

“微超酸”改性硅藻土 对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 的吸附性能研究^①

张馨予¹, 彭敬东²

1. 西南大学附属中学, 重庆 400715; 2. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715

摘要:以天然硅藻土为原料, 通过微波、超声、酸化制备得到“微超酸”改性硅藻土. 探讨了该改性硅藻土对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 3 种重金属离子的吸附效果及影响因素. 实验结果表明, 在一定范围内, 提高溶液 pH 值、延长吸附时间、升高吸附温度、增加吸附剂的用量均可提高 3 种金属离子的吸附去除效果; “微超酸”改性硅藻土对 3 种金属离子的等温吸附符合 Langmuir 方程.

关键词:硅藻土; 改性; 重金属; 吸附

中图分类号: G232

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2018)09-0090-05

随着时代的发展, 工业化进程大踏步向前, 在经济效益提高的同时, 也产生了大量含有重金属的污染物. 常见的重金属污染包括汞、镉、银、锰、镍和钴等, 大部分重金属污染物进入水体和土壤后由于无法消解而逐年增加^[1], 从而引发更大的危害. 硅藻土因其对重金属离子具有一定的吸附能力而被当作优良的吸附剂广泛应用于污水处理^[2-3]. 为达到更好的重金属吸附效果, 本研究以天然硅藻土为原料, 在酸性条件下通过微波和超声处理, 得到“微超酸”改性硅藻土, 并对该硅藻土的重金属离子吸附性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

浓盐酸, 无水乙醇, 氢氧化钠(分析纯, 重庆川东化工集团有限公司); $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂); 硅藻土(325 目, 吉林省临江天元催化剂有限公司).

SZ-93 型自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂), D971 型增力无极恒速搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), SHT 型数显恒温搅拌电热套(山东鄄城华鲁电热仪器有限公司), KQ3200DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), DZF-6050 型真空干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司), TAS-986 型原子吸收光谱(北京谱析通用仪器有限责任公司), JA1003A 型电子天平(上海精天电子仪器有限公司), SDT-Q600 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司), PHS-FE20 型 pH 计(上海梅特勒-托利多仪器有限公司).

1.2 实验过程与方法

1.2.1 “微超酸”改性硅藻土的制备

称取 325 目的硅藻土 7 g 左右, 将其浸泡在 150 mL 4 mol/L 的盐酸中, 利用搅拌桨将两者混合均匀. 酸浸泡的硅藻土在微波条件下反应 1.5 h 后, 将其转移到超声仪中, 在 25~35 °C 条件下恒温超声 6 h. 反应完成后, 将溶液转移到 10 mL 的离心管中进行离心, 离心转速和时间分别为 9 000 r/min, 10 min. 用蒸馏水洗涤改性硅藻土, 重复上述离心操作 7~8 次至离心管上清液呈中性. 将洗涤至中性的硅藻土转移到烘

① 收稿日期: 2017-09-14

作者简介: 张馨予(2000-), 女, 大学本科学士, 主要从事功能化材料合成研究.

通信作者: 彭敬东, 教授.

箱中, 真空干燥 24 h 即可得到粉末状“微超酸”改性硅藻土。

1.2.2 吸附实验

称取 10 mg 改性硅藻土于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL 质量分数为 10^{-4} 的 Pb^{2+} 溶液, 用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值, 并借助磁力搅拌反应 24 h. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 溶液按同样的方法, 在改性硅藻土中吸附 24 h. 吸附完成后, 借助离心的方法, 将硅藻土和吸附残液进行固液分离, 取上清液测其质量浓度为 C , 重金属离子的吸附量的计算式为

$$D = (C_0 - C)V/m \tag{1}$$

式中: C_0 为吸附前金属离子的质量浓度(mg/L); C 为吸附后金属离子的质量浓度(mg/L); D 为硅藻土吸附容量(mg/g); V 为吸附溶液体积(mL); m 为硅藻土质量(g).

