

# 三维大孔 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料制备及吸附-光催化降解含氰废水

尉鹏海, 张亚莉, 黄耀国, 陈琳琳

(山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000)

**摘 要:** 为了提高 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 材料吸附-光催化氧化处理含氰废水的效果, 使用重力自组装的聚苯乙烯微球(PS)作为硬模板, 硅溶胶浸渍方法制备了大孔 SiO<sub>2</sub>; 进一步, 使用溶胶凝胶法负载 TiO<sub>2</sub> 颗粒在 SiO<sub>2</sub> 载体上, 制备了具有三维互联大孔结构的 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料, 采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射光谱分析(XRD)、傅氏转换红外光谱分析(FTIR)等手段对其进行表征。采用高压汞灯作为光源, 探讨了 TiO<sub>2</sub> 颗粒负载量(质量分数)、材料用量、催化时间和吸附时间对含氰废水降解效果的影响。实验结果表明: TiO<sub>2</sub> 颗粒负载量为 10%, 处理 100 mL 含氰废水材料使用量为 0.35 g, 经过 1.0 h 暗吸附和 4.0 h 光照后, 总氰化物、铜、铁和锌的去除率分别为 98.79%、99.10%、100.00%和 92.26%。材料具有较强的热稳定性和重复利用性。吸附-催化机理研究结果表明: 好的吸附性能可以促进催化分解过程, 氧气捕获电子是提高催化效果的主要因素; 氰根降解为无毒的氮氧化物和碳氧化物, 金属以沉淀形式去除。

**关键词:** 光催化; 吸附; 含氰废水; 金属氰络合物

中图分类号: O643.32+2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0098-11

网络出版时间: 2023-12-08



氰化法是从矿石中提取金银的一种高效浸出方法<sup>[1]</sup>, 但是在使用此方法的过程中会产生含氰废水<sup>[2]</sup>, 未经处理的废水直接排放会严重危害环境<sup>[3-4]</sup>。目前处理含氰废水的方法主要有氰根转移法(沉淀法<sup>[5]</sup>、酸化挥发-碱吸收法<sup>[6]</sup>、离子交换法<sup>[7]</sup>等)和氰根破坏法(碱性氯化法<sup>[8]</sup>、SO<sub>2</sub>/空气氧化法<sup>[9]</sup>、氧化法<sup>[10]</sup>), 低浓度废水处理以氰根破坏法为主。这些方法存在运行成本高, 或过程控制难, 亦或处理不达标等缺点。因此, 开发绿色高效处理含氰废水工艺对我国黄金企业意义重大。

光催化技术处理有机物废水受到学术界广泛关注<sup>[11]</sup>。该方法可在常温、常压下催化降解废水中污染物, 且降解彻底、工艺简单、操作方便, 具有广泛的应用前景。TiO<sub>2</sub> 颗粒光催化剂具有催化效率高、化学性质稳定、廉价无毒、可重复使用等优点<sup>[12]</sup>, 但是 TiO<sub>2</sub> 颗粒存在禁带宽度较大、电子和空穴易复合<sup>[13]</sup>、纳米尺寸过小、在液相中易发生团聚、不易分离等缺点<sup>[14]</sup>。将 TiO<sub>2</sub> 颗粒负载于多孔材料载体上是克服上述缺点的一个有效措施<sup>[15]</sup>。常见的载体包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和碳基材料等, 其中, SiO<sub>2</sub> 因

其高比表面积、高孔隙率、好的紫外光透过性、以及具有可调孔结构而受到关注<sup>[16]</sup>。本课题组<sup>[17]</sup>通过三步反应溶胶凝胶法制备了二氧化硅/二氧化钛材料, 在吸附 2.0 h、光催化 1.5 h、pH=10 的条件下废水中铜离子的去除率达到 95.8%, 氰降解率达到 89.8%; Eltham<sup>[18]</sup>通过光辅助沉积 Co 粒子制备了 Co-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 材料, 在室温下降解 100 mL 浓度为 60 mg/L 氰化废水, 取得了较好的效果。

本课题组在研究 TiO<sub>2</sub> 颗粒负载于 SiO<sub>2</sub> 材料表面用于处理含氰废水时发现, 孔结构对氰根降解效果和锌铜去除效果有一定的影响<sup>[19-22]</sup>。本团队前期研究了介孔 SiO<sub>2</sub> 作为载体, 有效减少了纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子的团聚, 大大提高了处理含氰废水的效率<sup>[23]</sup>。但是 TiO<sub>2</sub> 粒子负载于 SiO<sub>2</sub> 表面就会减少 SiO<sub>2</sub> 表面与废水中目标物质的接触, 从而影响其吸附性能<sup>[24]</sup>。房洪杰等<sup>[25]</sup>以三聚氰胺微球为模板制备了具有 300 nm 空腔的二氧化硅和介孔壳层二氧化钛微球, 它具有比 P25 更好的光催化活性。因此, 考虑将大孔 SiO<sub>2</sub> 作为 TiO<sub>2</sub> 颗粒的载体。将 TiO<sub>2</sub> 颗粒由表面负载兼顾负载于三维互联的大孔 SiO<sub>2</sub> 孔道中, 这样会增加

收稿日期: 2023-05-13。 修订日期: 2023-06-21。

基金项目: 国家自然科学基金(51974180)。

第一作者: 尉鹏海(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张亚莉(1974—), 博士, 教授。

Received date: 2023-05-13. Revised date: 2023-06-21.

First author: WEI Penghai (1997—), male, Master candidate.

E-mail: bbewn7791@outlook.com

Correspondent author: ZHANG Yali (1974—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangyali@sdu.edu.cn

$\text{SiO}_2$  表面的吸附位点, 提高对目标污染物的吸附性能, 从而增加其处理含氰废水的效率。本工作探究  $\text{TiO}_2$  颗粒负载量、催化剂用量、催化时间、吸附时间等因素对处理具有复杂成分的含氰废水的影响效果, 并通过 XRD 等表征技术揭示其吸附及催化降解机理。

## 1 实验

### 1.1 原料

钛酸四正丁酯(西亚化学科技有限公司)、正硅酸乙酯(西亚化学科技有限公司)、无水乙醇(分析纯)、偶氮二异丁腈(上海阿拉丁生化科技有限公司)、苯乙烯(西亚化学科技有限公司)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K13-18, 10000, 西亚化学科技有限公司)、盐酸(AR, 36–38%, 国药集团化学试剂有限公司)。实验用水均为实验室自制去离子水。

### 1.2 大孔 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 材料的制备

PS 微球的制备: 将 90 mL 无水乙醇, 10 mL 去离子水加入到 250 mL 的三口烧瓶中, 再加入 1.5 g PVP, 在 400 r/min 搅拌下通入  $\text{N}_2$  吹扫 30 min。待 PVP 完全溶解后升温至 70  $^{\circ}\text{C}$ 。将 15 mL 苯乙烯和 0.1 g 偶氮二异丁腈混合后加入三口烧瓶中继续搅拌 12 h。4 000 r/min 离心分离 10 min 后收集固体产物, 并用无水乙醇洗涤。在无水乙醇中超声分散 30 min 后将混合物转移至  $\phi 10$  cm 培养皿中重力沉降, 室温下蒸发乙醇得到 PS 微球硬模板。

大孔  $\text{SiO}_2$  制备: 将正硅酸乙酯 10 mL、乙醇 20 mL、去离子水 1.5 mL 加入至 100 mL 烧瓶中, 然后加入 0.5 mL 盐酸, 60  $^{\circ}\text{C}$  反应 2.0 h 得到硅溶胶, 为防止溶液蒸发, 烧瓶上放置冷凝回流装置。反应结束后静置 12 h。将 PS 模板浸渍于硅溶胶中 8.0 h 后在 60  $^{\circ}\text{C}$  烘箱干燥后, 将产物转移至马弗炉中, 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 550  $^{\circ}\text{C}$  保温 10 h, 得到大孔  $\text{SiO}_2$ 。

