

MnO₂改性硅藻土对 Pb²⁺的吸附研究

谢茜 周晓军

江阴秋毫检测有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i10.1076

[摘要] 制备了MnO₂改性硅藻土,探究了对含Pb²⁺废水的吸附性能,用XRD、FITR、N₂吸附脱附和零电荷点等手段进行表征,考察其预吸附、pH因素、吸附剂用量、动力学、温度、浓度变化和解吸对Pb²⁺的吸附效果影响变化。结果表明: pH为4.00、吸附剂用量为0.05g、平衡时间30min,环境温度35℃时MnO₂改性硅藻土对100mg/L含铅废水吸附效果最好,最大吸附量为85.26 mg/g; 吸附过程符合准二级动力学方程和Freundlich模型,经Dubinin-Radushkevich模型计算,吸附机理属于化学吸附; 用0.5mol/LHCl解吸效果最好。

[关键词] 硅藻土; MnO₂; Pb²⁺; 吸附

中图分类号: U664.9+2 **文献标识码:** A

1 绪论

如今,工业科技不断发展,但伴随的却是环境的日益恶化。环境污染目前是全球性的重要难点,人类的发展离不开工业的发展,但就目前来说工业进步带来问题的是自然资源不断被索取,环境被严重破坏。温室气体过量排放造成的气候变化、臭氧层破坏、广泛的大气污染导致的酸沉降、水体污染等都是人类在发展史上遇到的困难。

水污染指的是水体的污染物上超出水中物质的含量和自净能力,进而造成水体的化学和物理性质发生改变,使水体的生态系统和部分功能破坏。造成水污染的来源很广泛,向水中排放未达到国标的生活污水和重工业废水、化工企业废水等等,都会造成极其严重水体污染,且治理方法困难,周期长。而Pb²⁺废水是重金属废水里的重点控制重金属污染元素。

1.1 重金属废水

重金属废水指的是机械制造、化工、电子等工业制造过程中排出的含有重金属的废水。重金属废水对环境的污染相当严重,并且对人类的健康安全也有很大危害。废水里的重金属不会减少或消失,却能转移位置和变换其物化形态。

1.1.1 重金属废水的主要来源

重金属废水指的是水中重金属含量超标和重金属化合物含量较高的废水。其中绝大多数是矿上开发、锻造钢铁、冶金等化工企业排放的废水,重金属通常不能被破坏。因此只能选择使用不同方法改变他们的化学性质。

1.1.2 铅的特征

铅本身是一种十分柔软的弱金属,有毒,同样是重金属,本身的颜色是青白色,在空气中发生反应表面快速被氧化,形成暗灰色的氧化物覆盖状。因为铅分布范围广,易提取和加工,所以铅从古代开始就被使用,直到上个世纪人类认识到铅对环境的污染严重,对铅的应用开始减少。

1.1.3 铅的危害

铅本身在自然环境里不会减少,却可能会通过积累及生态系统而不断聚集,达到对生态环境及人体健康有害的浓度。某些特殊的微生物,甚至会把铅转变为毒性更加猛烈的含铅化合物。铅是人体内不必需的微量元素之一,能够沿着人体消化系统、皮肤进入人体中,但是进入人体里的铅很难被排出,而且伴随着食物链的富集作用,也许会在各个营养级里大量沉降,并随人类的饮用或食用进入人体,在人体各处中不断富集。即便离开了污染源地区,或通过治疗降

低了血铅的浓度,受损组织也很难得到修复^[1]。

1.1.4 水体铅污染的治理现状

去除Pb²⁺主要使用的方法有化学沉淀法、膜过滤法和吸附法等^[2]。化学沉淀法是治理铅废水污染的常用方法,原理是投入沉淀剂与废水里的铅离子发生反应,将离子铅转化为不溶水的沉淀,并过滤清除。但是沉淀法对处理溶液的pH和离子浓度有要求,pH需要达到9.2-9.5,且处理成本高。

膜过滤法主要利用选择性渗透膜使膜两侧承受浓差、压差、电位差形成推动力,将Pb²⁺用膜拦截,达到去除Pb²⁺的目的。膜过滤法分离效果好,去除效率高,但是一般适用于低浓度Pb²⁺的处理,因为高浓度的铅离子会很快地污染渗透膜,使运行成本大大提高。

常用吸附法一般分为物理吸附和生物吸附,物理吸附主要采用天然粘土类吸附剂,一般是硅藻土、粉煤灰、活性炭等,硅藻土是一种环保材料,它的主要特点是具有硅氧四面体和铝氧八面体的层状结构。它具有较大的比表面积、活性基团和负电荷,能很好地吸附水中的Pb²⁺。硅藻土的优点是成本低而且对环境基本无危害,所以广泛应用于污水处理^[3-5]。生物吸附法的吸附剂绝大多数

情况下是具有吸附重金属能力的纤维或者菌类。生物法简单高效,使用范围广,受pH因素的影响极小。

还有一种方法就是离子交换法,例如离子交换树脂吸附。上世纪我国一些电镀厂就已经开始用这种方法去除含铬废水,发展到今天已经出现了多种不同的树脂吸附剂,它的优点在于吸附量大,且能多次循环利用,处理效果优秀,处理过后水质好。但缺点同样明显,首次投入使用需要的成本巨大,仪器操作必需规范,而且离子交换树脂再生及老化问题还在研究过程中。