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对吸附效果的影响

取不同 pH 值的重金属标准溶液, 以 7 份为一组, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 3 种溶液的 pH 值分别为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 其他条件不变, 考察在不同 pH 值条件下硅藻土对 3 种金属离子吸附率的影响. 实验结果见图 1, 随着 pH 值的升高, 改性硅藻土对 3 种重金属离子的吸附容量都呈现升高的趋势. 当溶液 pH 值处于 2~5 时, 材料对吸附质的吸附容量偏低, 根据文献[4~6], 可以发现其原因有二: 一是因为在酸性区间, 大量的 H^+ 占据了硅藻土的孔道, 阻碍了重金属离子进入孔道, 同时吸附位点被 H^+ 占据, 与重金属离子之间形成竞争吸附的关系; 二是由于 H^+ 的浓度影响材料的表面电荷, 当 H^+ 浓度较高时, 表面电位电势高, 使得材料的静电吸附作用弱; 随着 H^+ 浓度的降低, 表面电位电势逐渐降低, 材料对重金属离子的静电吸附能力提高. 溶液的 pH 值直接影响材料的表面电势. 如图 2 所示, 随着溶液 pH 值的提高, 材料的表面电势呈现降低的趋势, 即溶液质子浓度的减少使得材料表面电荷的降低. 不同 pH 值条件下材料对重金属离子的吸附效果与材料的表面电势图的趋势一致. 材料表面的负电荷增加使得材料对重金属离子吸附效果更优, 即材料表面电势越低, 吸附性能越好[7~9].

天然硅藻土对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 的吸附容量随溶液 pH 值的变化趋势见图 3, 对比改性后的硅藻土对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 的吸附容量(图 1)可以发现, 经过改性后的硅藻土在不同 pH 值的条件下, 其吸附容量均比对应的原始硅藻土吸附容量更大, 说明经过“微超酸”改性后的硅藻土吸附性能得到了一定的提高.

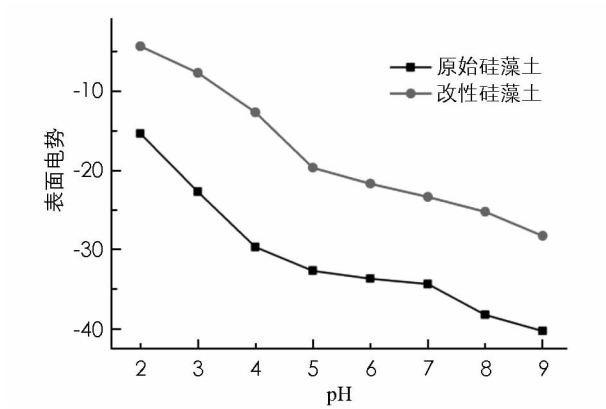


图 2 不同 pH 值下硅藻土的表面电势能

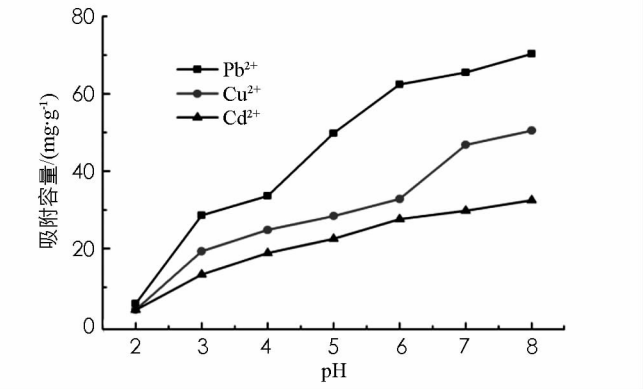


图 1 改性硅藻土吸附容量随 pH 值的变化趋势

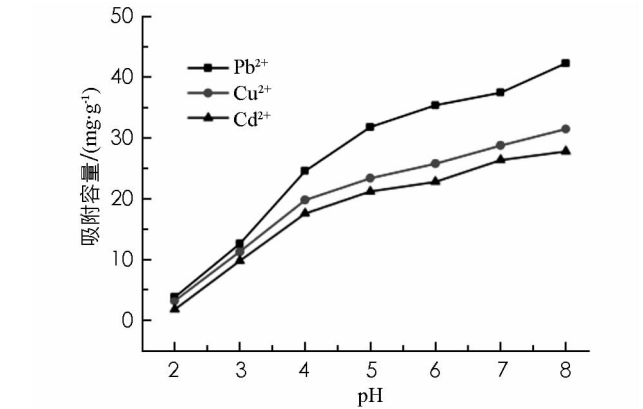


图 3 天然硅藻土吸附容量随 pH 值的变化趋势

2.2 吸附时间对吸附效果的影响(动态吸附)

