



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办  
生态环境研究中心  
科学出版社 出版

9  
2015

## 目 次

### 水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响 .....	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性 .....	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒 .....				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca <sup>2+</sup> 强化短程硝化颗粒污泥培养 .....	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化 .....	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的制备及降解染料橙 II .....		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R .....	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果 .....			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响 .....	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO <sub>2</sub> 光催化降解三氯乙酸及协同机理 .....	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化 .....		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水 .....	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬 .....			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响 .....	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析 .....				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性 .....			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响 .....	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用 .....			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化 .....	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估 .....	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO <sub>2</sub> /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解 .....				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的制备及对水中五氯苯酚的吸附 .....		孙梦圆	崔春月	吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响 .....			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性 .....			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐 .....		李同燕	李文奇	胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果 .....	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝 .....	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水水质时空分布特征及其荧光特性 .....		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠 .....	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性 .....	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果 .....		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响 .....		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理 .....		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解 .....	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行 .....				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮 .....	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水 .....				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解 .....		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子 .....	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化 .....	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附 .....			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征 .....	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液 .....	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生 .....	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果 .....	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响 .....			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响 .....			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
$H_2O_2/Fe^0$ 、 $H_2O_2/Fe^{2+}$ 、 $H_2O_2/Fe^{3+}$ 3种体系处理印染废水 .....			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变 .....				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附 .....			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响 .....			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水 .....				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水 .....	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

## 大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究 .....	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文	桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟 .....			潘武轩	宋翀芳	何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 $CO_2$ 吸附性能的影响 .....			魏建文	和凯凯	孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞 .....			郑慧敏	刘清才	王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 $Fe_2O_3$ 脱硫剂脱除 $H_2S$ 反应特性 .....	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰	张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定 .....			孙佩璇	娄永江	庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析 .....	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾	张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响 .....			韩剑宏	黄永海	卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果 .....			刘 鹏	郑 洁	宋雪瑞 王小艳(4483)

## 固体废物处置

市政污泥干化动力学研究 .....	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)	
响应曲面法优化 $CO_2$ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭 .....	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉	张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用 .....			杨 崇	朱能武	崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属 .....			蔡丽楠	殷 进	张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 $CO_2$ .....	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣	王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
$O_2/CO_2$ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性 .....			邵志伟	黄亚继	严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验 .....			杨志杰	孙俊民	张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程 .....			靳登超	李 阳	鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌 .....	谭显东	王君君	王 浪	羊依金	郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析 .....			陈 芬	李 伟	刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶 .....			黄 凡	谭显东	胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能 .....			姚 力	信 欣	郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析 .....			徐 亚	能昌信	刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸 .....			王 晋	李习伟	符 波 杨 彦 刘 和(4565)

## 土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田 .....	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟	雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构 .....				董祯琴	陆海军 李继祥(4578)

## 环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化 .....					
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华	冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能 .....			李跃武	吴平霄	李丽萍 党 志(4591)

## 环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征 .....	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法 .....			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究 .....	隋迎光	彭吉友	刘志明	任 华(4609)

# 稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性

穆浩荣 张玲玲 白淑琴\*

(内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021)

**摘要** 以利用农业废弃物稻壳制备光催化性的  $\text{SiO}_2$  为目的, 用  $\text{NaOH}$  消解稻壳得到了含有硅资源的溶液。以 CTAB 为模板, 利用稻壳消解液合成了含硅固体样品。通过红外光谱分析法和 X 射线衍射法分别表征了合成样品是介孔状  $\text{SiO}_2$ 。并通过紫外可见分光光度法研究了合成的  $\text{SiO}_2$  对染料代表的亚甲基蓝的光催化降解性, 发现亚甲基蓝溶液的吸光度随时间变小, 证明了所制备的  $\text{SiO}_2$  具有光催化性。运用单因子变量法, 得知在  $\text{SiO}_2$  投加量为 300 mg, pH 为 6 时, 对浓度为 40 mg/L 的 50 mL 亚甲基蓝溶液的光催化降解率可达 62.3%。