大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料的制备: 将 0.4 g  $\text{SiO}_2$  置于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 100 mL 无水乙醇, 超声分散 1.0 h 得到悬浮液。将 50 mL 无水乙醇添加至悬浮液中, 搅拌 10 min。缓慢加入一定量的 TBOT (0.09、0.19、0.50、0.73、1.14 mL, 分别对应 5%、10%、20%、30%、40% 的  $\text{TiO}_2$  颗粒负载), 混合液剧烈搅拌 12 h。将 10 mL 水以 3 秒每滴的速度滴加至混合液中并继续搅拌 1.0 h, 制备得到的  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  前驱体, 以 4 000 r/min 速度离心 10 min 收集, 使用无水乙醇和去离子水洗涤后, 转移至烘箱 60  $^{\circ}\text{C}$  干燥, 研磨, 然后在马弗炉(3.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至

500  $^{\circ}\text{C}$ )中保温 90 min, 得到大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料。

### 1.3 复合材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Fei Quanta 250, 美国 FEI 公司)和带有石墨-单色  $\text{Cu K}\alpha$  辐射( $\lambda=1.540$  Å)的粉末 X 射线衍射(XRD, Bruker Axis D8-02 Advance, 德国 Bruker 公司)对催化剂样品的形貌和物相成分进行了表征。利用 ASAP-2460 比表面与孔隙度分析仪(麦克默瑞提克上海仪器有限公司)在-196  $^{\circ}\text{C}$  条件下获得的氮气吸附-脱附等温线计算催化剂的结构性质。红外光谱利用上海力晶科学仪器有限公司的型号为 FTIR Nicolet 6700 的光谱仪进行检测。通过 FEI Quanta 250 对材料(1 h 吸附、4.0 h 光照)进行 EDS 分析。通过热重分析仪(Shimadzu DTG-60H, 日本岛津仪器有限公司)检测材料的热稳定性。

### 1.4 吸附和光催化氧化实验

含氰废水中总氰化物浓度为 64.4 mg/L, 铜、铁和锌浓度分别为 24.48 mg/L, 20 mg/L 和 88.53 mg/L, 硫氰根浓度为 40 mg/L, pH 值为 10。在碱性环境下, 铜、锌、铁与氰根以络离子形式存在。将 100 mL 废水和一定量的材料置于 150 mL ( $\Phi 53$ ) 高型烧杯中, 在避光条件下磁力搅拌一段时间(500 r/min)。室温下, 使用小型气泵(1.5 L/min)从烧杯底部鼓入空气; 高压汞灯(额定功率: 125 W; 光强度: 5 720  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ; 光通量: 5 000 lm (流明); 有效光谱范围为 350–450 nm, 主发射峰为 365 nm)作为光源。研究了不同吸附时间, 材料用量,  $\text{TiO}_2$  颗粒负载量, 光催化时间对含氰废水处理效果的影响。反应完成后, 过滤废水, 取滤液进行分析。

### 1.5 总氰化物、铜、锌和铁浓度的测定方法

氰化物浓度按照国标 GB7486-87 进行分析。取 20 mL 待测液加入至 250 mL 蒸馏烧瓶中, 取 180 mL 去离子水、质量分数为 5% 的乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na) 20 mL、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 10 mL 依次加入烧瓶。混合溶液在 pH 值小于 2 的条件下加热并蒸馏。由于 EDTA-2Na 与金属离子的强络合能力, 氰化物可以从络合物中分离出来, 络合物以氰化氢(HCN)的形式蒸馏出来并被氢氧化钠(NaOH)溶液吸收。蒸馏物用硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )溶液滴定。氰化物可与  $\text{AgNO}_3$  反应形成可溶性氰化银络合物离子  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , 过量的银离子将与试银灵指示剂溶液反应。当馏出物颜色从浅黄色变为红色时, 表明达到滴定终点。另设空白对照, 不引入含氰废水, 其他步骤同上。总氰化物浓度按照公式(1)进行计算。

$$\rho = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times 1000}{V} \quad (1)$$

式中： $\rho$ —总氰化物质量浓度(mg/L)； $c$ — $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度(mol/L)； $V_a$ — $\text{AgNO}_3$  溶液用量(mL)； $V_0$ — $\text{AgNO}_3$  溶液在空白滴定实验中的用量(mL)； $V$ —含氰废水的采样体积(mL)。

使用原子吸收分光光度计(AAS, TAS-990, 中国北京普析通用仪器有限责任公司)通过铜空心阴极灯(灵敏线：324.7 nm；工作电流：4~10 mA)和锌空心阴极灯(灵敏线：213.9 nm；工作电流：5~15 mA)测量铜和锌的浓度。使用可见分光光度计(波长范围 325~1 000 nm, 尤尼柯上海仪器有限公司)测量铁的浓度。

总氰化物、铜、锌和铁的去除效率根据公式(2)计算。

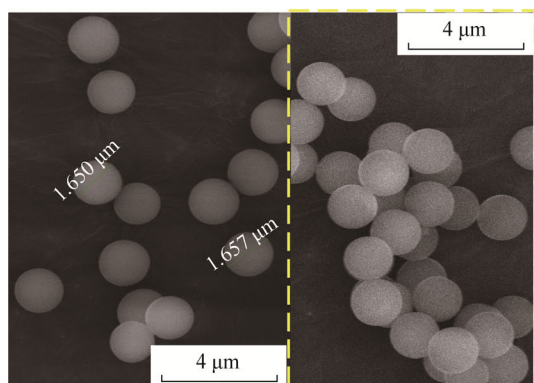
$$\eta(\%) = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： $\eta$ —去除效率(%)； $\rho_0$ —初始浓度(mg/L)； $\rho_t$ —反应时间  $t$  后的浓度(mg/L)。

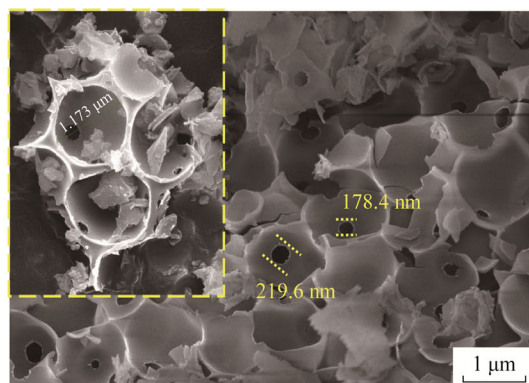
## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的 SEM 分析

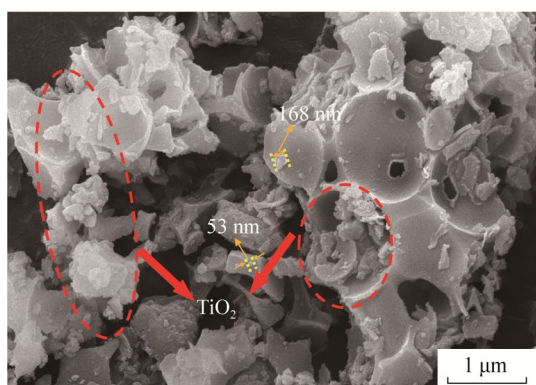
图 1a 是 PS 微球(左)以及部分 PS 模板(右)的 SEM 照片。PS 微球呈现单分散的独立光滑球体结构, 球体直径 1.65  $\mu\text{m}$ , 形状直径均匀统一。PS 模板之间排列有序, 相互独立却又紧紧相连, 未呈现大片连续结构。图 1b 是大孔  $\text{SiO}_2$  的 SEM 照片。图像所见为一种三维有序的大孔结构, 孔径大约 1.2  $\mu\text{m}$ , 孔径小于 PS 微球的直径, 说明样品骨架结构在锻烧过程中发生了收缩, 这与报道的结果一致<sup>[26]</sup>。大孔  $\text{SiO}_2$  材料呈现破碎状, 主要原因是机械研磨。孔道排列长程有序, 大孔孔道均匀并通过小孔道进行互联, 小孔道直径大约在 170~220 nm 之间。大孔主要来源于 PS 微球的燃烧, 小孔由于微球的堆积形成。这种三维有序的大孔道结构有利于  $\text{TiO}_2$  颗粒的负载和污染物的吸附。图 1c 是大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  材料的微观形貌。 $\text{TiO}_2$  颗粒呈现碎片状负载于  $\text{SiO}_2$  的凹陷表面,  $\text{TiO}_2$  使用溶胶凝胶法负载, 颗粒粒径



