养颜和养生理疗的天然功效^[18-19]。并含有多种对人体健康有益的微量元素,广泛应用于饮用水与空气净化等领域,受到人们的广泛重视^[20]。由于电气石和竹炭都具有独特的吸附性能和环境净化功能,本研究利用这一优点,将电气石和竹炭进行混合,从而制备出一种具有良好的机械性能、吸附性能与环境净化功能的新型陶瓷复合材料。并深入探索了电气石竹炭陶瓷复合材料的结构特征,主要应用于对 Cr(VI) 的吸附研究。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

竹炭粉、电气石、黏土,均为工业纯,桂林新竹大自然生物材料有限公司;去离子水,自制;重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、硫酸、磷酸、氢氧化钠、二苯碳酰二肼显色剂、丙酮,均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

高能行星式球磨机(MITR-XQM-2L 型),长沙米琪仪器设备有限公司;三轴真空练泥机(TC350 型),淄博市淄川区精益陶瓷机械厂;炮泥挤出机(PNJ-2 型),巩义金阳机械设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(AY-DZF-101-A0 型),江苏安盈环境设备有限公司;管式炉(OTF-1200X-60-III 型),合肥科晶材料技术有限公司;紫外分光光度计(752N 型),上海仪电分析仪器有限公司。

1.2 高性能电气石竹炭陶瓷复合材料的制备

1.2.1 电气石竹炭陶瓷复合材料的制备

首先,将一定量的竹炭粉、电气石晶体微粒和黏土经研磨处理后得到泥料。然后,将泥料置于真空练泥机中进行溶炼,随后放置 24h 进行自然陈腐。将自然陈腐后的泥料在造粒机进行造粒,得到粒状坯料。随后,将粒状坯料置于 100℃ 烘箱中干燥 8~10h。最后,将干燥后坯料置于管式炉中,在氮气氛围下升温至 800℃ 焙烧 100min,自然冷却后即可得到电气石竹炭陶瓷复合材料。

1.2.2 吸附实验

$K_2Cr_2O_7$ 作为铬源,将电气石竹炭陶瓷复合材料分散于一定浓度的 Cr(VI) 溶液中,搅拌 24h 后,对溶液进行过滤处理。然后,使用紫外分光光度计,采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB7467—87)对滤液中 Cr(VI) 离子的浓度进行检测。主要考察溶液 pH、吸附剂用量和吸附动力学等因素对 Cr(VI) 吸附性能的影响。

溶液 pH 影响:使用 0.1~0.5mol/L 的 H_2SO_4 或 NaOH 将 Cr(VI) 溶液的 pH 调节为 2~8,将 200mg 干燥过的电气石竹炭陶瓷复合材料置于 10mL 50mg/L 不同 pH 的 Cr(VI) 溶液中,吸附 24h 后进行过滤,并对溶液中 Cr(VI) 的浓度进行测试,根据式(1)计算去除率(R ,%)。

$$R = [(C_0 - C_e)V/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为 Cr(VI) 初始浓度,mg/L; C_e 为 Cr(VI) 吸附后平衡浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL。

吸附剂质量影响:分别将 30~500mg 干燥过的电气石竹炭陶瓷复合材料置于 10mL 50mg/L Cr(VI) 溶液中,吸附 24h 后进行过滤,并对溶液中 Cr(VI) 的浓度进行计算,按照式(2)计算吸附容量,按照式(1)计算去除率。

$$Q_e = [(C_0 - C_e)/m]V \quad (2)$$

式中, Q_e 为平衡时吸附剂单位质量吸附 Cr(VI) 的量,mg/g; C_0 为 Cr(VI) 的初始浓度,mg/L; C_e 为 Cr(VI) 吸附后的平衡浓度,mg/L; m 为电气石竹炭陶瓷复合材料的质量,mg; V 为溶液体积,mL。