在 25 ℃时,称取 10 mg 改性硅藻土,量取 20 mL 目标溶液,调节溶液 pH 值为 6.5 左右,控制不同的吸附作用时间,进行动态吸附实验. 3 种重金属离子的吸附容量随时间的变化见图 4. 随着吸附时间的延长,改性硅藻土对 3 种重金属离子的去除率均提高. 当吸附作用时间达到 70 min 的时候,吸附达到饱和,对吸附质的吸附不再随时间的变化而变化.

利用拟一级动力学和拟二级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \tag{2}$$

$$t/Q_t = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + t/Q_e \tag{3}$$

对数据进行拟合,式中: Q_e 和 Q_t 分别为每克材料在吸附平衡和在 t 时刻的吸附容量, $K_1(\text{min}^{-1})$ 和 $K_2(\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}))$ 分别为拟一级动力学和拟二级动力学的速率常数^[10-11]. 其拟合数据见图 5 和表 1. 利用拟二级动力学公式拟合的饱和吸附量(q_e)接近实际的饱和吸附量(Q_e),比较相关系数(R^2),不难发现动态数据更符合拟二级动力学公式. 这意味着动态吸附受到溶液质量浓度和吸附剂的用量的影响,同时化学吸附和化学键作用在吸附中占主导作用^[12-13].

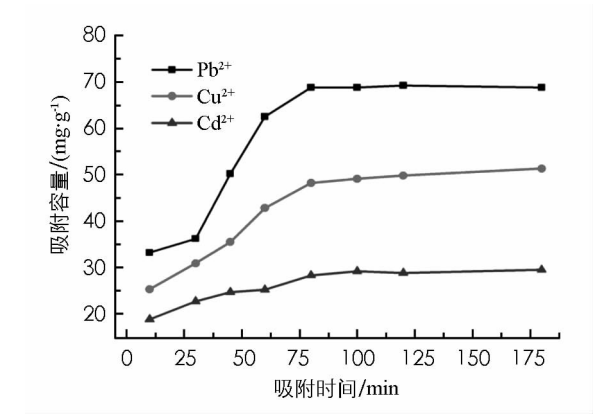


图 4 吸附时间对重金属吸附容量的影响

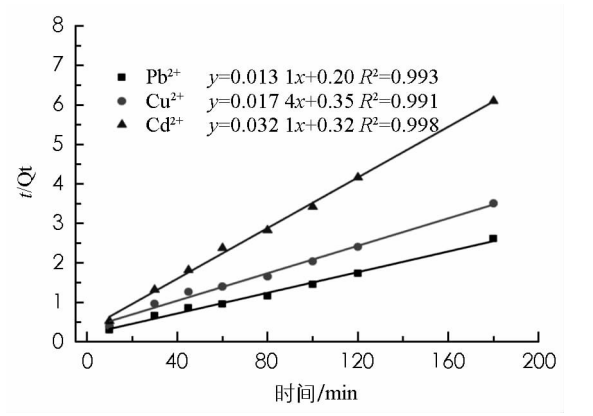


图 5 拟二级动力学公式拟合曲线

表 1 动态吸附拟一级动力学和拟二级动力学数据

材料	重金属	饱和吸附量 /(mg · g ⁻¹)	拟一级动力学		拟二级动力学		
			$K_1/(\text{min}^{-1})$	R_1^2	$K/(\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
改性硅藻土	Pb ²⁺	76.3	0.031	0.710	0.001	69.2	0.993
改性硅藻土	Cu ²⁺	57.5	0.022	0.904	0.001	51.3	0.991
改性硅藻土	Cd ²⁺	31.2	0.019	0.598	0.003	29.5	0.998