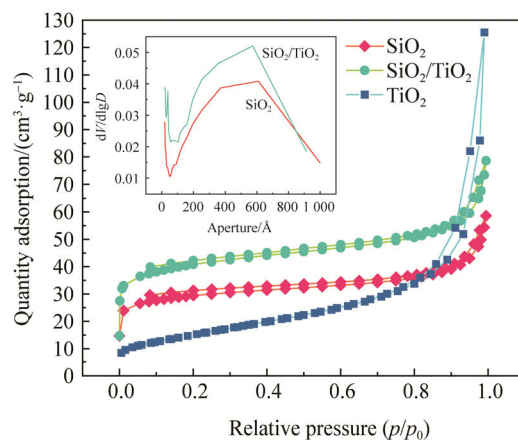
(a) SEM images of PS microsphere



(b) SEM images of macroporous  $\text{SiO}_2$



(c) SEM image of macroporous  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$



(d)  $\text{N}_2$  adsorption and desorption isotherms and pore size distribution curves of different materials

图 1 不同材料的 SEM 照片

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) images of different materials

分布不均匀, 其粒径纳米级小于  $\text{SiO}_2$  大孔的孔径。 $\text{SiO}_2$  小孔孔道互联互通。 $\text{TiO}_2$  粒子均匀分散在  $\text{SiO}_2$  表面或空腔内的物理结构, 形成更大的吸附表面积, 使  $\text{TiO}_2$  的团聚现象减弱。

## 2.2 复合材料的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附分析

催化剂的结构性质对催化效率有着重要的影响。 $\text{TiO}_2$  粒子、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  的氮气吸脱附等温线和孔径分布如图 1d 所示。吸附-脱附等温线为 II 型吸附等温线, 出现 H4 型迟滞环。在  $P/P_0$  的低端可以看到明显的拐点, 表明样品中存在大孔结构。根据 SEM 可知,  $\text{SiO}_2$  空腔之间相互链接, 孔道仍是大孔尺寸(170~220 nm), 所以此复合材料为堆积孔道结构。材料具体结构性能如表 1 所示。大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  材料的比表面积比纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒增加了约 5 倍, 负载提高了  $\text{TiO}_2$  粒子的分散程度, 使污染物更容易接触活性位点。

## 2.3 复合材料的 TGA 分析和 XRD 分析

图 2a 为不同材料在空气气氛下的热重(TGA)曲线。由图可见, 100 °C 之前有大约 2.5% 的轻微质量

表 1 催化剂的结构性质

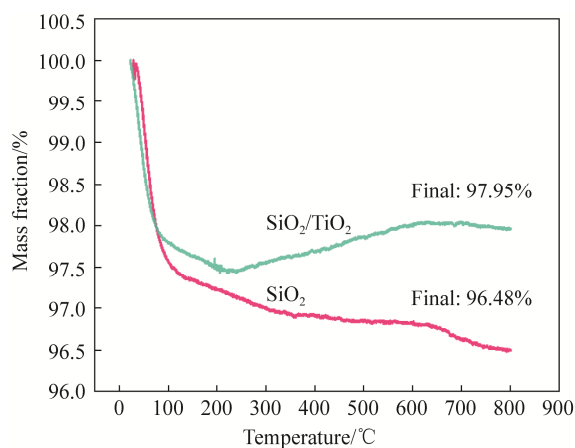
Table 1 Textural properties of the catalysts

| Sample                      | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $S_{\text{single}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{single}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Nano- $\text{TiO}_2$        | 21                                                |                                                      | 0.04                                                  |
| $\text{SiO}_2$              | 91                                                | 93                                                   | 0.09                                                  |
| $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ | 127                                               | 130                                                  | 0.12                                                  |

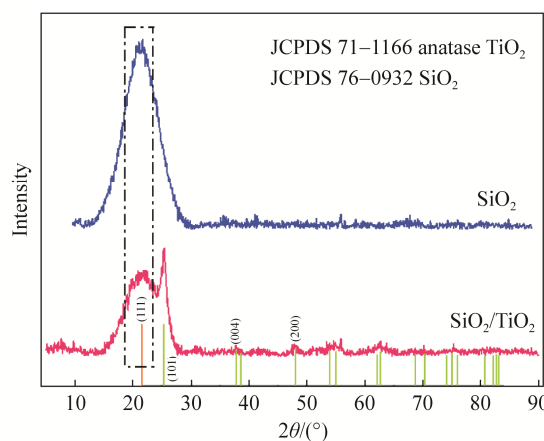
$S_{\text{BET}}$  is BET surface area;  $S_{\text{single}}$  is single point surface area;  $V_{\text{single}}$  is single point adsorption total volume of pores.

损失, 主要由于吸附水的损失。 $\text{SiO}_2$  在 600 °C 以后产生的质量损失, 归因于  $\text{SiO}_2$  中残留的有机物的燃烧。 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料在 250~800 °C 的范围内质量损失较少, 表明催化剂能在这个温度下保持稳定。

图 2b 为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料的 XRD 谱。在  $2\theta=21.5^\circ$  处有 1 个较宽的衍射峰, 对应于  $\text{SiO}_2$  的 (111) 晶面(JCPDS 76-0932)。在  $25.1^\circ$  的位置有 1 个尖锐清晰的衍射峰, 对应于锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的 (101) 晶面,  $38.1^\circ$ ,  $47.9^\circ$  分别代表 (004), (200) 晶面, 负载了  $\text{TiO}_2$  粒子的  $\text{SiO}_2$  衍射峰强度降低。



(a) TGA curves



(b) XRD spectra

图 2 复合材料的热重曲线和 XRD 谱

Fig. 2 Thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD) spectra of composite material

## 3 催化性能测试

### 3.1 $\text{TiO}_2$ 负载量对催化效率的影响

改变复合材料中  $\text{TiO}_2$  颗粒的负载量, 经过 0.5 h 暗吸附, 4.0 h 光催化后的催化结果如图 3a 所示。10%  $\text{TiO}_2$  粒子负载量对含氰废水的催化效果最好, 总的氰降解率为 98.58%, 铜铁锌去除率分别为 98.94%、100.00% 和 94.33%, 大孔结构的复合材料具有更高的  $\text{TiO}_2$  粒子分散率, 能够和目标污染物充分地接触。5%  $\text{TiO}_2$  颗粒负载量光催化能力较

弱, 总氰降解率仅能达到 91.71%。20.00%, 30.00% 及以上的  $\text{TiO}_2$  颗粒负载使其在  $\text{SiO}_2$  表面排布产生重叠, 不能最大程度的暴露活性位点, 减少了污染物在活性位点上的吸附, 降低了光子利用率。