1.3 测试与表征

采用 X 射线散射仪(XRD,X'Pert PRO 型,荷兰帕纳科公司)测定试样的晶体结构,Ka(Cu) 靶, $2\theta=5\sim80^\circ$,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$;采用低温 N_2 吸附-脱附仪(Tristar 3000 型,美国 Micromeritics 公司)测定试样的比表面积、孔径及孔径;采用红外光谱仪(FT-IR,Thermo Nexus 470FT-IR 型,美国 Nicolet 公司)测定试样的红外光谱;采用带能谱仪的场发射扫描电镜(EDS-SEM,S-4800 型,日本高新技术公司/英国牛津公司)测定试样的微观形貌与元素组成;采用紫外光谱仪(Perkin Elmer 型,铂金埃尔默企业(上海)有限公司)测定试样中 Cr(VI) 的浓度,根据国标《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—87)对 Cr(VI) 浓度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为电气石、竹炭粉和电气石竹炭陶瓷复合材料的 FT-IR 谱图。由图可见,电气石中 3450cm^{-1} 为 O—H 的伸缩振动峰,由于羟基极性较强,极易形成氢键,因此振动谱带加宽, 1035cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰, 788cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的弯曲振动峰,FT-IR 分析表明电气石

具有一定的化学结构^[21]。竹炭分别在 3430cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 处出现了 O—H 的伸缩振动峰与 C=O 的伸缩振动峰^[22]。电气石竹炭陶瓷复合材料主要是电气石组分分子振动引起的,添加竹炭后吸收峰值明显变强,且同时出现了竹炭组分分子振动峰,表明成功地将电气石与竹炭复合在一起,形成了一种新型的电气石竹炭陶瓷复合材料。

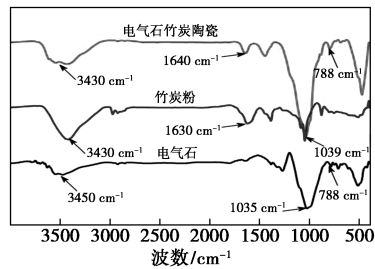


图1 电气石、竹炭粉与电气石竹炭陶瓷的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

图2为电气石、竹炭粉和电气石竹炭陶瓷复合材料的XRD谱图。由图可见,竹炭在 $2\theta=26.6^\circ$ 处出现一个较强的衍射峰(002),与碳的标准光谱(PDF#00-026-1077)一致,证明竹炭主要是由无定型的碳形成的晶体。电气石在 $2\theta=13.89^\circ$ 、 17.79° 、 20.99° 、 22.22° 、 25.64° 、 30.18° 、 34.69° 、 37.80° 、 41.58° 、 44.28° 、 47.25° 、 55.26° 和 63.93° 处出现了一系列的衍射峰,对应(101)、(021)、(211)、(220)、(012)、(122)、(051)、(232)、(431)、(152)、(342)、(063)及(173)晶面,表明电气石主要由 $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ 组成,与标准光谱(PDF#00-043-1464)一致。与电气石和竹炭粉相比,电气石竹炭陶瓷复合材料在 $2\theta=8.48^\circ$ 、 20.85° 、 26.6° 、 35.37° 、 51.38° 、 59.94° 和 68.08° 处出现了一系列的衍射峰,对应(-110)、(100)和(011)晶面,表明电气石竹炭陶瓷复合材料主要是由 $(\text{Mg}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 组成,与标准光谱(PDF#00-021-0957与PDF#01-089-893)一致。结果表明,成功地制备出电气石竹炭陶瓷复合材料,

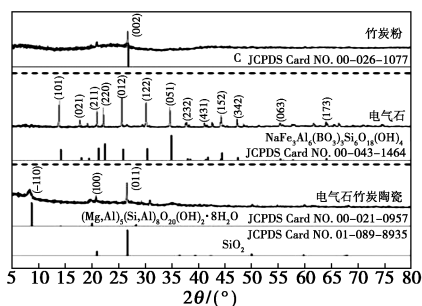


图2 电气石、竹炭粉与电气石竹炭陶瓷的 XRD 谱图

这与 FT-IR 结论一致^[23]。

2.3 N₂ 吸脱附性能分析

电气石竹炭粉陶瓷复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线见图3。由图可见,电气石竹炭陶瓷复合材料均属于 IUPAC 分类中的 IV 型, H_1 滞后环^[24]。电气石、竹炭与电气石竹炭陶瓷复合材料的比表面积分别为 $2.85\text{m}^2/\text{g}$ 、 $53.99\text{m}^2/\text{g}$ 和 $137.69\text{m}^2/\text{g}$,表明电气石与竹炭粉混合后,所制备的电气石竹炭陶瓷复合材料具有较大的比表面积,可为吸附提供较多的活性位点。