**关键词** 稻壳 介孔状  $\text{SiO}_2$  光催化性 降解率

**中图分类号** X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)09-4239-06

## Preparation of mesoporous silica from rice husk and its photocatalysis properties

Mu Haorong Zhang Lingling Bai Shuqin

(College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

**Abstract** In order to utilize the rice husk, which is the agricultural waste to prepare the photocatalytic  $\text{SiO}_2$ , the  $\text{NaOH}$  solution was used as digestion reagent to treat the rice husk and the solution containing silicon resources was prepared. The solid sample was synthesized from digestion rice husk solution by adding CTAB as a template. The infrared spectrum analysis and X-ray diffraction analysis indicated that the state of the synthesized sample was mesoporous  $\text{SiO}_2$ . The photocatalysis properties of  $\text{SiO}_2$  were investigated by methylene blue, which is the representative of dye by UV-Visible spectrophotometry method. Absorbance of the methylene blue solution decreased with the increase of the illumination time, proving that the prepared  $\text{SiO}_2$  sample was of photocatalysis. It was also proved by the single factor variable method found that the photocatalytic degradation rate of methylene blue was 62.3% when the concentration of methylene blue solution was 40 mg/L,  $\text{SiO}_2$  dosage was 300 mg, pH was 6.

**Key words** rice husk; mesoporous silica; photocatalysis; degradation rate

染料废水是一类较难处理的工业废水。由于芳香环染料和蒽醌染料等还原性染料废水具有色度大、成分复杂、可生化性差等特点, 给废水处理工艺设计、运行管理和处理难度等增加了许多困难<sup>[1,2]</sup>。在染料的生产以及使用过程中, 约有 10% ~ 20% 的染料被释放到自然水体中, 给生态环境和人类健康带来极大危害<sup>[3]</sup>。因此, 如何有效地降解染料废水已成为环境科学研究的热点问题。目前, 染料废水的处理方法主要有物理法(吸附法和膜分离法)和化学法(氧化法、絮凝法)两大类。化学法中的光催化氧化法是利用  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  或一定量的光催化材料(如  $\text{TiO}_2$ )作为催化氧化剂, 通过一定能量的光照射, 产生高浓度的羟基自由基来氧化废水中的染料<sup>[2]</sup>。目前国内外对光催化降解染料的研究主要集中在  $\text{TiO}_2$  或其改性材料上, 其他材料的报道相对

少, 尤其是关于  $\text{SiO}_2$  光催化性的报道更少。传统的  $\text{SiO}_2$  由于其 8.8 eV 的禁带宽度而被认为是光惰性材料, 但纳米  $\text{SiO}_2$  中存在多种具有强紫外吸收的光活性缺陷中心, 并且从紫外到可见光区域具有发光效应, 使其在光学领域具有良好的使用性能<sup>[4,5]</sup>。但关于  $\text{SiO}_2$  光催化活性的研究主要集中在  $\text{SiO}_2$  晶格内引入金属离子的材料上, 对纯  $\text{SiO}_2$  催化活性的研究极少。Yoshida 等<sup>[6]</sup>报道, 介孔状  $\text{SiO}_2$  在光照

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21066006); 内蒙古自然科学基金项目(2014MS0202); 内蒙古留学回国人员小额资助项目

**收稿日期:**2015-01-21; **修订日期:**2015-05-25

**作者简介:**穆浩荣(1989—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水资源的有效利用。E-mail: murong44211@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: bsq2000@imu.edu.cn

的条件下对丙烯的复分解反应具有催化作用。纳米  $\text{SiO}_2$  在紫外光的照射下对甲基红染料有明显的光催化降解作用<sup>[7]</sup>。又如,载钛中孔  $\text{SiO}_2$  对废水中 2,4,6-三氯苯酚的光催化降解性能高于纯的  $\text{TiO}_2$ , 表明  $\text{SiO}_2$  具有助光催化性和开发潜力<sup>[8]</sup>。因此,  $\text{SiO}_2$  的光催化性有待于进一步研究。目前, 纳米  $\text{SiO}_2$  的合成大多用 TEOS(硅酸四乙酯)的水解, 成本相对高。而被称为硅酸植物的水稻的稻壳内含 15% 左右的  $\text{SiO}_2$ , 是制备附加值高的含硅材料的廉价原料<sup>[9,10]</sup>。我国水稻产量占世界稻谷总产量的约 1/3 左右<sup>[11]</sup>。大量的稻壳堆放在路边或进行露天焚烧, 带来了一系列环境问题。如果用适当的方法对稻壳进行资源化处理, 不仅解决环境污染问题, 也解决资源循环利用问题。由于介孔状  $\text{SiO}_2$  具有比表面积大、壁厚、稳定性高、含有大量的孔道结构等优点, 在催化、药物输送及控制释放、基因转染、重金属离子及生物分子检测等方面有着广泛的应用<sup>[12,13]</sup>。因此, 本文以固体废弃物的稻壳为原料制备孔介状  $\text{SiO}_2$ , 再研究孔介状  $\text{SiO}_2$  在模拟太阳光灯照射下对染料代表亚甲基蓝的降解性, 明确介孔状  $\text{SiO}_2$  的光催化性的基础上, 探讨对亚甲基蓝催化降解的影响因素(如投药量、pH 等)及其可用性。