### 3.2 材料用量对催化效率的影响

图 3b 是不同材料用量对催化降解的影响, 0.35 g 催化剂量最佳, 总氰降解率为 98.58%, 铜、铁和锌的去除率分别达到 98.94%、97.88% 和 82.48%。催化剂用量过少催化效果较差。在 0.35 g 前, 催化剂用量越大, 催化效果越好。含氰废水中金属氰络

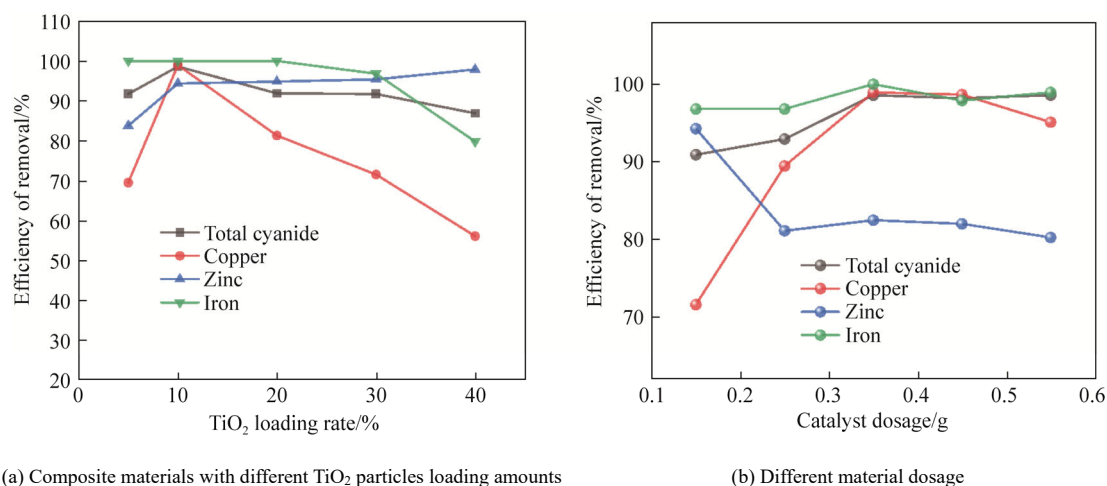


图 3 TiO<sub>2</sub> 颗粒负载量与材料用量对去除效果的影响  
Fig. 3 Effect of TiO<sub>2</sub> particles loading amount and material dosage

合物  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{CN}^-$  的电荷密度<sup>[27]</sup>分别为 3/9、2/9、4/13 和 1/2，复合材料优先吸附锌氰络合物，当催化剂用量增加， $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  吸附到复合材料表面被催化解离， $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  生成复合络合物覆盖活性位点，导致了锌去除效率的下降<sup>[28]</sup>。而且催化剂用量过高 (0.35 g 以上) 会提高体系浊度，导致光的利用效率下

降，催化效率下降。所以催化剂用量定为 0.35 g。

### 3.3 光催化时间、吸附时间对催化效率的影响

复合材料在不同光催化时间下对含氰废水的降解曲线如图 4a 可见。固定吸附时间 0.5 h，改变光催化时间，催化时间 4.0 h 最佳，总氰降解率达到 98.59%，铜、铁和锌去除率达到 98.98%、100.00% 和 91.13%。

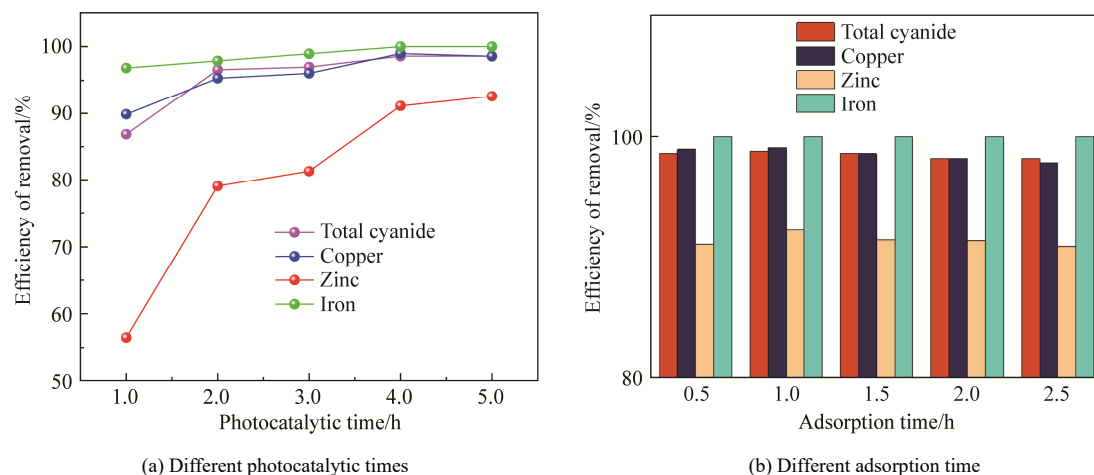


图 4 光催化时间、吸附时间对去除效率的影响  
Fig. 4 Effect of photocatalytic time and adsorption time

图 4b 是复合材料改变吸附时间，固定光催化时间 4.0 h 对含氰废水的催化效果的影响，由催化结果来看，改变吸附时间对催化效果影响不大，因为大孔结构使得目标污染物可以快速达到饱和吸附，吸附时间 1.0 h，总氰降解率达到 98.79%，铜、铁和锌去除率达到 99.10%、100.00% 和 92.26%，所以固定吸附时间为 1.0 h。

### 3.4 重复性实验

光催化剂的重复使用性是衡量催化剂性能的重要指标。通过在硫酸溶液中超声处理的方式对催化剂进行再生。吸附 1.0 h、光催化 4.0 h 循环进行光催化实验，对总氰化物的降解效率以及 Cu、Zn 和 Fe 的去除效率如图 5 可见。在相同的实验条件下，连续进行三次催化仍能保持较高的光催化效率。总

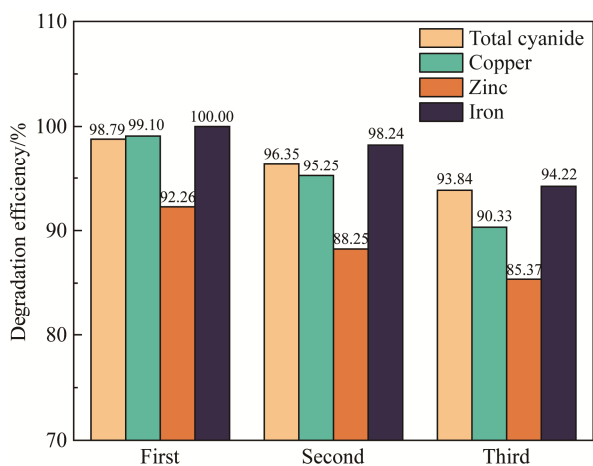


图 5 复合材料重复再生对含氰废水降解效果的影响

Fig. 5 Effect of composite material recycling on degradation effect of cyanide wastewater

氰降解率从 98.79% 下降到 93.84%，降低了 4.95%，说明复合材料有着良好的稳定性以及可重复利用

性。重复再生使用 3 次后，铜、锌和铁去除率均有所下降。降解能力的下降归因于再生过程中催化剂的损失，以及催化过程中复合材料表面活性位点的减少。

## 4 机理分析

### 4.1 XRD 分析

为了揭示复合材料对含氰废水的催化机理，辨别催化过程产生的物种，对  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合催化剂(经过 1.0 h 吸附, 4.0 h 光催化)进行 XRD 检测, 谱图如图 6 所示。 $2\theta=31.760^\circ$ 、 $34.418^\circ$  和  $36.251^\circ$  处对应 ZnO (JCPDS 99-0111) 的 (100)、(002) 和 (101) 晶面, 表明在吸附和催化后的复合材料表面存在氧化锌。 $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  反应生成  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  (JCPDS 02-0381) 沉淀<sup>[28]</sup>。部分  $\text{Cu}^{2+}$  还原后与  $\text{SCN}^-$  生成  $\text{CuSCN}$  (JCPDS 29-0581), 部分被解离的铁被氧化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸附在复合材料表面。