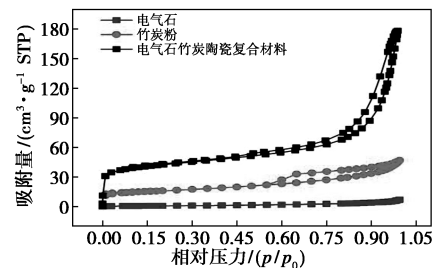


图3 电气石(a)、竹炭粉(b)与电气石竹炭陶瓷(c)的 N_2 吸附-脱附曲线图

2.4 SEM 分析

图4为电气石、竹炭粉和电气石竹炭陶瓷复合材料的SEM图。由图可见,电气石呈不规则块状结构,尺寸大约在 $10\sim 30\mu\text{m}$ 之间且表面比较粗糙,表明电气石颗粒具有较好的粘附性能,为后期复合材料的制备提供了帮助^[18]。竹炭粉也呈不规则的块状结构,尺寸大约在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之间且表面比较光滑。通过局部放大图,可以清晰地看出经碾碎后的电气石竹炭陶瓷复合材料具有很多孔洞,平均孔径约为 $400\sim 500\text{nm}$ 。

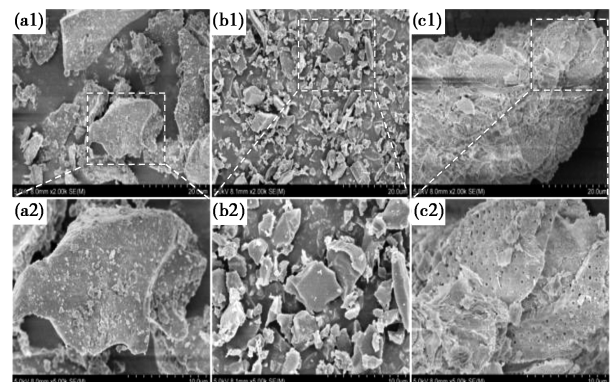


图4 电气石(a1)、竹炭粉(b1)与电气石竹炭陶瓷复合材料(c1)的 SEM 图(其中 a2、b2 和 c2 均为相应的放大图)

2.5 复合材料对 Cr(VI) 的吸附性能分析

2.5.1 溶液 pH

Cr(VI) 在水中的存在形式依赖于溶液的浓度

和 pH。pH 对电气石竹炭陶瓷复合材料吸附 Cr(VI)性能的影响见图 5。由图可见,随着 pH 的增大,电气石竹炭复合材料对 Cr(VI)的去除率逐渐下降。当溶液初始 pH 为 2 时,电气石竹炭复合材料对 Cr(VI)的去除率为 42%,这可能是在较低的 pH 下,电气石竹炭复合材料发生了质子化,加快了与 HCrO_4^- 的吸附速率^[25]。

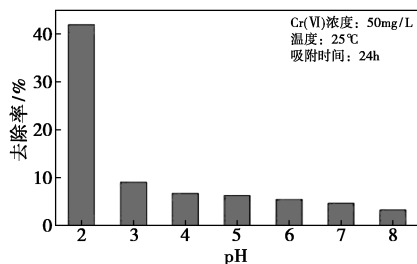


图 5 pH 对电气石竹炭陶瓷复合材料吸附 Cr(VI)性能的影响

2.5.2 吸附剂用量

吸附剂用量对电气石竹炭陶瓷复合材料吸附 Cr(VI)性能的影响见图 6。由图可见,当吸附剂电气石竹炭陶瓷复合材料用量由 30mg 增加到 500mg 时,对 Cr(VI)的去除率由 28%增至 67%。主要原因是电气石竹炭陶瓷复合材料的增加,提供了更多的吸附活性位点,从而提高了对 Cr(VI)的去除率。