## 1 材料与方 法

本实验选用的是产自内蒙古通辽产的稻壳。首先用自来水冲洗稻壳, 去除其表面的灰土等杂质, 然后再用去离子水洗 3 遍, 在 105℃ 的干燥箱里烘 4 h 后, 用粉碎机粉碎成粉末状备用。

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 抽滤装置、紫外-可见分光光度计(UT-1901)、分析天平、循环水式真空泵(SHZ-D(III))、模拟太阳光灯(OSRAM ULTRA-VLTALUX 300W)、多头加热磁力搅拌器(HJ-6)、数字式酸度计(STARTER-3C)、5 mL 医用注射器、0.45  $\mu\text{m}$  滤膜、101 型电热鼓风干燥箱等。

试剂: 十六烷基三甲基溴化铵(以下简称 CTAB)、亚甲基蓝、氢氧化钠, 以上试剂均为分析纯。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 溶液的配制

(1) 5% NaOH 溶液: 称取固体 NaOH 12.5 g 溶解, 定容到 250 mL; (2) 0.05 mol/L CTAB 溶液: 称取 CTAB 固体 9.109 g 溶解, 定容到 500 mL; (3) 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液: 称取亚甲基蓝固体 0.04 g

溶解, 定容到 1 000 mL。

#### 1.2.2 稻壳的消解及二氧化硅的制备

称取 10 g 稻壳粉末倒入聚四氟乙烯烧杯中, 加入 500 mL 浓度为 5% 的 NaOH 溶液, 在 50℃ 的水浴锅上加热 8 h。待溶液冷却后, 用真空过滤装置分离滤液和滤渣。取 100 mL 滤液使其 pH 调至 6.5, 在不断搅拌的条件下加入 20 mL 浓度为 0.05 mol/L CTAB 溶液, 继续搅拌 5 h。等反应结束后用 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤得到滤渣。用超纯水洗涤滤渣 3 次, 在 800℃ 马弗炉中煅烧 4 h。

#### 1.2.3 二氧化硅的表征

为确定沉淀成分, 利用 KBr 压片法, 在红外光谱仪(BRUKER TENSOR 27, FT-IR)上对所得滤渣进行了分析。测定波数范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。同时利用粉末 X 射线衍射仪(Rigaku RINT 2100)对样品进行了分析。发射源为  $\text{CuK}\alpha$  线(40 kV, 20 mA)。

#### 1.2.4 二氧化硅对亚甲基蓝的光催化降解

分别将 50 mL 浓度为 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液置于 3 个烧杯中。其中两个烧杯中加入相同量(100 mg)的  $\text{SiO}_2$ , 第 3 个不加  $\text{SiO}_2$  作为空白溶液。测定加  $\text{SiO}_2$  前后的 pH, 在常温、避光条件下搅拌 2 h, 使亚甲基蓝在  $\text{SiO}_2$  上达到吸附平衡。用模拟太阳光灯照射其中一个加  $\text{SiO}_2$  的溶液和不加硅的溶液, 另一个加  $\text{SiO}_2$  的溶液置于暗处做对照样(见图 1)。把达到吸附平衡的时间作为光催化反应的起始时间, 每隔 1 h 分别取 3 种溶液, 用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤得到滤液, 用紫外-可见分光光度计测滤液在  $\lambda = 664 \text{ nm}$  处的吸光度。为明确介孔状  $\text{SiO}_2$  对亚甲基蓝的光催化降解性, 对加入  $\text{SiO}_2$  并光照的滤液进行了全波段扫描测定。

