

热活化改性硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附研究

谢茜 周晓军

江阴秋毫检测有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i10.1077

[摘要] 对硅藻土进行热活化改性,采用XRD,FT-IR, N_2 吸附-脱附和零点测量等手段对样品进行表征,研究了热活化改性硅藻土对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能,考虑了pH,吸附剂用量,反应时间和浓度的影响。结果表明,当 Pb^{2+} 浓度为20mg/L时,最佳条件为pH5.50,0.05g样品,30min。在35℃下最大吸附容量为5.82mg/g。吸附过程符合准一级动力学方程,等温吸附符合Freundlich模型。根据D-R模型计算的 E_s 值,吸附机制属于物理吸附。固定在样品上的 Pb^{2+} 可以用0.5mol/LHNO₃部分洗脱。

[关键词] 热活化改性硅藻土; 铅离子; 吸附; 动力学; 等温线

中图分类号: TQ424.22 **文献标识码:** A

1 绪论

1.1 铅离子污染的来源及危害

1.1.1 铅污染的来源

地球上的铅污染主要来自两个方面,一是自然来源,指飞扬的地面尘粒、森林火灾烟尘、火山爆发烟尘及气溶胶、海盐等自然现象释放到环境中的铅。但人为活动是构成环境污染的最大量、最常见的因素,包括铅矿和其他重金属矿的开采、冶炼、玻璃制造业、蓄电池工业、粉末冶金及相关企业的三废,燃料油、燃料煤的燃烧废气,油漆、彩釉、医药、涂料、颜料、化妆品、化学试剂及其他含铅制品的生产和使用等。其中最主要的污染源是燃油、铅冶炼和蓄电池等工业性污染。前者占大气铅污染份额的56.7%,后者占30.24%。

汽车尾气是最广泛,也是最严重的大气铅污染源。汽油中通常加入四乙基铅作防爆剂,因此排出的尾气中含有大量的铅。每年排入大气的铅多达40万吨。室内铅污染的一个重要来源是含铅油漆和涂料的使用,由铅工厂“三废”排放造成的土地污染也是居住环境的一个重要污染源。铅作为一种不可降解的环境污染物,在环境中可长期蓄积,主要通过食物、土壤、水和空气经消化道和呼吸道进入人体。

1.1.2 铅离子的危害

伴随着全球经济的增长,人类赖以生存的水环境中,不同污染物的含量急剧增长,已然导致了严重的全球性环境问题。影响人体健康、食品质量与安全及生态环境的主要污染物之一就是重金属,重金属的毒性、长期积累性及持久性使人们不得不去关注它并想方设法减少它对人类的危害^[1]。

人体肠道内消化酶的组成会被铅严重影响,然后严重影响消化体系构成。研究标明,由于铅的影响,肝脏组成转铁蛋白等多种蛋白质酶的量会下降,对铁的代谢产生不良影响,降低肝脏解毒能力,减小药物铲除率,增加药物的毒副作用。铅还能使机体本身免疫功能失调,使一些免疫性疾病的发生率升高,首要损害T淋巴细胞或巨噬细胞,并改动B淋巴细胞外表补体受体联系位点。铅过量还对骨髓造血体系、神经体系、肾脏、消化体系及生殖体系有严重的损害。环境铅污染严重影响儿童的身体健康,铅中毒儿童常显现出成长缓慢、个子低矮和管理受损等症状。

铅可以说是一种很典型的重金属污染物。铅在自然环境中很难被微生物降解,并且极易在生物体内蓄积。这使得 Pb^{2+} 位列与水体中优先控制污染物之中,也因此产生了很多种处理 Pb^{2+} 的方法^[2]。虽然常规的处理方法效果很好,