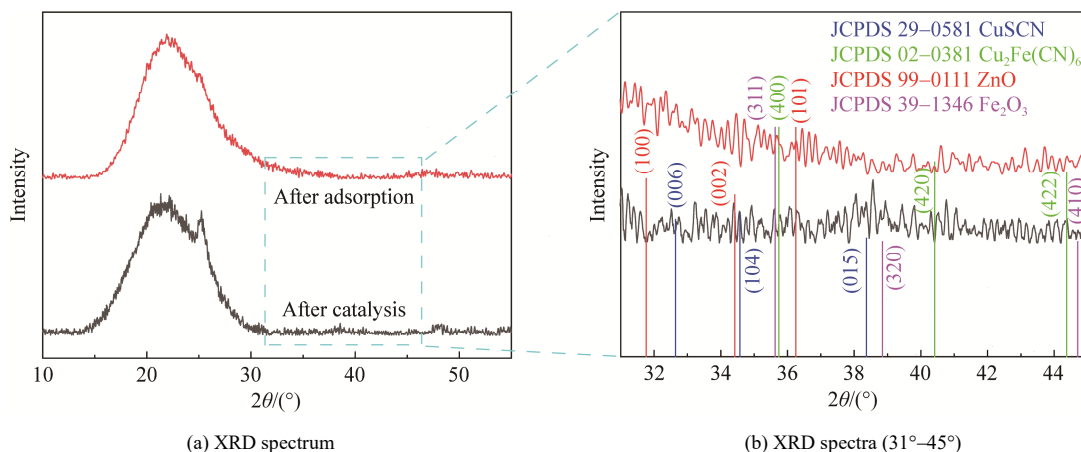


图 6 吸附、催化后复合材料的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of the composite material after catalysis and adsorption

### 4.2 FTIR 分析

为了阐明大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料在吸附催化含氰废水过程中出现的化学变化, 在  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$  波数范围内对原材料及吸附 1.0 h 且光催化 4.0 h 后的材料进行了红外光谱分析, 结果如图 7 所示。位于波数  $3\,439\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰对应于羟基的伸缩振动, 波数  $1\,631\text{ cm}^{-1}$  处的峰代表  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动。在波数  $1\,083\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,204\text{ cm}^{-1}$  处强烈的尖峰和肩部的峰, 是因为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的不对称拉伸振动模式的存在, 分别是横向光学(TO)和纵向光学(LO)。波数  $803\text{ cm}^{-1}$  处代表了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的对称拉伸振动峰<sup>[29]</sup>。波数  $603\text{ cm}^{-1}$  区域主要是  $\text{Ti}-\text{O}$  键伸缩振动频率的特征峰<sup>[30]</sup>, 代表  $\text{SiO}_2$  表面负载的  $\text{TiO}_2$  颗

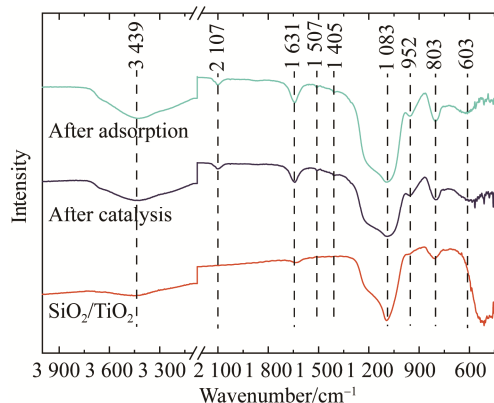


图 7 反应不同阶段的复合材料的红外光谱(FTIR)

Fig. 7 Infrared spectroscopy (FTIR) of composite materials at different stages of reaction

粒。波数  $2\,107\text{ cm}^{-1}$  处的峰代表了氰化物的  $\text{C}\equiv\text{N}$  基团的拉伸振动<sup>[31]</sup>, 表明复合材料吸附和催化后仍具有良好的吸附性能, 可以将污染物和降解产物一起吸附分离。 $1\,405\text{ cm}^{-1}$  处微弱的特征峰归因于  $\text{NO}_3^-$  的存在<sup>[32]</sup>。波数  $1\,507\text{ cm}^{-1}$  处的峰代表了  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在<sup>[33]</sup>。

#### 4.3 吸附后 EDS 分析

图 8 为经过 1.0 h 吸附后的大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料的 EDS 谱。材料表面含有 C, O, Si, Ti, Fe, Cu, Zn 元素。C 的来源为液相中的  $\text{CN}^-$ ,

$\text{SCN}^-$ , 大部分是 C 基底的影响。O 来自于  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 。Ti 质量占比大约 10.12%, 与  $\text{TiO}_2$  颗粒负载量 10% 符合。

#### 4.4 催化后 EDS 分析

为了揭示大孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  对含氰废水的降解机理, 对吸附 1.0 h, 催化 4.0 h 的复合材料进行了 SEM-EDS 分析, 结果如图 9 所示。催化后的 Cu 含量相较于吸附后(图 8)由 0.49% 提高至 0.72%, 表现出对铜物种的较好吸附。S、Zn 元素少量上升。

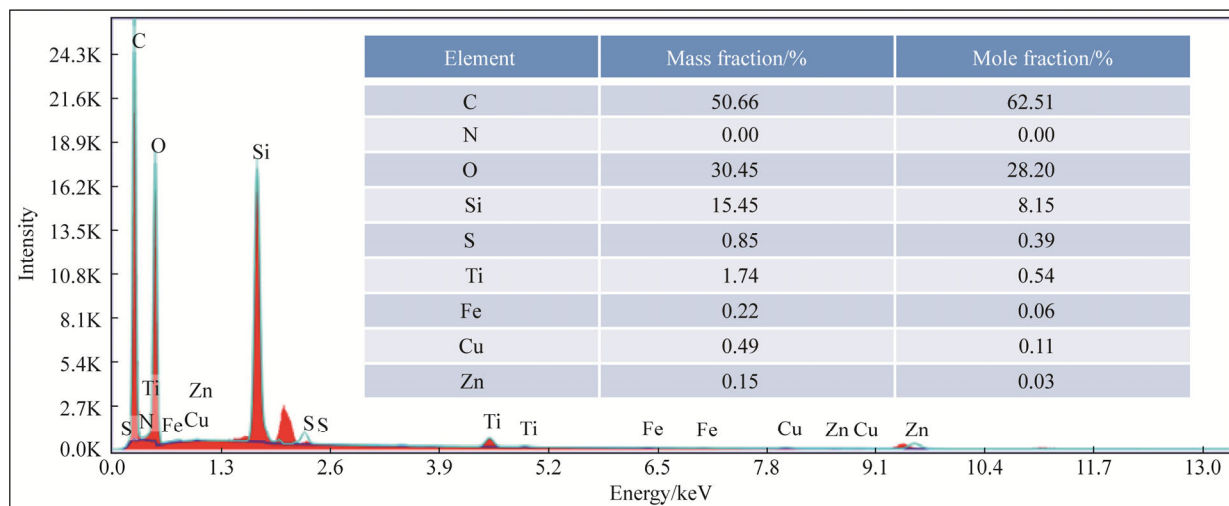


图 8 吸附后  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的能谱分析(EDS)和元素含量图

Fig. 8 Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis and element content of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  after adsorption