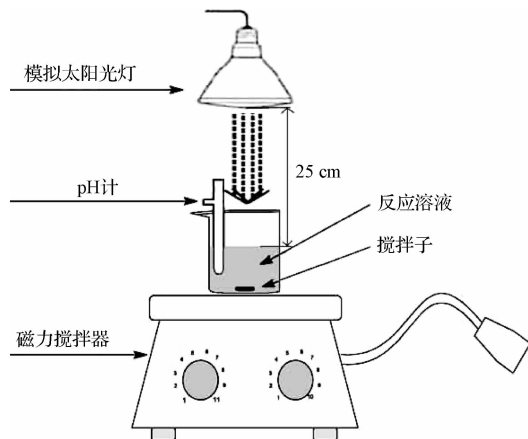


图 1 光照实验装置图

Fig. 1 Experimental device of illumination



### 1.2.5 不同因素对二氧化硅光催化降解亚甲基蓝的影响

以浓度为 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液为目标溶液,分别研究了 SiO<sub>2</sub> 投加量和溶液 pH 对 SiO<sub>2</sub> 光催化降解的影响。向溶液中分别加入不同量的(20 ~ 300 mg)SiO<sub>2</sub>,避光条件下搅拌 2 h 达到吸附平衡。在模拟太阳光灯的照射下继续搅拌溶液,利用分光光度法研究对光催化降解的影响。改变不同的 pH,用同样的方法研究不同条件对 SiO<sub>2</sub> 光催化降解亚甲基蓝的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 孔介状二氧化硅的表征

红外光谱分析方法主要提供官能团的结构信息,有明显的特征性。不同化学键的不同振动所对应的谱带数目、位置、形状和强度都不相同,是较先进的定性分析手段。为确定所制备的固体样品是否纯 SiO<sub>2</sub>,用红外吸收光谱分析法对样品进行了分析,结果如图 2(a)所示。上边的谱图是纯 SiO<sub>2</sub> 的红外吸收谱图,下边的谱图是从稻壳滤液中制备的样品的红外吸收谱图。在纯 SiO<sub>2</sub> 的谱图中,在 462、793、959 和 1 086 cm<sup>-1</sup>处出现的不同强度的几个峰分别属于 O—Si—O 的弯曲振动、伸缩振动、Si—O 键在面内的弹性振动和 O—Si—O 的不对称伸缩振动,表明样品中存在致密的 SiO<sub>2</sub> 网络结构<sup>[14,15]</sup>。而在 1 624 cm<sup>-1</sup>和 3 462 cm<sup>-1</sup>出现的峰分别属于通过氢键吸附在 SiO<sub>2</sub> 表面的水分子的变形振动和 SiO—H 的伸缩振动<sup>[16]</sup>。而合成样品的谱图形状和主要峰的位置与纯 SiO<sub>2</sub> 的谱图基本一样,说明所合成的样品是纯的 SiO<sub>2</sub>。在样品的谱图中,除了典型的 SiO<sub>2</sub> 峰之外,在 2 846、2 914、1 458 cm<sup>-1</sup>出现的 3 个峰分别属于—CH<sub>2</sub> 的对称伸缩振动、不对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰;在 1 191 cm<sup>-1</sup>出现的峰是对应长链聚合物 C—C 骨架的振动吸收峰<sup>[17]</sup>,表明以 CTAB 为模板法合成 SiO<sub>2</sub> 的过程中有极少量的 CTAB 残留在 SiO<sub>2</sub> 表面。另外,1 710 cm<sup>-1</sup>处出现的峰属于 C=O 的伸缩振动,这可能是在煅烧过程中 CTAB 中的 C—C 键被空气氧化所形成的。而图 2(b)是合成样品的 XRD 谱图。图中 2θ 角在 2 ~ 4 的范围内有一个强的吸收峰,说明所制备的样品具有介孔状结构。由以上 2 种分析结果可知,利用 CTAB 模板法从稻壳滤液中制备的固体样品是介孔状 SiO<sub>2</sub>。