但是都或多或少存在些缺陷,比如成本较高和易产生二次污染等,因此人们开始关注如何开发新型廉价高效的 Pb^{2+} 水处理试剂。

1.2 铅离子废水处理技术

目前,铅离子废水处理的办法有很多种,大致可以归为三类^[3]:物理化学处理法,化学处理法和生物处理法。废水中的铅离子在这三种方法的一定工艺条件下都能被去除,从而达到去除铅离子的目的。而物理化学法又可以细分为下面三种方法:膜分离法、吸附和离子交换。化学处理法也细分为三种:电化学、化学沉淀和铁氧体法。生物处理法就是在酶的催化作用下,使用微生物对生物的代谢作用,进而分解转化废水中的污染物,包括了植物修复、生物絮凝和生物吸附等方法。

利用硅藻土、分子筛和活性炭等进行吸附处理是物理吸附的主要方法,并且这些吸附剂的应用也日渐广泛。其中硅藻土逐渐被人们重视,易炜林等^[4]研究了七种改性硅藻土对铅离子吸附性能的对比,对比发现,当pH为2时,七种改性硅藻土的吸附性能都较差,普遍低于10mg/g,而pH为6时,锰氧化物和 $Mg(OH)_2$ 改性硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附性较好,接近80mg/g。

1.3 硅藻土的应用与研究

1.3.1 硅藻土概况

硅藻土广泛存在于世界各地，它是由硅藻和其他微生物的硅质遗骸组成的生物硅质。我国硅藻土资源丰富，主要分布在东北和华东地区。

二氧化硅是硅藻土的主要化学成分，也含有少量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 和一些有机质，二氧化硅一般占80%以上，最高占94%。硅藻土的颜色一般呈白色或灰色，在杂质较多的情况下硅藻土呈灰色、棕褐色或灰褐色等。硅藻土是一种非晶态、没有固定形态并且熔点不固定的物质^[5]。硅藻土具有很多不同的形状，如针状、羽状、圆盘状和直链状等。硅藻土的质量较轻，为多孔结构并且相对密度较小，纯净干燥的硅藻土相对密度仅有 $0.40\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，空隙率高，孔径的分布范围也比较大，吸附能力较强，并且对电、声、热的传导能力极差，因此它有极强的隔热、吸附、漂白、隔音和高熔点特性，硅藻土化学稳定性较高，溶于氢氟酸，但是不溶于其他任何强酸，易溶于碱^[6]。

1.3.2 硅藻土的改性方法

硅藻土改性一般有如下几个方法：擦洗法、焙烧法、酸浸法、无机和有机改性等方法。擦洗法会使硅藻土上的杂质矿物会越来越少， SiO_2 纯度越来越高。而且随着次数增多，硅藻土的表面性质被改善，性能越好。但是该方法在很大程度上剥离硅藻土壳表面的各种附着杂质，但对其孔道之内的杂质，没有令人满意的效果^[7]。焙烧法是根据硅藻土各组分熔点大小的不同，把它放置高温里面来进行煅烧，以去除其中的可挥发性的有机杂质，但由于金属氧化物的拥有高熔点而留存下来^[8]。酸浸法是使用足够的强酸浸泡硅藻土，设定合适的温度来搅混，在消除其中杂质的同时，还可以让硅藻土变的精纯、蓬松，内部各个孔径增大，进而提高吸附能力^[9]。无机改性是在硅藻土表面和其内部附上金属离子，常用来改性的金属离子有 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等。有机改性是在硅藻土上贴附和污染物束缚能力高的有机大分子，以提高其对污染物质的消除能力，大都采用含阳离子的表

面活性剂来处理，既保证了其他阳离子的去除，又大幅提高有机物和阴离子的去除效率^[10]。

1.3.3 硅藻土及改性硅藻土对铅离子的吸附研究进展

硅藻土具有很多优良的物化性能，能够以物理吸附的方法将水体中的铅离子结合在一起，进而将铅离子从水体中分离出去以达到净化的目的。但是这个过程是可逆的，由于影响吸附的因素过多，因此实际应用中效果并不理想，对硅藻土进行改性之后使用性能会大大提高，适用领域也会扩大^[11-13]。