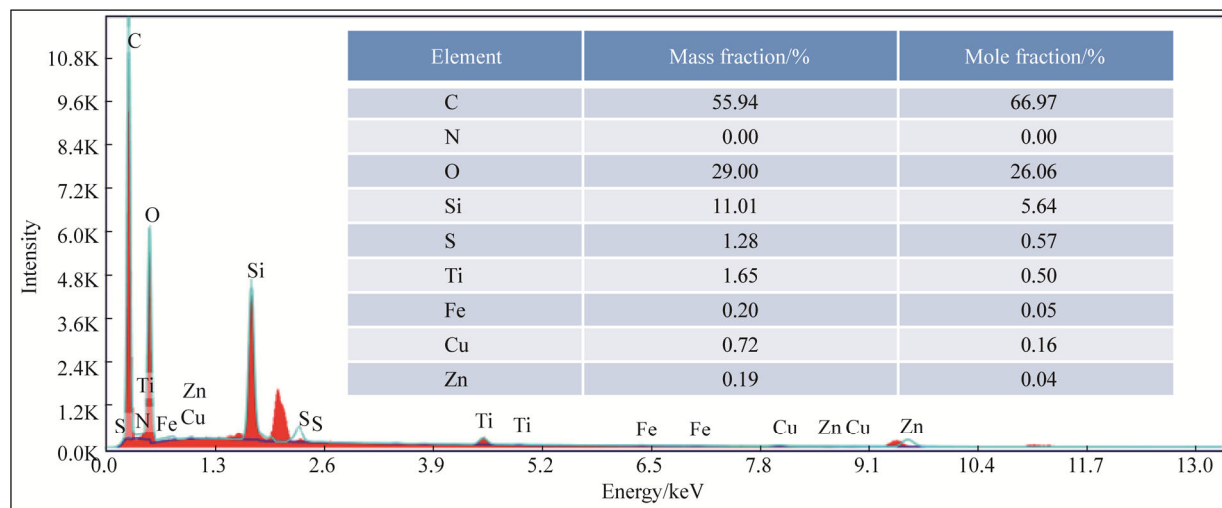


图 9 催化后  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的能谱分析及元素含量图

Fig. 9 EDS analysis and element content of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  after catalyst

#### 4.5 自由基猝灭实验

光催化作用会产生具有强氧化作用的活性自由基, 比如光生空穴( $\text{h}^+$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )。为了确定不同氧化活性物种在吸附-降

解反应体系中扮演的角色, 引入不同自由基猝灭剂, 进行了自由基猝灭实验。使用异丙醇(IPA)、乙醇(EtOH)和苯醌(p-BQ)分别作为羟基自由基、空穴和超氧自由基的猝灭剂<sup>[34]</sup>。空气中的氧气通入

到反应体系中作为电子的捕获剂。如图 10 所示, 在没有猝灭剂的情况下, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料对总氰化物的降解效率大约为 98.60%。加入乙醇总氰化物的降解效率下降至 96.48%。添加异丙醇催化明显受到抑制, 降到 93.55%。从图 10 可以观察得到 h<sup>+</sup> 和 •OH 的猝灭对催化的影响最大, 说明这两种活性自由基是 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 吸附降解协同体系的主要氧化活性物种。加入苯醌后, 总氰降解率变化幅度不明显, 说明超氧自由基在催化体系中不是主要的活性物种。在无空气条件下, 催化效果较差, 这是因为失去了 O<sub>2</sub> 的 e<sup>-</sup> 捕获作用, 光生电子会与光生空穴发生快速的重组, 导致降解效率的下降。

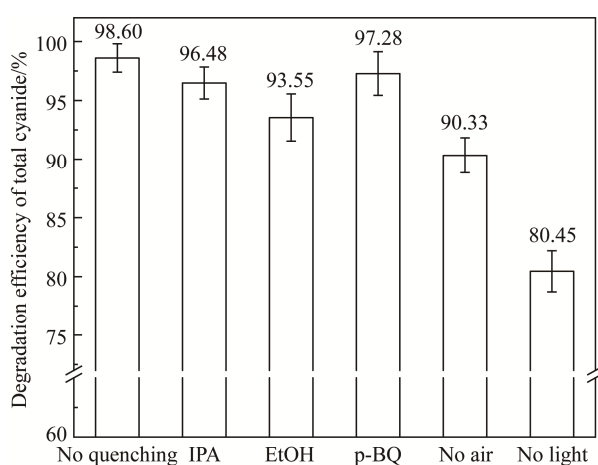


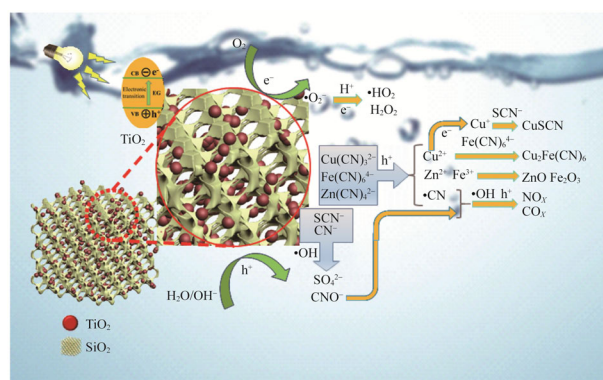
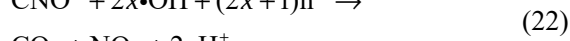
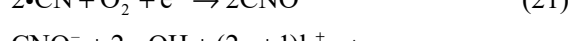
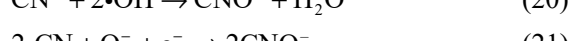
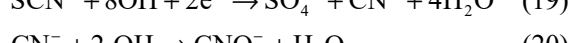
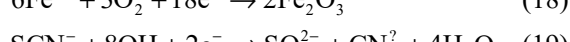
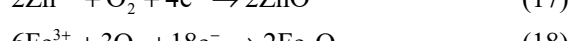
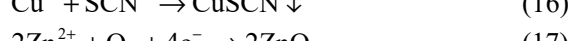
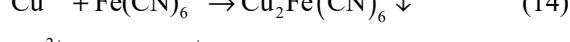
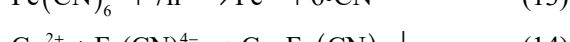
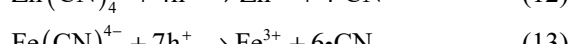
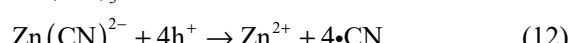
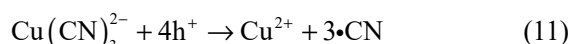
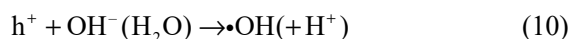
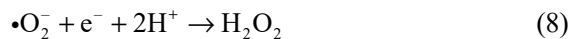
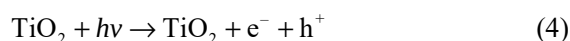
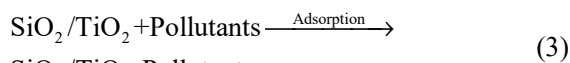
图 10 自由基猝灭实验

Fig. 10 Radical quenching experiments

#### 4.6 大孔 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 协同催化机理

大孔 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的孔道表征(表 1)结果表明, 其比表面积为 126.98 m<sup>2</sup>/g, 能够将 TiO<sub>2</sub> 粒子活性位点暴露在污水中, SiO<sub>2</sub> 的三维孔道结构为污染物提供吸附场所, 从而富集活性位点附近污染物的浓度。催化剂中的 TiO<sub>2</sub> 粒子在受到大于 3.2 eV 的紫外光照射后被激发产生光生电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>), 并进一步形成活性自由基。提出可能的复合材料催化机理: 吸附在 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料表面的游离氰和铜锌氰络合物被破坏并降解为中间体, 中间体进一步降解为无毒的无机物和金属氧化物; Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> 会优先与 Cu<sup>2+</sup> 反应产生沉淀(K<sub>sp</sub>[Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]=1.3×10<sup>-16</sup>)而非 Zn<sup>2+</sup> (K<sub>sp</sub>[Zn<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]=2.1×10<sup>-16</sup>)反应, 部分 Cu<sup>2+</sup> 得到光生电子被还原为 Cu<sup>+</sup> (在氰化环境中, 还原电位降低), 与 SCN<sup>-</sup> 结合成为 CuSCN 沉淀(K<sub>sp</sub>[CuSCN]=4.8×10<sup>-15</sup>), 这一步被认为是减少了光生电子-空穴的复合; Zn<sup>2+</sup> 被氧化为 ZnO, 铁被氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 硫氰酸根被羟基自由基(•OH)氧化为