2.3 吸初始质量浓度对吸附效果的影响(等温吸附)

在 25 ℃环境温度下,称取 10 mg 改性硅藻土,量取 20 mL 目标溶液,调节溶液 pH 值为 6.5. 调节不同的溶液初始质量浓度,控制吸附时间为 3 h,进行等温吸附实验. 溶液的初始质量浓度对吸附容量的影响见图 6,随着溶液初始质量浓度的升高,改性硅藻土对重金属离子的吸附容量逐渐升高.

为了更好地理解材料对重金属离子的吸附能力,利用朗缪尔吸附公式和弗罗因德利克模型对等温吸附数据进行拟合,结果见图 7 和表 2. 结果表明,朗缪尔吸附模型与实际的等温吸附更接近,其相关系数(R^2)高于弗罗因德利克模型,这意味着改性硅藻土对 3 种重金属离子的吸附属于表面均匀的单层吸附^[2,14-15]. 朗缪尔吸附模型拟合的 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 的最大吸附容量分别为 129.9 mg/g, 103.1 mg/g, 64.52 mg/g, 改性硅藻土对 Pb²⁺ 的吸附效果最好,对 Cd²⁺ 的吸附能力最弱. “微超酸”改性硅藻土对 3 种金属离子的等温吸附均符合 Langmuir 方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{b Q_m} \tag{4}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{5}$$

式中, $C_e(\text{mg/L})$ 为吸附平衡时, 溶液中剩余重金属离子的质量浓度, $Q_e(\text{mg/g})$ 为金属离子平衡时的吸附容量, $Q_m(\text{mg/g})$ 为材料的最大吸附量. 常数 b 代表材料对金属离子的吸附亲和力, K_F 和 n 分别代表弗罗因德利克模型的常数, 与吸附能力和强度有关^[16].

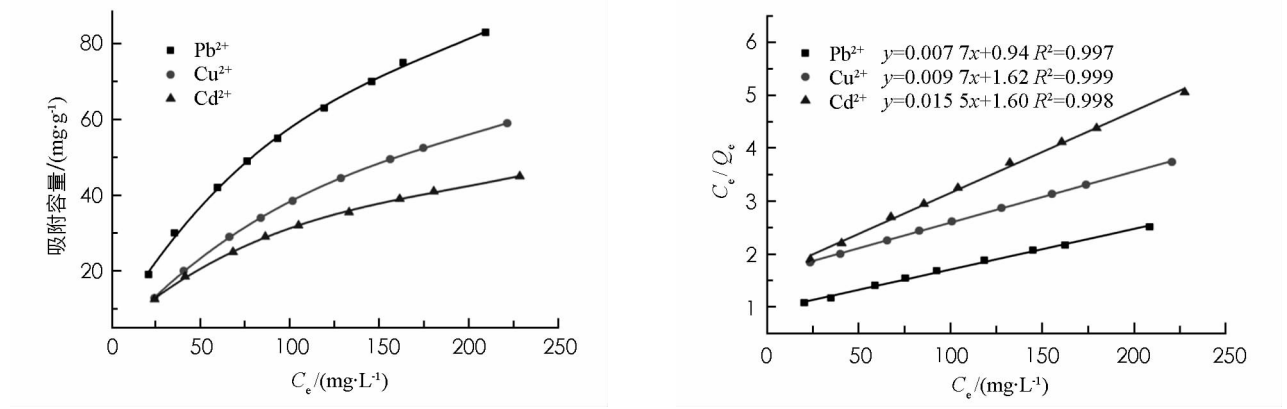


图 6 溶液初始质量浓度对重金属吸附容量的影响

图 7 朗缪尔吸附公式对等温吸附拟合

表 2 朗缪尔等温吸附和弗罗因德利克等温吸附参数

重金属	朗缪尔模型			弗罗因德利克模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
Pb^{2+}	129.9	0.082	0.997	3.099	1.592	0.990
Cu^{2+}	103.1	0.006	0.999	1.595	1.452	0.991
Cd^{2+}	64.52	0.010	0.998	2.253	1.777	0.989