目前有如下几种改性硅藻土经常用于研究吸附效果：热活化改性、锰氧化物改性、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性、PAM改性、APTES改性、微乳液改性和 Cu^{2+} 改性。经研究结果发现天然硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率分别为23.95%、18.48%、57.83%、19.38%；改性硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率分别为97.38%、83.29%、99.82%、71.72%。可见，改性硅藻土对重金属离子的吸附性能明显优于天然硅藻土^[14]。罗道成等^[15]利用体积分数10%的溴化十六烷基三甲铵溶液改性硅藻土对电镀废水进行了吸附研究，取得了较好的效果。

1.4 实验内容

将硅藻土通过搅拌、烘干、酸洗、离心洗涤和再烘干等步骤进行热活化处理，再进行预吸附和pH因素实验，选出合适的pH条件，然后在选出的pH下进行吸附剂用量的确定，选出合适的硅藻土投加量；进而改变时间、温度进行实验，并测出吸附剩余量，通过拟合图形对实验进行分析；最后进行解吸，计算解吸率。同时做热活化改性硅藻土的表征，用于实验研究与数据分析。然后对改性硅藻土吸附铅离子的作用条件和机理进行研究，为工业铅废水的处理提供一些理论指导，并对硅藻土在实际中的应用有一定的指导意义。

2 实验方法

2.1 实验试剂及设备

2.1.1 实验试剂

本课题中用到的实验试剂见表2.1。

表2.1 实验试剂

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

2.1.2 实验设备

本论文中用到的实验试剂见表2.2。

表2.2 实验设备

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
精密增力电动搅拌机	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
超声清洗机	JK-LUC-360DE	上海精密仪器有限公司
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-2000PMI	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

2.2 材料制备及试剂配制

首先制备热活化改性硅藻土，称取100g硅藻土加入400mL的去离子水中，使用电磁搅拌12小时，之后洗涤去除杂质后放入电热鼓风干燥箱，在 105°C 的条件下将其烘干，预计四小时左右烘干。然后称取烘干之后的硅藻土14g左右，将其浸泡在300mL4mol/L的盐酸中，搅拌一小时之后放入超声清洗机超声四小时。反应完成后，将其在离心机中进行离心洗涤，直到离心管中的上清液呈中性。最后将洗净的硅藻土放入烘箱中，在烘箱中

100°C条件下烘干24小时, 最终得到约12g硅藻土样品。

0.1mol/LKCl溶液的制备: 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, 最后加入蒸馏水定容至1000mL。

1% HNO_3 溶液的制备: 量取34.6mL浓硝酸于2000mL容量瓶中, 定容至2000mL。

1000mg/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的制备: 称取1.5990g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 于100mL的小烧杯中, 加入蒸馏水溶解后转移至1000mL的容量瓶中, 将小烧杯洗涤2-3次, 洗涤后的蒸馏水转移至容量瓶中, 最后定容至1000mL。之后使用的各浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液皆由此溶液稀释而成。

用小烧杯称取20gNaOH固体, 加入蒸馏水溶解, 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, 最后加入蒸馏水定容至1000mL, 再稀释制备出0.1mol/LNaOH溶液。

量取约37mL浓硝酸于1000mL容量瓶中, 定容至1000mL, 制备成0.5mol/L硝酸溶液, 然后稀释制备出浓度为0.1和0.01mol/L的 HNO_3 溶液。

量取约41.7mL的浓盐酸于1000mL容量瓶中, 定容至1000mL, 制备成0.5mol/LHCl溶液, 然后稀释制备出浓度为0.1和0.01mol/L的HCl溶液。

2.3实验方法

使用之前制备完成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 等试剂研究pH因素和吸附剂用量对吸附效果的影响, 再分析吸附动力学和等温吸附。吸附量 q_e (mg/g) (式1) 计算的公式如下:

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot V / m \quad (1)$$

式中: m (g) 代表吸附剂样品用量, V (L) 代表量取溶液体积, c_0 和 c_e (mg/L) 分别表示 Pb^{2+} 初始浓度和吸附过后的浓度。

根据试验目的的差别, 选用不同的实验变量, 考察吸附剂投加量、吸附时间、溶液初始浓度和pH、温度对吸附过程造成的影响, 得出最优吸附条件的具体数值。

2.4热活化改性硅藻土的表征

不同的改性硅藻土结构和性质不同, 因此对制备完成的热活化改性硅藻土进行表征。用粉末X射线衍射观察材料的物相, 用傅里叶红外光谱探究热活化改性硅藻土表面的官能团, 用N₂吸附-脱附法测定热活化改性硅藻土的比表面积, 并测定热活化改性硅藻土的零点电位。

2.4.1 XRD分析

样品的XRD图见图2.1。

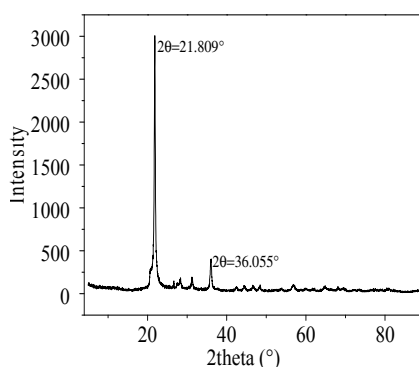


图2.1 样品的XRD图

在硅藻土的XRD图中, 在 2θ 为21.809°、36.055°的位置出现较强的衍射峰, 与 α - SiO_2 的谱峰一致^[16], 2θ 为28.32°、31.22°的衍射峰较弱, 是残余的微量蒙脱石的弱峰。

2.4.2红外光谱

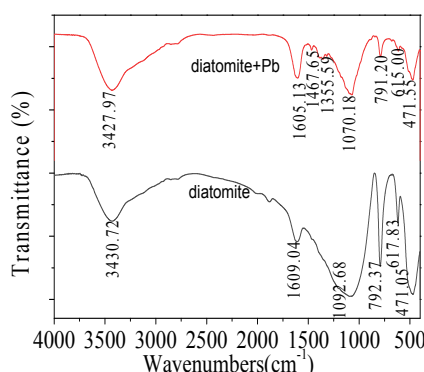


图2.2 热活化改性硅藻土的红外光谱图

图2.2为硅藻土吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱图。在硅藻土的红外光谱图中, 3430.72 cm^{-1} 是硅烷醇羟基(SiO-H)振动吸收峰, 吸附 Pb^{2+} 后, 峰变为3427.97 cm^{-1} 。1609.04 cm^{-1} 处是硅藻土表面羟基(H-O-H)的振动吸收峰, 吸附 Pb^{2+} 后峰

变为1605.13 cm^{-1} , 主要影响因素是不同结合强度的氢键。在1092.68 cm^{-1} 处有一个宽而强的吸收峰, 是由 $-\text{Si-O-Si}-$ 键的反对称伸缩振动引起的^[17]。792.37 cm^{-1} 和617.83 cm^{-1} 是硅烷醇羟基(SiO-H)振动吸收峰, 471.05 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 键的变形伸缩振动吸收峰。

2.4.3 N₂吸附-脱附曲线测试

利用3H-2000PM1型比表面积分析仪测试样品的比表面积和孔结构, 结果如图2.3所示。

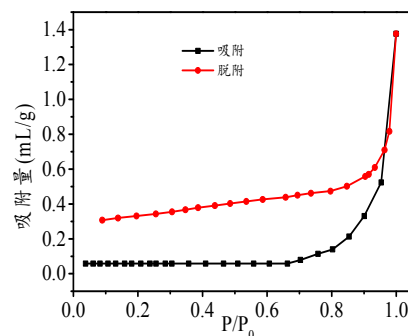


图2.3热活化改性硅藻土的N₂吸附-脱附曲线

比表面积分析结果:

改性前:

BET多点法 ($P/P_0=0.0400-0.3200$)
比表面积: 1.7116 m^2/g

BET单点法 ($P/P_0=0.3043$) 比表面积: 1.3967 m^2/g

Langmuir法比表面积: 3.8797 m^2/g

T-Plot法微孔比表面积: 0 m^2/g

T-Plot法外比表面积: 1.7116 m^2/g

改性后:

BET多点法 ($P/P_0=0.0400-0.3200$)
比表面积: 0.1708 m^2/g

BET单点法 ($P/P_0=0.3048$) 比表面积: 0.1757 m^2/g

Langmuir法比表面积: 0.2527 m^2/g

T-Plot法微孔比表面积: 0.1708 m^2/g

T-Plot法外比表面积: 0.0000 m^2/g

2.4.4零电荷点

在8个锥形瓶中, 分别加入50mL0.1mol/LKCl溶液, 用0.1mol/LHCl和NaOH溶液分别调节至不同pH值($\text{pH}_{\text{initial}}=2-9$), 要求加入的HCl或NaOH量要尽可能少。之后分别加入0.1000g样品, 锥形瓶用保鲜

膜封闭。在室温下以120rpm振荡6h。反应结束后,过滤,测定滤液pH值(pH_{final})。以 $pH_{initial} \sim pH_{final}$ 作图, pH值稳定不变的平台所对应的pH值即为 pH_{PZC} 。如图2.4所示。

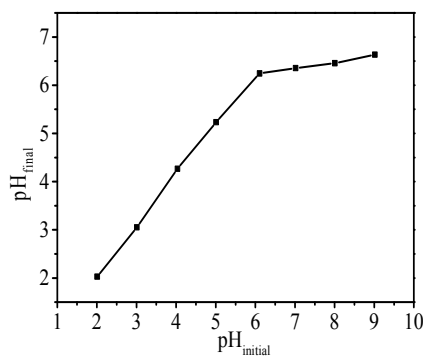


图2.4零电荷点图

由图可以明显看到, pH为6时曲线开始趋于平缓, 因此 pH_{PZC} 为6。

3 结果与讨论

3.1 pH因素

在不同pH条件下, Pb^{2+} 呈现出不同的形态, 它的离子态主要存在于酸性条件下。如果pH过高会出现 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 因此一般选择在偏酸性条件下进行实验。在七个锥形瓶中分别加入50mL20mg/L Pb^{2+} 溶液, 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, 研究pH值对吸附 Pb^{2+} 的影响(图3.1)。

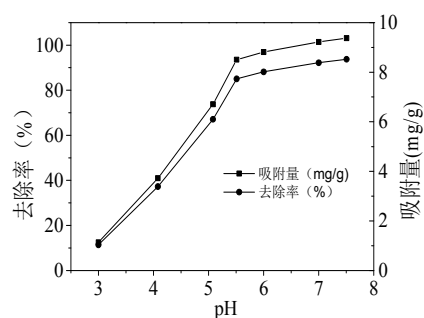


图3.1 pH值对吸附量的影响及去除率

由图3.1可以看出, pH由3~7.5递增时, 吸附量和去除率也是递增的。当pH为3时, Pb^{2+} 吸附量仅有1.14mg/g, 去除率也只有11%左右, 这是因为在较低的pH下, 溶液中存在着大量的 H^+ , 而 H^+ 会与

Pb^{2+} 竞争吸附, 不利于铅离子的吸附。并且在pH比较低的情况下, 硅藻土表面羟基的解离会被抑制, 使硅藻土表面的负电荷减少, 这也会抑制吸附, 从而影响吸附量, 所以pH过低时, 改性硅藻土对铅离子的吸附效果是比较差的。

随着pH逐渐增大, 溶液中 H^+ 的含量也逐渐减小, 竞争吸附作用也逐渐减弱。当pH为5时, Pb^{2+} 的吸附量为6.71mg/g, 去除率在65%左右; 当pH为5.50时, Pb^{2+} 的吸附量为8.505mg/g, 去除率在82%左右; 当pH为6时, Pb^{2+} 的吸附量为8.815mg/g去除率在85%左右, 与pH为5.50时相差不大, 所以后续实验选择pH为5.50进行。