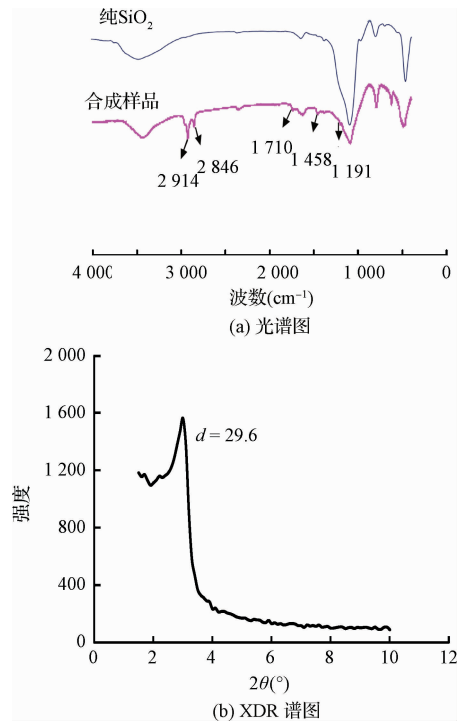


图 2 合成固体样品的红外吸收光谱图和 XRD 谱图

Fig. 2 Infrared absorption spectra and XRD spectra of solid sample

### 2.2 二氧化硅对亚甲基蓝的光催化降解

将 100 mg 从稻壳中制备的 SiO<sub>2</sub> 加入 50 mL 已知浓度的亚甲基蓝溶液中避光搅拌。通过亚甲基蓝溶液(λ:664 nm)的吸光度,判断了亚甲基蓝在 SiO<sub>2</sub> 上的吸附平衡,且确定了约有 8% 的亚甲基蓝吸附在 SiO<sub>2</sub> 表面上。用模拟太阳光灯照射已达到吸附平衡的亚甲基蓝溶液,按一定时间间隔取样,并用紫外可见分光光度计对光催化后的亚甲基蓝溶液进行了全波段(200 ~ 800 nm)扫描,结果如图 3 所示。图中所指的 0 时间是开始光照的时间。图中随着照射时间的延长,亚甲基蓝溶液在 λ = 292 nm 和 λ = 664 nm 处的特征吸光度逐渐减弱,说明合成的 SiO<sub>2</sub> 具有光催化性。但随着光照时间的延长,吸收峰的形状和位置没有发生变化,也没有新峰的产生,说明亚甲基蓝的降解是发色团(主要是巯基—HS—)破坏所致,并不是简单的漂白或脱色<sup>[18]</sup>。因为亚甲基蓝属于高度共轭分子,在光催化降解过程中电子云密度相对大的巯基被氧化,变成波长小于 180 nm 的基团,在所扫描的波长范围之内没有新的吸收峰产生。在光照 5 h 和 6 h 的吸收谱线之间没有明显的变化,说明 SiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝的光催化降解反应在 5 h 内达到平衡。通过以上实验可知, SiO<sub>2</sub> 在自然光

的照射下就具有光催化性,而且对亚甲基蓝的光催化降解率很高。

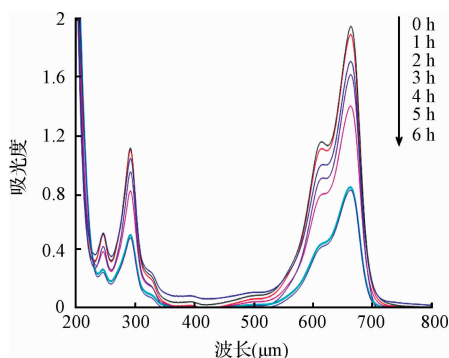


图3 不同光照时间下亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 Ultraviolet-visible absorption spectra of methylene blue under different irradiation times

为进一步研究  $\text{SiO}_2$  光催化性,分别选择了加  $\text{SiO}_2$  光照的实验组,加  $\text{SiO}_2$  无光照的对照组和未加  $\text{SiO}_2$  光照的空白组3种条件进行了对比实验。在这里,所谓亚甲基蓝溶液的初始浓度是开始光照时对应的浓度(即,达到吸附平衡时的浓度,降解率的计算以此浓度为准)。图4是  $\text{SiO}_2$  投加量为100 mg时对亚甲基蓝光催化降解的实验组、对照组和空白组的光催化降解率随时间的变化图。由图4可知,在3组中,无光照的对照组的降解率最低,5 h内最高降解率仅有1.2%,说明没有光照的  $\text{SiO}_2$  不能降解亚甲基蓝;未加  $\text{SiO}_2$  的空白组也有一定的降解率,5 h内最高降解率为6.4%,说明亚甲基蓝在自然光的照射下部分分解,但分解速度慢;而加  $\text{SiO}_2$  光照的实验组的降解率随时间逐渐变大,5 h基本达到平衡。100 mg介孔状  $\text{SiO}_2$  对50 mL浓度为40 mg/L的亚甲基蓝溶液的最高降解率为43.3%,进一步说明了所制备的介孔状  $\text{SiO}_2$  具有光催化性。