1. 2 硅藻土

硅藻土石油硅藻类植物死亡之后的残留在水体中积淀形成的。硅藻土是具备特别多孔结构的天然非金属矿,成分主要是SiO₂^[6],含量越高,硅藻土的品质越好。硅藻土因为特别的性质及充足的储备量,近些年来在很多行业不同领域得到广泛的运用。但是原状硅藻土有杂质多、品质低的缺点,让大多研究人员采用多种不同的方法对低质量的原状硅藻土进行提纯,还有的研究者采用改性之后的硅藻土进行试验,都是用来提升硅藻土对重金属的吸附能力。

硅藻土是世界上分布最广泛的矿种之一,储量及其丰富。虽然储存丰富,但是可直接使用的原状硅藻土却很少,大多都带有杂质,我国长白山地区硅藻土矿是世界上最具有开发价值的矿脉之一。美国的硅藻土储量最多,我国第二,但是大多硅藻土都是用来制造附加值低的材料,而在发达国家,硅藻土确是竞争发展的战略性新兴产业。

1. 3 硅藻土的应用

(1) 硅藻土主要应用之一是生产助滤剂,主要用来提高工业过滤速率及澄清,啤酒行业也广泛运用^[7]。

(2) 建筑材料:硅藻土能显著增加产品的强度,并提高耐磨,耐高温等性能,还可以增强水泥的抗压强度^[8]。

(3) 硅藻土无毒无害,用于填充进入其他材料中提高强度和稳定性等,而且能降低成本,改善加工性能。

(4) 硅藻土也可以作为载体使用,例

如水处理中的加入可以提升絮凝效果,且能回收利用,直接做絮凝剂也可以降低污染情况,提高水质,降低成本。

(5) 其他方面:硅藻土可以被作为水泥使用,也可以应用到除臭剂和隔热阻燃材料等等^[9]。

1. 4 主要研究内容

(1) 本研究中,先对硅藻土进行搅拌、烘干等步骤进行预处理,之后用MnCl₂改性硅藻土。

(2) 实验室制备模拟废水,用制备的改性硅藻土对废水进行吸附试验,测量数据,了解锰氧化物改性硅藻土对含铅废水的影响,为现实处理含铅废水提供基础。

2 实验内容和表征

2. 1 实验仪器及药品

整个实验研究中使用的都是去离子水。使用仪器和药品具体如表2. 1和表2. 2:

表2. 1 实验仪器

设备名称	规格	生产厂家
电热鼓风干燥箱		天津市泰勒斯仪器有限公司
磁力搅拌器	85-1	常州国华电器有限公司
精密增力电动搅拌器	JJ-1	常州国华电器有限公司
离心机	TDL-40B	上海安亭科学仪器厂
数显恒温水浴锅	HH-2	常州国华电器有限公司
原子吸收分光光度计	TAS-990	北京普析通用有限公司
实验室 pH 计	PHSJ-6L	上海仪电科学仪器有限公司
电子天平	AL104	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
全温振荡器	HZQ-QX	哈尔滨市东联电子技术开发有限公司
粉末 X 射线仪	D8	德国布鲁克公司
比表面积分析仪	3H-2000 PM1	北京贝仕德仪器科技有限公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet -iS10	赛默飞世尔科技(中国)有限公司

表2. 2 实验药品

试剂名称	生产厂家
盐酸	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	天津市福晨化学试剂厂
氯化钾	天津市福晨化学试剂厂
硅藻土	上海市奉贤奉城试剂厂
硝酸铅	天津市福晨化学试剂厂
氯化锰	天津市永大化学试剂有限公司

2. 2 样品的制备

称取100g硅藻土加入400mL去离子水,电磁搅拌24h,洗涤去除杂质后放入鼓风干燥箱,在105℃条件下烘干4h。

取30g干燥的硅藻土精土加入100mL 6mol/LNaOH溶液中,在水浴90℃温度下搅拌2h,静置后除去上清液,再加入200mL浓度为2. 5mol/L的MnCl₂溶液(用HCl调节pH至1-2防止锰析出),静置2h,除去上清液。将剩余混合物浸泡于6mol/L的NaOH溶液中过夜。抽滤(或离心)多次,洗涤至滤液近中性,105℃烘干。烘干之后用筛子过筛,装袋。

2. 3 模拟废水的制备

用小烧杯称取1. 5990gPb(NO₃)₂(110℃烘干2h)溶于200mL水中,加10mL浓硝酸,定量移入1000mL容量瓶中,将小烧杯洗涤2-3次,洗涤后的蒸馏水转移至容量瓶中,加水至标线,所得溶液Pb²⁺浓度为1000mg/L。