硫酸根和 CN<sup>-</sup>, 游离氰被 •OH 氧化为中间产物氰酸盐; 中间产物氰酸盐(CNO<sup>-</sup>)被进一步降解为无毒的碳氧化物和氮氧化物。

图 11 大孔 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料的吸附-光催化机理示意图Fig. 11 Schematic diagram of adsorption photocatalytic mechanism of macroporous SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> material

## 5 结论

通过 PS 自组装模板浸渍、煅烧和溶胶凝胶法负载制备的大孔 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 材料, 具有较好的光催化

性能, 在最佳实验条件下对总氰化物、铜、铁和锌的降解率分别达到 98.79%、99.10%、100.00% 和 92.26%。大孔 SiO<sub>2</sub> 三维有序的孔道结构使 TiO<sub>2</sub> 粒子均匀分散在载体表面和交联孔道内部, 并为污染物提供吸附和反应场所。通过 TiO<sub>2</sub> 粒子提供光催化活性位点将污染物进一步降解为无毒的无机物和金属沉淀。Cu<sup>2+</sup> 在反应过程中可以得到电子, 从而减少电子空穴的重组。复合材料对含氰废水具有良好的催化降解活性。

#### 参考文献:

- [1] CHEN Y, SONG Y H, CHEN Y, et al. Comparative experimental study on the harmless treatment of cyanide tailings through slurry electrolysis[J]. Sep Purif Technol, 2020, 251: 117314.
- [2] 马平杰. 金矿尾矿及废水中氧化物的处理研究进展[J]. 中国新技术新产品, 2017(3): 109–110.  
MA Pingjie. N Technol N Prod China, 2017(3): 109–110.
- [3] 黄爱华. 提金含氰废水处理工艺研究现状及发展趋势分析[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(2): 83–89.  
HUANG Aihua. Gold Sci Technol, 2014, 22(2): 83–89.
- [4] 邱廷省, 郝志伟, 成先雄. 含氰废水处理技术评述与展望[J]. 江西冶金, 2002, 22(3): 25–29.  
QIU Tingsheng, HAO Zhiwei, CHENG Xianxiong. Jiangxi Metall, 2002, 22(3): 25–29.
- [5] 栾鑫宇, 朱佳, 张金松. 混凝沉淀处理综合电镀废水试验探究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(4): 337–340.  
LUAN Xinyu, ZHU Jia, ZHANG Jinsong. Liaoning Chem Ind, 2020, 49(4): 337–340.
- [6] 张曼曼, 冯占立, 王军强, 等. 黄金湿法冶炼含氰废水处理研究进展[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 2–9.  
ZHANG Manman, FENG Zhanli, WANG Junqiang, et al. Chem Ind Eng, 2019, 36(1): 2–9.
- [7] 陈志达, 樊振江. 离子交换法处理含氰废水[J]. 环境保护, 1982, 10(2): 8–11.  
CHEN Zhida, FAN Zhenjiang. Environ Prot, 1982, 10(2): 8–11.
- [8] 龚喜林, 屈伟华, 李勤. 酸性液氯法除氰工业实践[J]. 黄金, 1992, 13(8): 51–57.  
GONG Xilin, QU Weihua, LI Qin. Gold, 1992, 13(8): 51–57.
- [9] 许芙蓉, 刘杰. 对因科 SO<sub>2</sub>—空气法脱除氧化物的研究[J]. 黄金, 1985, 6(4): 33–36.  
XU Furong, LIU Jie. Gold, 1985, 6(4): 33–36.
- [10] PARGA J R, COCKE D L. Oxidation of cyanide in a hydrocyclone reactor by chlorine dioxide[J]. Desalination, 2001, 140(3): 289–296.
- [11] CASTELLANOS-LEAL E L, ACEVEDO-PEN˜A P, GÜIZA-ARGÜELLO V R, et al. N and F codoped TiO<sub>2</sub> thin films on stainless steel for photoelectrocatalytic removal of cyanide ions in aqueous solutions[J]. Mat Res, 2017, 20(2): 487–495.
- [12] DAGHRIR R, DROGUI P, ROBERT D. Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(10): 3581–3599.
- [13] NKAMBULE T I, KUVAREGA A T, KRAUSE R W M, et al. Synthesis and characterisation of Pd-modified N-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of natural organic matter (NOM) fractions[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2012, 19(9): 4120–4132.
- [14] WANG X J, WU Z, WANG Y, et al. Adsorption-photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO<sub>2</sub>/bamboo charcoal under visible light irradiation[J]. J Hazard Mater, 2013, 262: 16–24.
- [15] TAKASHI K, YASUSHI I, HIROMI Y. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-loaded porous silica with hierarchical macroporous and mesoporous architectures in the degradation of gaseous organic molecules [J]. Catal Today, 2019, 332: 222–226.
- [16] COSTA J A S, DE JESUS R A, SANTOS D O, et al. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(3): 105259.
- [17] 张亚莉, 杨静, 于先进, 等. 二氧化硅/二氧化钛催化吸附材料的制备及处理含氰废水研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(4): 313–316.  
ZHANG Yali, YANG Jing, YU Xianjin, et al. Hydrometall China, 2014, 33(4): 313–316.
- [18] BAEISSA E S. Photocatalytic removal of cyanide by cobalt metal doped on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticles by photo-assisted deposition and impregnation methods[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(5): 3761–3766.
- [19] PAN Y B, ZHANG Y L, HUANG Y G, et al. Enhanced photocatalytic oxidation degradability for real cyanide wastewater by designing photocatalyst GO/TiO<sub>2</sub>/ZSM-5: Performance and mechanism research[J]. Chem Eng J, 2022, 428: 131257.
- [20] YANG Z, ZHANG Y L, HUANG Y G, et al. Enhanced photocatalytic reaction and mechanism for treating cyanide-containing wastewater by silicon-based nano-titania[J]. Hydrometallurgy, 2020, 198: 105512.
- [21] 张洋, 张亚莉, 黄耀国, 等. Mn-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 复合材料及光催化降解含氰废水[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(1): 191–202.  
ZHANG Yang, ZHANG Yali, HUANG Yaoguo, et al. Chin J Nonferrous Met, 2023, 33(1): 191–202.
- [22] PAN Y B, ZHANG Y L, HUANG Y G, et al. Synergistic effect of adsorptive photocatalytic oxidation and degradation mechanism of cyanides and Cu/Zn complexes over TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 in real wastewater[J]. J Hazard Mater, 2021, 416: 125802.
- [23] WEI P H, ZHANG Y L, HUANG Y G, et al. Structural design of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> materials and their adsorption-photocatalytic activities and mechanism of treating cyanide wastewater[J]. J Mol Liq, 2023, 377: 121519.
- [24] WANG L J, FAN H L, SHANGGUAN J, et al. Design of a sorbent to enhance reactive adsorption of hydrogen sulfide[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(23): 21167–21177.
- [25] 房洪杰, 刘慧, 闫芳, 等. 以三聚氰胺甲醛微球为模板制备介孔二氧化硅和二氧化钛空心微球[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2): 215–221.  
FANG Hongjie, LIU Hui, YAN Fang, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(2): 215–221.
- [26] 王浩, 赵大方, 李效东, 等. 有序大孔材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(1): 107–113.  
WANG Hao, ZHAO Dafang, LI Xiaodong, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(1): 107–113.
- [27] 孙秀丽, 陈爱平, 吕慧, 等. SBA-15/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化工学报, 2014, 65(9): 3718–3723.  
SUN Xiuli, CHEN Aiping, LÜ Hui, et al. CIESC J, 2014, 65(9): 3718–3723.
- [28] 王子帅, 王耀强, 肖刚, 等. 磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> 可见光下光催化还原 Cr(VI)[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 4062–4071.  
WANG Zishuai, WANG Yaoqiang, XIAO Gang, et al. CIESC J, 2019, 70(10): 4062–4071.
- [29] NAYL A A, AHMED I M, ABD-ELHAMID A I, et al. Selective