### 2.3 不同因素对二氧化硅光催化降解亚甲基蓝的影响

为探究  $\text{SiO}_2$  投加量对光催化降解亚甲基蓝的影响,在50 mL浓度为40 mg/L的亚甲基蓝溶液中分别加入20~300 mg的  $\text{SiO}_2$  进行了同样的研究。当  $\text{SiO}_2$  对亚甲基蓝的吸附达到平衡后,用模拟太阳光连续照射5 h。利用开始的吸光度和5 h的吸光度计算了降解率。图5是不同  $\text{SiO}_2$  投加量对亚甲基蓝光催化降解率的影响。从图中可知,  $\text{SiO}_2$  的光催化降解率随投加量的增加而增大,即随着固液

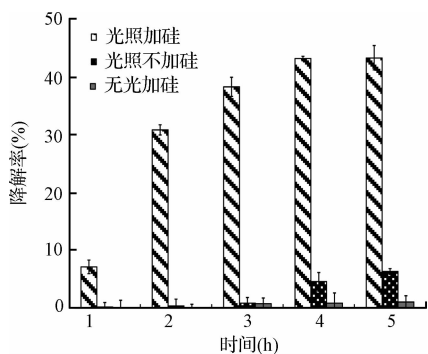


图4 实验组、对照组和空白组中亚甲基蓝的降解率随时间的变化

Fig. 4 Change of degradation rate of methylene blue with time in experimental group, control group and blank group

比的增加而增加。当  $\text{SiO}_2$  投加量为300 mg时,光催化降解率最高,可达62.3%。因此,  $\text{SiO}_2$  对亚甲基蓝的光催化降解率随固液比的增加而增加。

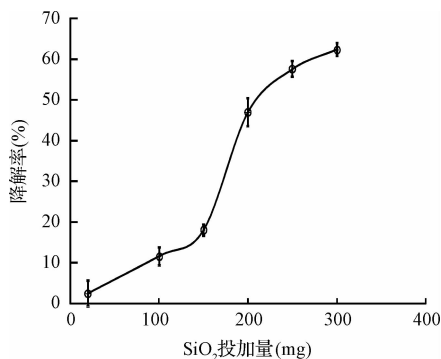


图5 不同的  $\text{SiO}_2$  投加量对亚甲基蓝光催化降解率的影响  
Fig. 5 Influence of additive amount of  $\text{SiO}_2$  on photocatalytic degradation rate of methylene blue

在投加  $\text{SiO}_2$  的量一定的情况下,通过调节亚甲基蓝溶液的pH,用同样的方法测其吸光度,研究了  $\text{SiO}_2$  光催化降解亚甲基蓝的最佳pH。图6是在不同pH条件下,投入200 mg  $\text{SiO}_2$  时对亚甲基蓝的光催化降解情况。在pH不同时,同量的  $\text{SiO}_2$  对亚甲基蓝的降解率不同。在pH 6时,降解速率最快,3 h基本达到降解平衡。而在pH 7.2时,降解速率缓慢上升,4 h赶上pH 6时的降解效果。但pH 9时,降解率最慢,4 h只有18%的降解率,说明pH越大降解效果越差。因为pH不同时,亚甲基蓝的存在状态不同,对光的吸附性不同,降解的难易程度不同。亚甲基蓝在酸性条件下主要以酮式结构存在,容易降解。而中性或碱性条件下主要以偶氮结构存在,

不容易降解<sup>[19]</sup>。另外,在酸性溶液中存在的  $H^+$  有助于羟基自由基的产生也是光催化降解率高的原因之一。因此,  $SiO_2$  降解亚甲基蓝的最佳 pH 值为 6 或小于 6。