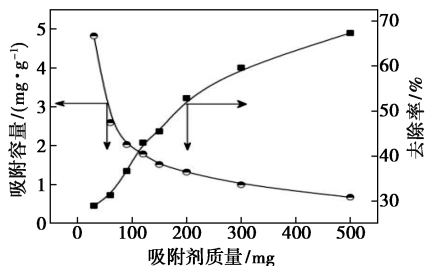


图 6 吸附剂用量对电气石竹炭陶瓷复合材料吸附 Cr(VI)性能的影响

2.6 EDS 能谱分析

图 7 为电气石、竹炭粉和电气石竹炭陶瓷复合材料对 Cr(VI)吸附前后的 EDS 谱图。由图可见,电气石主要由 Na、Fe、Al、B、O、Si 等元素组成;竹炭主要由 C 元素组成;电气石竹炭陶瓷复合材料主要由 Si、Mg、Al、O、K、Ca 等元素组成,与电气石相比出现了 K、Ca 的特征峰,且 Si 与 Mg 元素的含量明显增多,可能是电气石与黏土各组分之间进一步发生了反应,形成了新的物相,这与 XRD 结果一致。且吸附之后出现了 Cr 的特征峰,表明电气石竹炭陶瓷复合材料对 Cr(VI)具有一定的吸附作用。

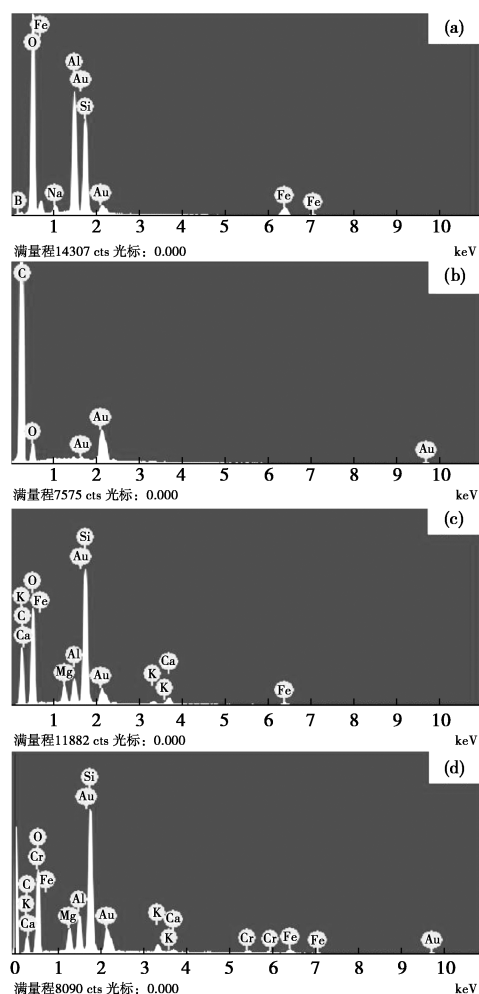


图 7 电气石(a)、竹炭粉(b)与电气石竹炭陶瓷对 Cr(VI)吸附前后(c—d,其中图 c 为吸附前,图 d 为吸附后)的 EDS 谱图

3 结论

(1)FT-IR、XRD、 N_2 吸附与 SEM 分析表明,通过电气石、竹炭与黏土混合后成功制备出一种新型的电气石竹炭陶瓷复合材料,主要是由 $(\text{Mg}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 组成,且平均粒径为 4~5mm,比表面积为 $137.69\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 400~500nm。