3.2 吸附剂用量的影响

在6个锥形瓶中分别加入50mL20mg/L $Pb(NO_3)_2$ 溶液, 调节pH至5.50, 分别投加0.05g、0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g样品, 在25℃下以120rpm振荡2h, 研究吸附剂用量的影响, 结果如图3.2所示。

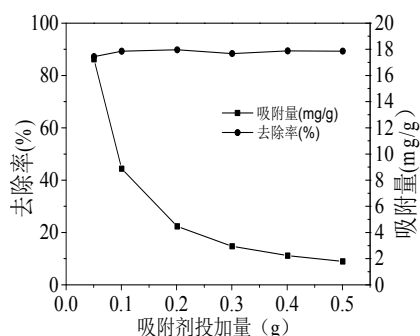


图3.2 吸附剂投加量对吸附量的影响

由图3.2可以看出, 吸附量是随着用量的增加而减小的, 而去除率几乎不变, 这是因 Pb^{2+} 的浓度只有20mg/L, 所以投加量为0.05g时就已经吸附饱和了, 所以曲线趋于平衡了。同时, 由于吸附剂用量的增加, 单位质量的吸附剂所吸附的 Pb^{2+} 是变小的, 所以吸附量呈现出下降趋势。考虑到吸附效果与成本因素, 以下实验选取0.1g投加量进行。

3.3 动力学

在15℃、25℃、35℃下在8个锥形瓶中分别取50mL20mg/L $Pb(NO_3)_2$ 溶液, 调节pH至5.50, 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。对实验数据使用准一级动力学、准二级动力学和Elovich模型进行拟合。

准一级动力学^[18]公式: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$

准二级动力学^[19]公式: $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$

活化能计算公式: $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

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}), k_2 为准二级动力学速率常数(min^{-1}), q_t 为t时刻的吸附量(mg/g)。

吸附时间对于实验来说是一个非常重要的参数, 吸附动力学表明吸附剂吸附速率, 并确定该平衡时间^[20]。首先分析吸附量随时间的变化(图3.3), 在温度为15℃、25℃和35℃下, 三组实验基本都在30min时就达到平衡点, 吸附量分别为2.356、4.058、4.667mg/g。由于刚开始吸附时 Pb^{2+} 的浓度比较大, 所以吸附量上升比较快, 但随着时间的增加, Pb^{2+} 的浓度逐渐变小, 吸附量也就逐渐趋于平衡, 吸附达到饱和。