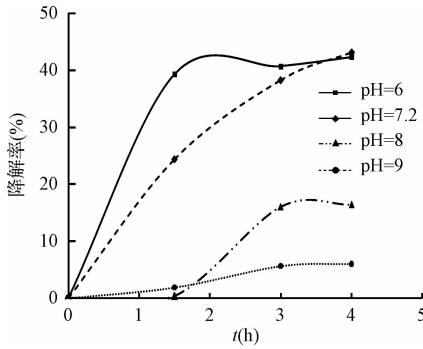


图6 不同 pH 条件下亚甲基蓝的光催化降解率  
Fig. 6 Photocatalytic degradation rate of methylene blue under different pH

水稻是我国主要的粮食作物之一,是与国计民生关系极为密切的作物。硅元素以二氧化硅的形式沉淀在水稻体内,其含量可达到水稻干重量的 15% 左右,可作为廉价的硅资源的来源<sup>[10,20]</sup>。浓碱把稻壳中的硅溶解成硅酸,可以成为制备各种含硅产品的原料。本研究通过模板法合成的介孔状  $SiO_2$  在模拟太阳光的照射下对亚甲基蓝有一定的催化降解作用,说明所合成的  $SiO_2$  在普通的太阳光的照射下具有光催化性。结合 Yoshida 和 Badr 等人的研究结果可知,纳米  $SiO_2$  对特定的反应具有一定的光催化性<sup>[6,7]</sup>。至于纳米  $SiO_2$  光催化性的机理研究是今后研究的主要方向。本研究结果说明,利用固体废弃物的稻壳制备光催化性的  $SiO_2$  可行,且在水处理领域有广泛的利用前景。

### 3 结论

通过碱消解稻壳法和 CTAB 模板法,从稻壳中成功制备了介孔状  $SiO_2$ 。所制备的介孔状  $SiO_2$  在模拟太阳光的照射下,对亚甲基蓝具有光催化降解作用。在一定的光照射时间内,对亚甲基蓝的光催化降解率随投加量的增加而增加。当投加量为 300 mg,光照时间为 5 h 时,光催化降解反应趋于平衡。不同 pH 条件下亚甲基蓝分子的结构不同,光催化降解率不同。pH 小有利于光催化降解。当  $SiO_2$  投加量为 300 mg, pH 为 6 时,对浓度为 40 mg/L 的 50 mL 亚甲基蓝溶液的光催化降解率可达 62.3%。

### 参考文献

- [1] 李家珍. 染料工业废水处理刍议. 环境工程, **1988**, 6(2): 17-22  
Li Jiazhen. The attempting discussion of the treatment of industrial dye wastewater. Environmental Engineering, **1988**, 6(2): 17-22 (in Chinese)
- [2] 李先学, 陈彰旭, 沈高扬, 等.  $TiO_2$  光催化降解染料废水的研究进展. 染料与染色, **2010**, 47(2): 42-45  
Li Xianxue, Chen Zhangxu, Shen Gaoyang, et al. Research advances of  $TiO_2$ -based photocatalytic degradation of dye wastewater. Dyestuffs and Coloration, **2010**, 47(2): 42-45 (in Chinese)
- [3] 王怡中, 陈梅雪, 胡春, 等. 光催化氧化与生物氧化组合技术对染料化合物降解研究. 环境科学学报, **2000**, 20(6): 772-775  
Wang Yizhong, Chen Meixue, Hu Chun, et al. A study of dye degradation in the combination process of photocatalytic oxidation with biochemical oxidation. Acta Scientiae Circumstantiae, **2000**, 20(6): 772-775 (in Chinese)
- [4] 徐国亮, 吕文静, 刘玉芳, 等. 外电场作用下二氧化硅分子的光激发特性研究. 物理学报, **2009**, 58(5): 3058-3063  
Xu Guoliang, Lv Wenjing, Liu Yufang, et al. Effect of external electric field on the optical excitation of silicon dioxide. Acta Physica Sinica, **2009**, 58(5): 3058-3063 (in Chinese)
- [5] Morita M., Kajiyama S., Rau D., et al. Luminescence of closed shell molecular complex centers in nanoporous sol-gel  $SiO_2$  glasses. Journal of Luminescence, **2003**, 102-103: 608-613
- [6] Yoshida H., Kimura K., Inaki Y., et al. Catalytic activity of FSM-16 for photometathesis of propene. Chemical Communications, **1997**, (1): 129-130
- [7] Badr Y., Abd El-Wahed M. G., Mahmoud M. A. Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles. Journal of Hazardous Materials, **2008**, 154(1-3): 245-253
- [8] 戴清, 路春娥, 翁葵平, 等. 载钛中孔二氧化硅分子筛的光催化性能. 催化学报, **1999**, 20(3): 313-316  
Dai Qing, Lu Chune, Wen Kuiping, et al. Study on photocatalytic performance of titania supported on mesoporous silica molecular sieve. Chinese Journal of Catalysis, **1999**, 20(3): 313-316 (in Chinese)
- [9] 缪应纯, 何琼, 李正贤, 等. 以稻壳为模板合成  $Co-TiO_2-SiO_2$  光催化降解染料. 材料导报, **2010**, 24(16): 185-187