2. 4 实验方法

用实验室预先制备的MnO₂改性硅藻土样品在不同条件下研究它对Pb²⁺的吸附能力,如改变pH、温度、浓度、振荡时间等等。

2. 5 实验中稀释及pH调节溶液的制备

0. 1mol/LNaOH: 称取0. 2gNaOH固体,加入50mL去离子水。

0. 5mol/LHAc: 称取1. 0gNaOH固体,加入50mL去离子水。

0. 1mol/LHNO₃: 用移液管取1. 735mL浓硝酸加入250mL容量瓶中,加入去离子水定容至标线。

0. 5mol/LHNO₃: 用移液管取34. 6mL浓硝酸加入1000mL容量瓶中,加入去离子水定容至标线。

0. 01mol/LHNO₃: 量取100mL之前配置完成的0. 1mol/L硝酸溶液于1000mL容量瓶中,定容至1000mL。

1%稀硝酸: 从65%-68%浓硝酸中取31mL加入到2000mL容量瓶中,加去离子水定容至标线。

0. 1mol/LKCl: 用天平称取7. 35g的KCl放入烧杯中,加入50mL蒸馏水溶解,转移至1000mL的容量瓶中,用蒸馏水洗涤烧杯2-3次,洗涤后的水转移至容量瓶中,最后加入去离子水定容至1000mL。

0.5mol/LHCl:量取约41.7mL的浓盐酸于1000mL容量瓶中,加入去离子水定容至1000mL。

0.1mol/LHCl:量取200mL上面配好的0.5mol/L的盐酸溶液于1000mL容量瓶中,加入去离子水定容至1000mL。

0.01mol/LHCl:量取100mL之前配制完成的0.1mol/L盐酸溶液于1000mL容量瓶中,加入去离子水定容至1000mL。

2.6样品表征

2.6.1 XRD分析

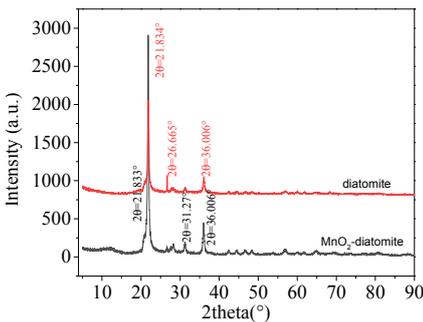


图2.1 样品的XRD图

在硅藻土的XRD图中,在2θ为21.834°、31.27°、36.006°的位置出现较强的衍射峰,与α-SiO₂(PDF-#39-1425)的谱峰一致^[10],在MnO₂改性硅藻土的XRD图中,在2θ为26.665°位置出现较强的衍射峰(PDF-#42-1316),是MnO₂的特征峰。

2.6.2 FTIR分析

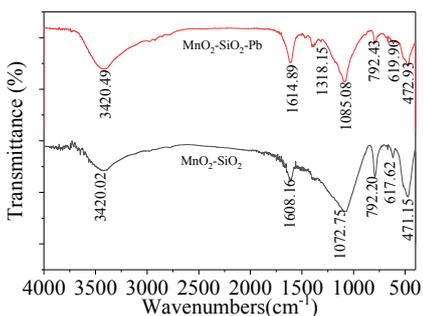


图2.2 MnO₂改性硅藻土的红外光谱

图2.2为MnO₂改性硅藻土吸附Pb²⁺前后的红外光谱图。在图中,3420.02cm⁻¹是硅烷醇羟基(Si-O-H)振动吸收峰,1608.16cm⁻¹处是硅藻土表面羟基(H-O-H)的振动吸收峰。在1072.75cm⁻¹处有一个宽而强的吸收峰,是由-Si-O-Si-键的反对称伸缩振动引起的。792.20cm⁻¹和617.62cm⁻¹是硅烷醇羟基

final 作图, pH值稳定不变的平台所对应的 pH

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
振荡前 pH	2.007	3.004	4.006	5.007	6.004	7.003	8.005	8.994
质量 (g)	0.1008	0.1006	0.1005	0.1001	0.1004	0.1003	0.1009	0.1002
振荡后 pH	2.102	5.112	6.908	6.991	7.024	7.109	7.315	7.115

(Si-O-H) 振动吸收峰,471.15cm⁻¹处的吸收峰是Si-O-Si键的变形伸缩振动吸收峰。

吸附Pb²⁺后,3430.72cm⁻¹处的峰变为3402.49cm⁻¹,硅藻土表面羟基(H-O-H)的振动吸收峰变为1614.89cm⁻¹,主要原因是氢键的强度发生变化。

2.6.3 N₂吸附-脱附曲线测试

硅藻土负载MnO₂前后样品的N₂吸附-解吸曲线分别见图2.3和2.4。

水洗烘干后的硅藻土的BET比表面积为1.7116m²/g,用MnO₂改性后的样品的比表面积为38.3584m²/g,说明硅藻土表面成功地负载了MnO₂。

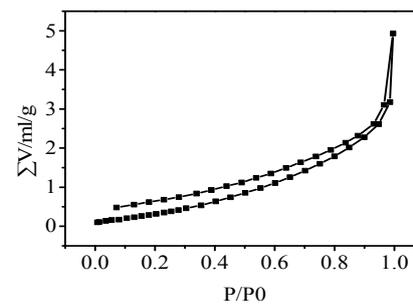


图2.3 水洗烘干后吸附-脱附等温线

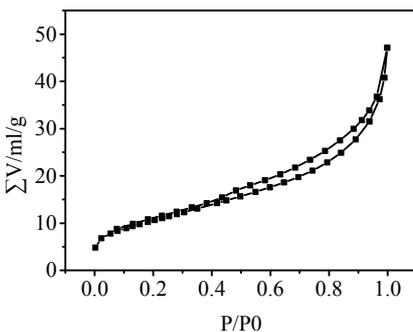


图2.4 MnO₂改性后硅藻土吸附-脱附等温线

2.6.4 零电荷点(pH_{pzc})