3 结 论

研究了“微超酸”改性硅藻土的制备方法和原理, 并探讨了其在水相中对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 3 种重金属离子的吸附性能及机理. 实验结果表明, “微超酸”改性硅藻土对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 具有良好的吸附作用, 其吸附性能明显优于天然硅藻土. 在相同条件下, “微超酸”改性硅藻土对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 的吸附性能从强到弱依次为 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . 对于同一种金属离子的吸附, 溶液 pH 值、吸附时间及离子初始质量浓度均对吸附效果有一定的影响, 其吸附效果随 pH 值的升高而增强; 吸附量随吸附时间延长而增大, 当吸附时间大于 3 h, 吸附量趋于饱和; 除此之外, 吸附量还受重金属离子初始质量浓度的影响, 随着离子初始质量浓度的增大, 吸附性能也逐渐增强.

参考文献:

[1] 魏复盛, 洪水皆, 寇洪如. 水和废水监测分析方法指南 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 12.

[2] 于 漭, 包亚芳. 硅藻土在污水处理中的应用 [J]. 中国矿业, 2002, 11(2): 33—36.

[3] 刘 洁, 赵东风. 硅藻土的研究现状及进展 [J]. 环境科学与管理, 2009, 34(5): 104—106, 161.

[4] 李增新, 王国明, 孟 韵, 等. 壳聚糖改性硅藻土处理实验室有机废液 [J]. 实验技术与管理, 2009, 26(8): 23—24.

[5] 李门楼. 改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究 [J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2004, 19(3): 81—84.

[6] 郑水林, 王利剑, 舒 锋, 等. 酸浸和焙烧对硅藻土性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1382—1386.

[7] 袁 笛, 王 莹, 李国宏, 等. 硅藻土吸附工业废水中汞离子的研究 [J]. 环境保护科学, 2005, 31(2): 27—29.

[8] 陈方明, 陆 琦. 天然矿物材料在废水处理中的应用 [J]. 化工矿产地质, 2004, 26(1): 35—40.

[9] 蒋小红, 曹达文, 周恭明. 改性硅藻土处理城市污水技术的可行性研究 [J]. 上海环境科学, 2003, 22(12): 983—986.

[10] 刘转年, 金奇庭, 周安宁. 废水的吸附法处理 [J]. 水处理技术, 2003, 29(6): 318—322.

[11] 罗智文, 陈琳, 莫小平. 硅藻土的吸附机理和研究现状 [J]. 内江科技, 2008, 29(9): 110—123.

[12] 谷晋川, 刘亚川, 张允湘. 硅藻土提纯研究 [J]. 非金属矿, 2003, 26(1): 46—47.

[13] 詹树林, 林俊雄, 方明晖, 等. 硅藻土在工业污水处理中的应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2006, 26(9): 10—13.

[14] 赵芳玉, 薛洪海, 李哲, 等. 低品位硅藻土吸附重金属的研究 [J]. 生态环境, 2010, 19(12): 2978—2981.

[15] 郑慧. 重金属废水的处理技术现状和发展趋势 [J]. 广东化工, 2009, 36(10): 134—135.

[16] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展 [J]. 环境保护科学, 2010, 36(3): 22—24, 108.

On Absorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
ions by Modified Diatomite

ZHANG Xin-yu¹, PENG Jing-dong²

1. High School Affiliated to Southwest University, Chongqing 400715, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: In this assay, the modified diatomite is prepared via processes of microwave, ultrasound, and acid treatments to natural diatomite. Meanwhile, those key experimental parameters are optimized to achieve high-efficacy absorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} in aqueous phases on modified diatomite. The experimental results indicate that, with the increase of pH value, absorption time, temperature and quantity of sorbent, the effects on the absorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} were improved. Moreover, the models of isothermal absorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ions are demonstrated according to Langmuir equations.

Key words: diatomite; modification; heavy metal ions; absorption

责任编辑 潘春燕