- Miu Yingchun, He Qiong, Li Zhengxian, et al. Synthesis of photocatalytic mesoporous Co-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> by rice husk as template and silicon source. *Materials Review*, **2010**, 24(16): 185-187(in Chinese)
- [10] 白淑琴, 阿木日沙那, 那仁高娃, 等. 水稻中硅元素的分布及存在状态. *应用与环境生物学报*, **2012**, 18(3): 444-449
- Bai Shuqin, Amurishana, Gaowanaren, et al. Distribution and status of silicon in rice plant. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, **2012**, 18(3): 444-449 (in Chinese)
- [11] 张文, 蔡承智. 农业循环经济下稻秸秆综合利用概述. *中国稻米*, **2014**, 20(1): 44-47
- Zhang Wen, Cai Chengzhi. Review on rice straw integrated utilization based on cyclical economy. *China Rice*, **2014**, 20(1): 44-47(in Chinese)
- [12] 岳聪峰. 介孔二氧化硅纳米粒子的制备、改性及应用. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, **2013**
- Yue Congfeng. Preparation, modification and application of mesoporous silica nanoparticles. Guangzhou: Master Dissertation of South China University of Technology, **2013**(in Chinese)
- [13] 魏红娟. 介孔 SO<sub>2</sub> 微球的合成及其吸附降解亚甲基蓝的研究. 重庆: 重庆大学硕士学位论文, **2013**
- Wei Hongjuan. Synthesis of mesoporous silica microspheres and adsorption and degradation of methylene blue. Chongqing: Master Dissertation of Chongqing University, **2013**(in Chinese)
- [14] Al-Oweini R., El-Rassy H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R<sup>n</sup>Si(OR')<sub>3</sub> precursors. *Journal of Molecular Structure*, **2009**, 919(1-3): 140-145
- [15] Gopal N. O., Narasimhulu K. V., Rao J. L. EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, 60(11): 2441-2448
- [16] Brinker C. L., Scherer G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Sol-gel Science, **1990**
- [17] 马照军, 金达莱, 王勇, 等. CTAB/醇/水体系制备碳酸锰的性质研究. *浙江理工大学学报*, **2006**, 23(4): 405-408
- Ma Zhaojun, Jin Dalai, Wang Yong, et al. Study on the character of MnCO<sub>3</sub> synthesized in the system of CTAB, alcohol, deionized water. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, **2006**, 23(4): 405-408(in Chinese)
- [18] 钱萍萍, 薛继龙, 潘国祥, 等. 锌铝水滑石对亚甲基蓝光催化降解性能. *无机化学学报*, **2012**, 28(7): 1348-1352
- Qian Pingping, Xue Jilong, Pan Guoxiang, et al. Photocatalytic degradation properties of methylene blue over ZnAl layered double hydroxides. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 28(7): 1348-1352(in Chinese)
- [19] 向乾坤, 赵秀琴. 钒氮共掺杂 TiO<sub>2</sub> 降解亚甲基蓝影响因素的研究. *湖北大学学报(自然科学版)*, **2014**, 36(1): 99-102
- Xiang Qiankun, Zhao Xiuqin. Study of degradation of methylene blue by V and N co-doping TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, **2014**, 36(1): 99-102(in Chinese)
- [20] Isa M., Bai Shuqin, Yokoyama T., et al. Silicon enhances growth independent of silica deposition in a low-silica rice mutant, *Isi1*. *Plant and Soil*, **2010**, 331(1-2): 361-375