在一系列锥形瓶中,加入50mL0.1mol/LKCl溶液,用0.1mol/LHCl或NaOH分别调节至不同pH值(pH_{initial}=2-9),要求加入的HCl或NaOH量要尽可能少。分别加入0.1000g样品,瓶子加塞(保鲜膜)封闭。在室温下以120rpm速度振荡6h。反应结束后,过滤,测定滤液pH值(pH_{final})。以

pH_{initial}~pH_{final}作图,pH值稳定不变的平台所对应的pH值即为pH_{pzc}^[11]。具体实验数据如表2.3和图2.5散点图:

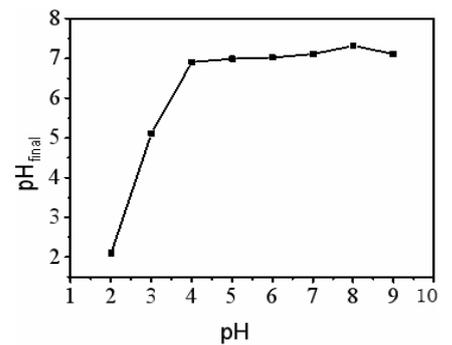


图2.5 零电荷点数据图

3 实验数据分析

3.1 预吸附

取50mL50mg/LPb²⁺模拟废水。调节pH至5.00,再加入硅藻土样品0.1000g,再25℃下以120rpm振荡2h。调节pH使用0.1mol/L或0.5mol/LHNO₃和NaOH,尽可能少加影响溶液体积。振荡结束后用滤纸过滤,倒掉前10mL,剩下的溶液用原子吸收分光光度计测量剩余Pb²⁺浓度。预吸附需要平行3份。

实验数据如表3.1

序号	1	2	3
pH设计	5.0	5.0	5.0
pH实际	5.004	5.004	5.004
质量 (g)	0.1004	0.1002	0.1004
振荡时间 (h)	2	2	2

通过以上数据发现,50mL/LPb²⁺满足实验需求,0.1000g的硅藻土投加量吸附效果优秀。

3.2 pH因素

在7个锥形瓶中分别取50mL50mg/LPb²⁺模拟废水,分别调节pH至3、4、5.00、5.50、6、7、7.5,加入样品0.1000g,在25℃下以120rpm振荡2h。调节pH使用0.1mol/L或0.5mol/LHNO₃和NaOH,尽可能少加影响溶液体积。振荡结束后用滤纸过滤,倒掉前10mL,剩下的溶液用原子吸收分光光度计测量剩余Pb²⁺浓度,用

下方公式计算吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

其中 q_e 为吸附量 (mg/g), C_0 为 Pb^{2+} 溶液的初始浓度 (mg/L), C_e 为吸附后剩余溶液 Pb^{2+} 的浓度 (mg/L), V 是溶液体积, m 为吸附剂的投加量 (g/L)。图3.1散点图是 MnO_2 改性硅藻土在不同初始pH下对 Pb^{2+} 吸附能力的影响。

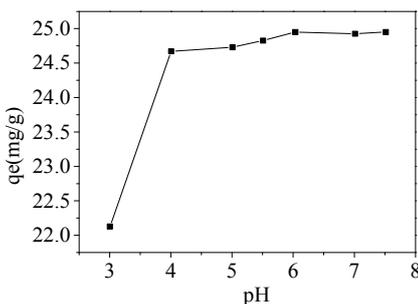


图3.1 pH的改变对改性硅藻土吸附的影响

实验过程中,当pH大于5.50时溶液产生白色沉淀,过滤时可能将铅离子沉淀过滤掉影响实验数据。

由图可知,pH在到达4附近时吸附量基本平衡,之后基本保持不变;吸附量在pH增加时上升,但接近中性后上升幅度降低,较为稳定;在溶液为酸性时,吸附效果较差。分析原因:硅藻土外层的电位是影响吸附效果的主要因素之一,pH值的高低改变了硅藻土外层的电位,伴随着pH的升高,硅藻土外层的负电荷就越来越多,将带正电的 Pb^{2+} 、 $Pb(OH)^+$ 吸附到硅藻土外层上。硅藻土本身吸附能力不弱, MnO_2 改性后使硅藻土表面存在大量锰氧化物,增大了比表面积,对重金属离子吸附能力加强。

改性硅藻土样品制备时用离心机离心至中性,加入到强酸性溶液中使得溶液的pH变化, H^+ 浓度过高抑制了吸附反应的进行,吸附量降低,之后溶液pH升高抑制力降低,但吸附基本达到饱和,吸附量趋向平稳。实验误差也是因为样品硅藻土可能存在没有离心完全,还存在一定碱性,与酸性溶液反应,溶液在振荡前pH就已经改变,影响了实验,导致平衡点

可能前移。

通过实验可知,在处理强酸性铅离子废水时,需要先将溶液调节pH调节至中性,才能更有效率的去除铅离子

3.3 吸附剂用量因素

在6个锥形瓶中分别取50mL50mg/L Pb^{2+} 模拟废水,调节pH至5.0,分别投加0.05g、0.075g、0.1g、0.15g、0.2g、0.25g样品,在25℃下以120rpm振荡2h。调节pH使用0.1mol/L或0.5mol/L HNO_3 和NaOH,尽可能少加影响溶液体积。振荡结束后用滤纸过滤,倒掉前10mL,剩下的溶液用原子吸收分光光度计测量剩余 Pb^{2+} 浓度。实验数据如图3.2散点图:

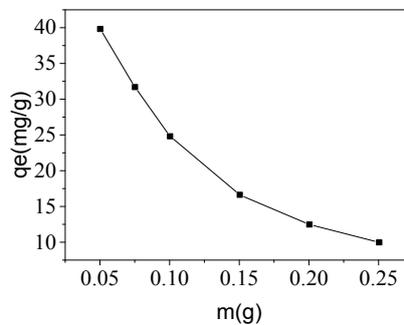


图3.2 吸附剂投加量的改变对改性硅藻土吸附的影响

由上面的图可以知道, MnO_2 改性硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附量随着硅藻土投加量成反比,投加量越大吸附量越小,在硅藻土样品投加量低的时候,溶液内的铅离子剩余过量,吸附量决定了吸附效率与去除率,在吸附时间充足时,吸附量较大,在吸附剂用量为0.05g时,改性硅藻土的吸附量为39.81mg/g,重金属去除率为79.94%,还有较多铅离子没有被硅藻土吸附,提高样品投加量能提高去除率。随着硅藻土投加量增多,硅藻土配位点被挡住不能发挥全部吸附能力,所以吸附量下降。当硅藻土投加量达到0.2500g时,吸附量最低,只有9.98g,测得数据发现剩余铅离子浓度为0,但硅藻土投加量过大导致很多很多硅藻土被浪费,单位质量去除率反而是最低。

3.4 动力学模型

恒温水浴锅温度调至15℃、25℃、35℃下,分别在8个锥形瓶中分别取50mL 50mg/L Pb^{2+} 模拟废水,调节pH至5.0样品

质量均为0.1g,转速120rpm,时间分别为5、15、30、60、90、120、150、180分钟。调节pH使用0.1mol/L或0.5mol/L HNO_3 和NaOH,尽可能少加影响溶液体积。振荡结束后用滤纸过滤,倒掉前10mL,剩下的溶液用原子吸收分光光度计测量剩余 Pb^{2+} 浓度。结果见图3.3散点图。

对实验数据进行准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合,以及Elovich模型和Weber-Morris模型的数据拟合。

3.4.1 准一级动力学

准一级动力学方程:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

其中 q_e 为平衡吸附量 (mg/g), k_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1}), q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g)。

实验数据拟合如图3.3和表3.2:

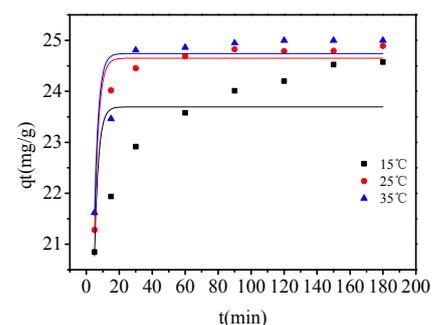


图3.3 准一级动力学

根据公式拟合时间和吸附量的拟合图可知,数据点都很好的散落在拟合曲线附近,15℃下的拟合参数 R^2 为0.499,25℃下的拟合参数 R^2 为0.799,35℃下的拟合参数 R^2 为0.945。振荡刚开始数据出现急剧升高的可能原因:样品硅藻土刚投加,吸附能力还没有完全发挥因此吸附量较低;但到达平衡之后,硅藻土吸附完全,趋于饱和,曲线变得平缓。

3.4.2 准二级动力学

准二级动力学方程:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

当 $t=0$ 时 $q_t=0$,带入公式求解微分方程可得:

$$qt = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k q_e t}$$

其中 q_e 为平衡吸附量(mg/g), k_2 为准二级动力学速率常数(min^{-1})。

实验数据拟合为图3.4和表3.2:

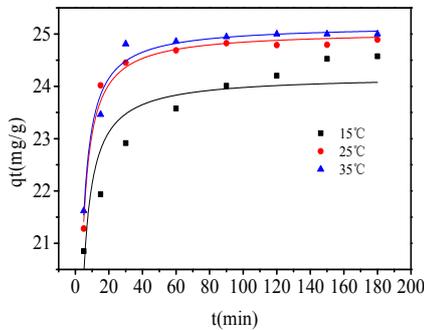


图3.4 准二级动力学

根据公式拟合时间和吸附量的拟合图可知,数据点都很好的散落在拟合曲线附近,15℃下的拟合参数 R^2 为0.832,25℃下的拟合参数 R^2 为0.971,35℃下的拟合参数 R^2 为0.984。

热力学方程为:

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

公式中的 E_a 是活化能(kJ/mol); T 是热力学温度(K); K_2 是准二级常数; R 是气体摩尔质量; A 是指前因子。

表3.2动力学模型拟合数据

温度(℃)	15	25	35
准一级动力学模型			
q_e (mg/g)	23.69	24.65	24.74
k (min^{-1})	0.419	0.396	0.4102
R^2	0.499	0.799	0.945
准二级动力学模型			
q_e (mg/g)	24.21	25.06	25.17
k (min^{-1})	0.044	0.046	0.047
R^2	0.832	0.971	0.984
E_a	3.124	3.079	3.058