(2)对 Cr(VI)的吸附性能分析表明,电气石竹炭陶瓷复合材料对 Cr(VI)具有一定的吸附性能,当 pH 为 2 时对 Cr(VI)的去除率较好。

(3)EDS 分析表明,Cr(VI)已经成功吸附在电气石竹炭陶瓷复合材料表面。

参考文献

- [1] 李红玲.基于竹炭材料的绿色产品设计研究[D].成都:西南交

- 通大学, 2017.
- [2] Li Q, Li X, Lee D H, et al. Hybrid of bamboo charcoal and silica by tetraethoxysilane hydrolysis over acid catalyst reinforced styrene-butadiene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(19): 46219.
- [3] 孙海军, 冯彦房, 曹学鸿, 等. Al/Zn 改性竹炭去除水体中 PO_4^{3-} 离子及影响因素的研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(8): 40-43.
- [4] 张居里, 陈宏, 刘旭, 等. 改性竹炭脱除贝类酶解液中的重金属镉[J]. 化学通报, 2018, 81(4): 372-375.
- [5] 王子晨, 郭兴忠, 朱林, 等. 竹炭和硅溶胶为造孔剂制备多孔碳化硅陶瓷[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(6): 668-672.
- [6] 马嘉伟, 胡杨勇, 叶正钱, 等. 竹炭对红壤改良及青菜养分吸收、产量和品质的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2013, 30(5): 655-661.
- [7] Li S, Wang H, Chen C, et al. Size effect of charcoal particles on the properties of bamboo charcoal/ultra-high molecular weight polyethylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(47): 45530-45537.
- [8] Mousa M, Dong Y. Strong poly(vinyl alcohol)(PVA)/bamboo charcoal (BC) nanocomposite films with particle size effect[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 467-479.
- [9] Wu X, Li J, Ma F. Preparation and properties of hexadecanol-stearic acid/bamboo charcoal composite[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40(9): 1044-1050.
- [10] Zhang C, Xu Y, Chen W, et al. Simple and low price of mono-dispersed rice-like Fe_2O_3 supported by modified bamboo charcoal with enhanced lithium storage[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 816(12): 114-122.
- [11] 郭兴忠, 张玲洁, 杨辉, 等. 竹炭/电气石复合材料的远红外性能分析[J]. 中国陶瓷工业, 2010, 3(1): 1-4.
- [12] 武志红, 李好婕, 张聪, 等. 竹炭/SiC 复合材料结构及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 150-155.
- [13] 王中. 竹炭陶土材料制备工艺及性能分析[J]. 竹子研究汇刊, 2014, 33(4): 34-39.
- [14] 蔡晓波, 郭兴忠, 李文彦, 等. 竹炭复合陶瓷砖制备及其光催化性能[J]. 新型建筑材料, 2014, 41(S1): 49-53.
- [15] 彭虎, 王平, 匡猛, 等. 竹炭炭芯紫砂毫/微球空气净化器制备与性能研究[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(5): 64-69.
- [16] 江清镇, 潘晟, 徐强, 陈腐和真空练泥对提高泥料性能的效果对比[J]. 陶瓷研究, 1988, 3(3): 20-22.
- [17] 孙庆峰, 陈发虎, Colin C, 等. 粘土矿物在气候环境变化研究中的应用进展[J]. 矿物学报, 2011, 31(1): 146-152.
- [18] 张荔, 吴也, 肖兵, 等. 电气石组成、结构及深加工工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2009, 3(4): 30-34.
- [19] Zhou G, Liu H, Chen K, et al. The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744(36): 328-336.
- [20] 薛霜霜, 何洪波, 吴榛, 等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1): 86-93.
- [21] Wang C P, Wu J Z, Sun H W, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ ion from aqueous solutions by tourmaline as a novel adsorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(14): 8515-8523.
- [22] Zhang C, Xu Y, Chen W, et al. Simple and low price of mono-dispersed rice-like Fe_2O_3 , supported by modified bamboo charcoal with enhanced lithium storage[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 816(23): 114-122.
- [23] 张文标, 李文珠, 章卫钢, 等. 竹炭陶土复合材料的制备和结构性能表征[J]. 林业科学, 2011, 47(3): 140-145.
- [24] 高朋, 余传柏, 杜琳琳, 等. 单分散介孔 SBA-15/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11): 125-129.
- [25] Setshedi K Z, Bhaumik M, Onyango M S, et al. High-performance towards Cr(VI) removal using multi-active sites of polypyrrole-graphene oxide nanocomposites: batch and column studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262(43): 921-931.

收稿日期: 2019-03-29

修回日期: 2020-04-28

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82-816。

2020 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年