- sorption of <sup>134</sup>Cs and <sup>60</sup>Co radioisotopes using synthetic nanocopper ferrocyanide-SiO<sub>2</sub> materials[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 234: 116060.
- [30] LI Y, GUO Y, LIU Y Z. Synthesis of high purity TiO<sub>2</sub> nanoparticles from Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in presence of EDTA as complexing agent[J]. *China Particuology*, 2005, 3(4): 240–242.
- [31] SU Y Y, TENG Z G, YAO H, et al. A multifunctional PB@mSiO<sub>2</sub>-PEG/DOX nanoplatfrom for combined photothermal-chemotherapy of tumor[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(27): 17038–17046.
- [32] SONG H O, ZHOU Y, LI A M, et al. Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin[J]. *Desalination*, 2012, 296: 53–60.
- [33] RAJ K A, VISWANATHAN B. Single-step synthesis and structural study of mesoporous sulfated titania nanopowder by a controlled hydrolysis process[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1(11): 2462–2469.
- [34] PAN Y B, ZHANG Y L, HUANG Y G, et al. Functional Ag-doped coralloid titanasilicate zeolite (cts-Ag) for efficiently catalytic and photodegradative removal of free cyanides and copper/zinc-cyanide complexes in real wastewater[J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 926: 166848.

## Preparation of Three-Dimensional Macroporous SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Material and Adsorption-Photocatalytic Degradation of Cyanide Wastewater

WEI Penghai, ZHANG Yali, HUANG Yaoguo, CHEN Linlin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong university of technology, Zibo 255000, Shandong, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Photocatalytic oxidation degradation of cyanide is an effective technology to treat cyanide wastewater. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> is a common catalyst. A preliminary research indicates that the pore structure of SiO<sub>2</sub> has a certain influence on the degradation of cyanide and the removal of zinc and copper. If TiO<sub>2</sub> particles are only loaded on the surface of mesoporous SiO<sub>2</sub>, the contact between the surface of SiO<sub>2</sub> and the target substance in wastewater is reduced, thus affecting its adsorption performance. In this study, a macroporous SiO<sub>2</sub> was prepared, and TiO<sub>2</sub> particles were loaded on the surface and in three-dimensional interconnected channels of SiO<sub>2</sub>, thus increasing the adsorption sites on the surface of SiO<sub>2</sub> and improving the adsorption performance of target pollutants, and enhancing its efficiency of treating cyanide in wastewater.

**Methods** Gravity self-assembled polystyrene microspheres (PS) were used as hard templates, impregnated in silica sol for 8.0 h, dried in an oven at 60 °C, and roasted in a Muffle furnace at 550 °C for 10 h to obtain macroporous SiO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> precursors were prepared by a sol-gel method and roasted at 500 °C for 90 min. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites with a three-dimensional interconnected macroporous structure were prepared. The wastewater and materials were placed and mixed in a beaker in a certain proportion. After stirring magnetically for a period of time, a small air pump was used to pump air into the bottom of the beaker at room temperature, and a high-pressure mercury lamp was used as the light source for photocatalytic oxidation of the wastewater. The effects of TiO<sub>2</sub> particle loading mass, catalyst dosage, catalytic time, adsorption time on the treatment of cyanide wastewater were investigated. N<sub>2</sub> adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and other characterization techniques were used to determine the structural characteristics of the material and its adsorption-catalytic degradation mechanism.

**Results and discussion** PS presents a monodisperse, independent and spherical structure with a particle size of 1.65 μm. PS templates are arranged in an orderly manner, independent of each other but closely connected, and they do not show a large continuous structure. SiO<sub>2</sub> is a three-dimensional ordered macroporous structure with a pore size of 1.2 μm, which is smaller than the diameter of microspheres, indicating that the skeleton structure shrinks during the roasting process. SiO<sub>2</sub> particle is broken mainly because of mechanical grinding. The long distance of the channels is orderly, the large holes are uniform and interconnected through small holes. The sizes of the small holes are 170–220 nm, the holes are formed due to the accumulation of microspheres. TiO<sub>2</sub> particles are fragmented and loaded on the concave surface of SiO<sub>2</sub>. The particle size of TiO<sub>2</sub> is uneven, and smaller than the pore size of SiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> particles are evenly dispersed on the surface of SiO<sub>2</sub> or in the physical structure of the cavity, which eliminates the agglomeration of TiO<sub>2</sub>. N<sub>2</sub> adsorption-desorption test shows that the SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> material has a large pore structure, and the specific surface area is increased by 5 times, compared with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The thermogravimetric curve shows that the materials have less weight loss at 250–800 °C. The X-ray diffraction pattern of the material shows that the diffraction peak intensity of SiO<sub>2</sub> loading with TiO<sub>2</sub> particles decreases. The experimental results show that the degradation efficiency of total cyanide and the removal efficiencies of copper, iron and zinc are 98.79%, 99.10%, 100.00% and 92.26%, respectively, under the optimum conditions (*i.e.*, 10% of TiO<sub>2</sub> particle loading mass, 0.35 g of the material mass when treating 100 mL cyanide wastewater, 1.0 h of dark adsorption and 4.0 h of illumination time). The material was regenerated in a sulfuric acid solution by ultrasonic treatment. Under the same

experimental conditions, the total cyanide degradation efficiency is reduced by 4.95% after three catalytic cycles, indicating that the material has strong stability and reusability. The XRD results before and after adsorption-catalysis show that ZnO, CuSCN,  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are adsorbed on the surface of the material. The FTIR results show that a characteristic peak of  $\text{C}\equiv\text{N}$  appears on the surface of the material after 1-h adsorption and a characteristic peak of  $\text{NO}_3^-$  appears after 4-h catalysis. The EDS of the material after 1-h adsorption shows that cyanide is adsorbed on the surface of the material, and metal ions are uniformly distributed on the surface of the material. The EDS of the material after 4-h illumination shows that the metal content is higher than that after 1-h adsorption, and the distribution of Si and Ti is uniformly crossed. The results of free radical quenching experiment show that electron capture by oxygen is the main factor to improve the catalytic effect.

**Conclusions** Macroporous  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  materials were prepared by PS self-assembly template, impregnation, roasting and loading, which were used to treat cyanide wastewater. Under optimal experimental conditions, the degradation efficiency of total cyanide and the removal efficiencies of copper, iron and zinc were 98.79%, 99.10%, 100.00% and 92.26%, respectively. The three-dimensional ordered pore structure of macroporous  $\text{SiO}_2$  made  $\text{TiO}_2$  particles evenly dispersing on its surface and inside the cross-linked pore. The mechanism indicated that the cyanide was degraded into non-toxic nitrogen oxides and carbon oxides, and the metals were removed by precipitation.

**Keywords** photocatalysis; adsorption; cyanide wastewater; metal cyanide complexes