综上,准二级动力学比准一级动力学更加符合改性硅藻土的吸附。

3.4.3 Elovich模型

Elovich方程一般可表达为:

$$q_t = a + b \ln(t)$$

公式中, t 是时间, q_t 是 t 时刻的吸附量, a 、 b 为Elovich模型方程参数。

实验数据如下图3.5和表3.3:

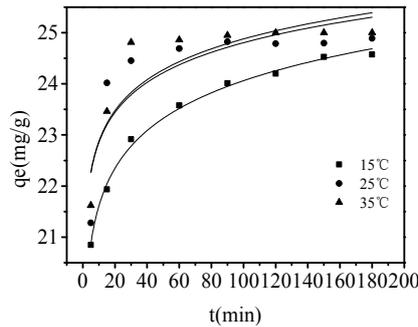


图3.5 Elovich模型拟合图

表3.3 Elovich模型拟合参数

温度(℃)	15	25	35
a	19.16	20.86	20.91
b	1.065	0.872	0.847
R^2	0.9949	0.8049	0.7149

根据公式拟合时间和吸附量的拟合图可知,15℃下的拟合参数 R^2 为0.995,25℃下的拟合参数 R^2 为0.805,35℃下的拟合参数 R^2 为0.717。看图可以直观的看见散点并不能很好的散落在曲线附近,因为Elovich方程一般是用于气体在固体上的化学吸附动力学模型,最近也被应用于液体吸附,改性硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附并不只有化学吸附。

3.4.4 Weber-Morris模型

Weber-Morris模型一般可以表示为

$$q = Kt^{0.5} + C$$

式中 C 是厚度、边界层常数, K 是扩散常数,如果公式拟合经过原点,说明实验过程内部扩散占主要部分,偏离了远点则表明外部扩散占主导。实验数据如下图3.6和表3.4:

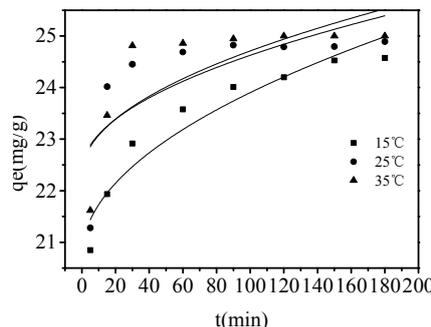


图3.6 Weber-Morris模型拟合图

表3.4 Weber-Morris模型拟合参数

温度(℃)	15	25	35
K	0.3177	0.2391	0.2242
C	20.7252	22.3188	22.3832
R^2	0.9112	0.5961	0.4789

综合以上数据分析,35℃吸附量及曲线都优于其他2种不同温度,说明温度对实验有一定影响;同一温度下,准二级动力学方程 R_2 都要优于准一级动力学,硅藻土吸附实验可能是吸热反应,环境温度提供的热量导致硅藻土能更早更快的吸附溶液中的铅离子,导致曲线前端上升较快,后期平衡状态吸附量也高于其他2种温度。

从实验曲线可以看出改性硅藻土对铅离子的吸附速率很快,前期吸附效率急速上升,后面缓慢降低,接近最大去除率;后期延长虽然提高了吸附量,但单位时间内吸附效率降低。可能原因分析:改性硅藻土表面或微孔结构存在着与水中重金属离子发生反应的某种物质或结构,实验前期能很快的吸附重金属离子,但过了一段时间硅藻土表面的负电荷越来越少,外部或表层结构吸附接近饱和,硅藻土内部虽然未能达到最大吸附,但游离的重金属离子不能进入内部或者进入速率相当缓慢,因此吸附效率降低。由实验可知,前30min是改性硅藻土吸附效率上升最快的。

准二级动力学模型最符合改性硅藻土吸附过程。

3.5等温吸附实验

恒温水浴锅中温度调至15℃、25℃、35℃下分别在8个锥形瓶中分别取50mL不同浓度 Pb^{2+} 模拟废水,浓度为30、50、80、100、150、200、300、400mg/L,调节pH至5.0,样品质量0.1g,以120rpm振荡2h。振荡结束后用滤纸过滤,倒掉前10mL,剩下的溶液用原子吸收分光光度计测量剩余 Pb^{2+} 浓度。数据用Langmuir模型和Freundlich模型进行拟合。

3.5.1 Langmuir模型

Langmuir模型公式^[12]为

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

公式中 q_e 为 MnO_2 改性硅藻土的平衡吸附量(mg/g); q_m 为吸附的最大吸附量(mg/g); C_e 为样品硅藻土吸附的平衡浓度(mg/L); K_L 为Langmuir吸附常数(L/mg)。实验数据拟合图如图3.7:

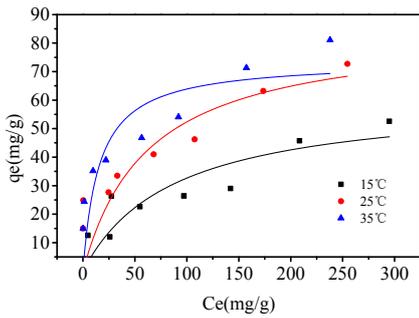


图3.7 MnO₂改性硅藻土Langmuir模型拟合图

3.5.2 Freundlich模型
Freundlich模型公式^[13]为

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

公式中q_e为MnO₂改性硅藻土的平衡吸附量(mg/g); C_e为样品硅藻土吸附的平衡浓度(mg/L); K_F为Freundlich吸附常数; n为Freundlich常数。实验数据如图3.8:

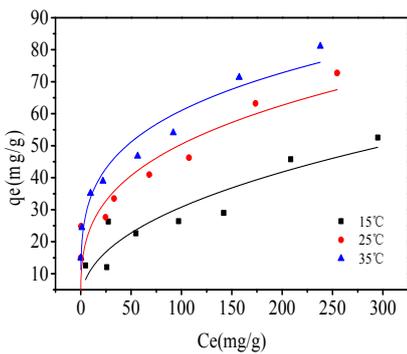


图3.8 MnO₂改性硅藻土Freundlich模型拟合图

采用马夸尔特标准偏差(Marquardt's percent standard deviation, MPSD)计算拟合偏差, 确定等温吸附模型拟合的有效性。计算式如下:

$$e(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{s-l} \sum_i \left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right)^2}$$

式中: s——采点个数;

l——模型中未知常数的

个数;

q_{exp}——实验数据直接计算出的吸附量, mg/g;

q_{cal}——不同模型拟合出的平衡吸附量, mg/g。

综合以上, Langmuir模型和Freundlich模型参数如表3.2:

表3.5 改性硅藻土Langmuir和Freundlich 等温参数

吸附等温式		Langmuir		
	K _L	q _m	R ²	e
15°C	0.012	61.01	0.6949	0.3501
25°C	0.016	85.26	0.5932	0.5415
35°C	0.064	73.87	0.6718	0.4971
吸附等温式		Freundlich		
	K _F	n	R ²	e
15°C	4.087	2.279	0.8324	0.2631
25°C	12.01	3.208	0.7353	0.4706
35°C	18.89	3.928	0.9516	0.1826

由上表可以看到Freundlich模型无论是R²还是马夸尔特标准偏差都优于Langmuir模型。

对实验数据采用Dubinin-Radushkevich模型^[14],

$$q_e = q_m \exp \left\{ -\beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right\}$$

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

公式中R是气体常数(8.314J/mol·K); T是绝对温度(K); C_e为样品硅藻土吸附的平衡浓度(mg/L); β为D-R常数; q_m为吸附的最大吸附量(mg/g)。

得出图3.9和表3.6:

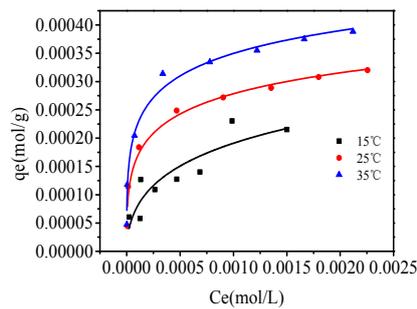


图3.9 等温Dubinin-Radushkevich模型拟合图

表3.6 Dubinin-Radushkevich模型拟合数据

T(K)	q _m (mg/g)	β	E _s (KJ/mol)	e(%)
288	5.89×10 ⁻¹	4.116×10 ⁻³	11.02	28.27
298	5.36×10 ⁻¹	2.235×10 ⁻³	14.96	32.49
308	6.21×10 ⁻¹	1.832×10 ⁻³	16.52	22.46

通过文献可知, 15°C和25°C在8~16kJ/mol, 吸附属于化学吸附, 35°C时大于16kJ/mol, 吸附过程主要是孔内扩散^[15]。

3.6解吸

在5个锥形瓶中取50mL100mg/LPb²⁺模拟废水, 分别加入样品0.5g, 在25°C下以120rpm振荡1h, 用滤纸过滤振荡后的溶液, 将滤纸放进烘箱进行烘干, 得到解吸样品。在6个锥形瓶中分别加入0.1g解吸样品, 再分别加入0.01mol/LHCl、0.1mol/LHCl、0.5mol/LHCl、0.1mol/LHNO₃、0.1mol/LHNO₃、0.1mol/LHNO₃, 放入全温振荡器以120rpm振荡1h。振荡结束后用滤纸过滤, 倒掉前10mL, 剩下的溶液用原子吸收分光光度计测量剩余Pb²⁺浓度。实验需做2份平行实验。具体实验数据如表3.7和表3.8:

实验过程中, 加入硝酸解吸的样品在振荡后溶液颜色发生改变, 溶液从褐色变化为近似粉红色, 0.5mol/LHNO₃颜色变化十分明显, 过滤后滤液仍然呈现粉红色, 剩下2种浓度轻微变色(过滤后颜色不可见), 可能是改性硅藻土上的MnO₂在酸性条件下溶解析出。分析可能原因: 强酸性的HNO₃与MnO₂改性硅藻土反应, 将锰析出, 使颜色变化为粉红色。

由表格数据可以直观的看出, 加入的溶液浓度越高, 解吸率越高, 也就说明酸性越大, 解吸率越大。HCl解吸率都高于HNO₃, 因此HCl更适合解吸。

4 结论

制备了MnO₂改性硅藻土, 用XRD、FT-IR、比表面分析等材料进行了表征。研究了MnO₂改性硅藻土对水溶液中Pb²⁺的吸附效果。考察了pH、吸附剂用量、时间、温度等因素对吸附的影响, 并进行了动力学、热力学分析, 结论如下:

(1)在硅藻土的XRD图中, 在2θ为21.834°、31.27°、36.006°的位置出现较强的衍射峰, 在MnO₂改性硅藻土的XRD图中, 在2θ为26.665°位置出现较强的衍射峰, 是MnO₂的特征峰; 在硅藻土的红外光谱图中, 3420.02cm⁻¹是硅烷醇羟基(Si-O-H)振动吸收峰, 吸附Pb²⁺后变为3402.49cm⁻¹; 水洗烘干后的硅藻土的

表 3.7 盐酸解吸样品解吸数据

序号	1	2	3	4	5	6
质量(g)	0.1005	0.1001	0.1002	0.1007	0.1004	0.1002
HCl 浓度 (mol/L)	0.5	0.1	0.01	0.5	0.1	0.01
AAS	0.996	0.576	0.442	0.991	0.446	0.495
稀释倍数	10	10	10	10	10	10
解吸率	50.6%	29.3%	22.5%	50.4%	22.7%	25.2%

表 3.8 HNO₃ 解吸样品数据

HNO ₃ 浓度 (mol/L)	0.5		0.1		0.01	
序号	1	2	3	4	5	6
AAS	0.864	0.928	0.534	0.637	0.291	0.449
解吸率(%)	43.9	47.2	27.1	32.37	14.8	22.9

BET比表面积为1.71m²/g,用MnO₂改性后的样品的比表面积为38.36m²/g,说明硅藻土表面成功地负载了MnO₂;零电荷点pH_{pzc}≈7。

(2)随着pH的增大,MnO₂改性硅藻土对Pb²⁺的吸附量增大:当pH为4.00时,吸附量为24.67mg/g,之后pH增大,吸附量基本保持不变;吸附剂的用量越大,吸附量越小:吸附剂用量为0.05g时,吸附量最大为39.81mg/g,加入0.25g时,吸附量最低,只有9.980mg/g。

(3)MnO₂改性硅藻土吸附Pb²⁺达到吸附平衡的时间为30min,动力学过程基本符合准二级动力学模型。

(4)MnO₂改性硅藻土对Pb²⁺的等温吸附过程更符合Freundlich模型,通过D-R公式得出Es(KJ/mol)分别为11.02、14.96、16.52,所以吸附过程主要以化学吸附为主。

(5)在0.01、0.1、0.5mol/L的浓度下,HNO₃和HCl溶液,对Pb²⁺的解吸效果最好的是0.5mol/L的HCl溶液,解吸率为47.2%,最低的是0.01mol/L的HCl溶液,解吸率只有14.8%。

[参考文献]

[1]赵丽红,李素霞,柯滨,等.铅污染现状及其修复机理研究进展[J].武汉工程学院学报,2006,2(1):43-46.

[2]门彬,王东升.重金属废水处理方法综述[J].水工业市场,2011,(8):65-68.

[3]M.Aivalioti,I.Vamvasakis,E.Gidar akos, BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite [J].Journal of Hazardous Mater,2010,(178):136-143.

[4]Bayat B. Combined removal of zinc(II)and cadmium(II)from aqueous solution by adsorption onto high-calcium trukish fly ash[J].Water Air and Soil Pollution, 2002,136(1/4):69-92.

[5]丁社光.硅藻土对铅离子的静态吸附实验研究[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2007,24(1):51-55.

[6]Al-Ghouti,M,Mhraisheh,S.Allen,et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J]. Journal of Enviromental Management,2003, 69(3): 229-238.

[7]王宝民,宋凯,韩瑜.硅藻土资源的综合利用研究[J].材料导报:纳米于新材料专辑,2017,25(2):468-469.

[8]杨哲斌.硅藻土在建筑装饰工程或家庭装修中的应用现状[J].中国建筑科技,2014,(2):18-20.

[9]李国昌,王萍.硅藻土的扩容处理及其在复合材料中的应用研究[J].中国非金属矿工业导刊,2000,14(2):19-20.

[10]杨南如,岳文海.无机非金属材料图谱手册[M].武汉:武汉工业大学出版社,2000.

[11]Pratap Chutia, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, et al. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites[J].Journal of Hazardous Materials, 2009,162(1):440-447.

[12]WeiJiang, Haijia Su, Hongyan Huo,Tianwei Tan.Synthesis and Properties of Surface Molecular Imprinting Adorbent for Removal of Pb²⁺[J].Applied Biochemistry and Biotechnology,2010, 160(2).

[13]M.L.Pantoja,H.Jones,H.Garelick ,H.G.Mohamedbakr,M.Burkitbayev.Therem ovalofarsenate from water using iron-modified diatomite(D-Fe):isotherm and columnexperiments[J].nvironmentalScience and Pollution Research,2014,21(1).

[14]江楠,姚逸风,徐驰,等.页岩气吸附模型的研究进展[J].化工技术与开发,2015,44(06):51-54.

[15]Smiciklas,I.D.,Milonjic,S.K.,Pf endt,P.,et al.The point of zero charge and sorption of cadmium(II)and strontium(II)ions on synthetic hydroxyapatite.[J]Separation and Purfication Technology,2000,(18)3:185-194.