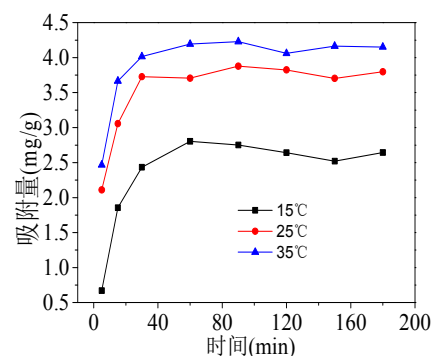


图3.3 反应时间对吸附的影响
准一级动力学拟合, 如图3.4。

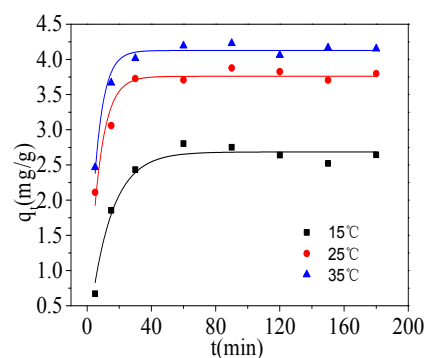


图3.4 热活化改性硅藻土吸附 Pb^{2+} 准一级动力学拟合

准二级动力学拟合,如图3.5。

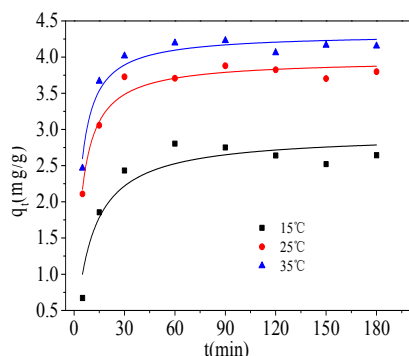


图3.5 热活化改性硅藻土吸附Pb²⁺准二级动力学拟合

准一级动力学和准二级动力学拟合结果见表3.1。

由表3.1可以看出,在不同温度下,用准一级动力学拟合时,R²值分别为0.9715、0.9414、0.9726,用准二级动力学进行拟合时R²值分别为0.8943、0.9538、0.9547,在15℃和35℃时准一级的R²比准二级的,但25℃时准二级的R²比准一级的大,因此准一级动力学模型拟合效果更好,这表示吸附符合准一级动力学模型,E_a都小于8KJ/mol,属于物理吸附。所以,吸附量、初始吸附速率和吸附速率常数都可以用准一级动力学模型来计算。

3.4等温吸附

在15℃、25℃、35℃下分别在8个锥形瓶中加入50mL不同浓度Pb²⁺溶液,浓度为5、10、20、40、60、80、100mg/L,调节pH至5.50,样品质量均为0.1g,在120rpm下振荡2h。

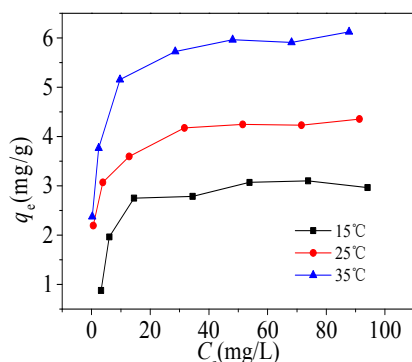


图3.6 吸附等温曲线

作出吸附等温曲线图(图3.6),由图可以看出随着初始浓度的逐渐增大,吸附量先是迅速增加然后缓慢增加或趋于

平缓,这表明热活化改性硅藻土对低浓度的Pb²⁺有较强的亲和力。从三个温度的曲线分布可以看出,热活化改性硅藻土对Pb²⁺的吸附量是随着温度的上升而上升的,说明吸附过程是吸热反应。

Freundlich^[21]拟合公式:

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

Langmuir^[22]拟合公式:

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

其中q_e为平衡吸附量(mg/g); q_∞为饱和吸附量(mg/g); C_e为Ni²⁺的平衡浓度(mg/L); b为Langmuir吸附常数(L/mg); k_r为Freundlich吸附常数[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]; n为Freundlich常数。

采用马夸尔特标准偏差计算拟合偏差,确定等温吸附模型拟合的有效性。计算式如下:

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

式中: s为采点个数; L为模型中未知常数的个数; q_{exp}为实验数据直接计算出的吸附量,mg/g; q_{cal}为不同模型拟合出的平衡吸附量,mg/g。

D-R^[23]模型公式:

$$y = q * \exp \left(-a * \left(\ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \right)^2 \right)$$

式中y为吸附剂所吸附的吸附质的物质的量; q为饱和吸附量; a为模型参数,满足a=(RT/E)²; E_s为特征吸附能(KJ/mol)。

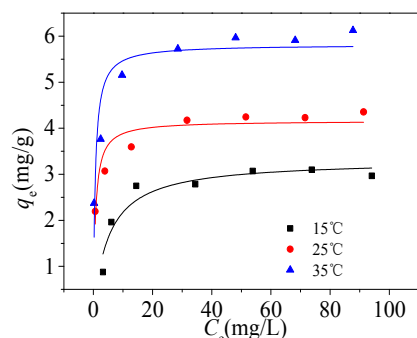


图3.7 热活化改性硅藻土吸附Pb²⁺的Langmuir模型拟合曲线

用Langmuir模型进行拟合,如图3.7。

用Freundlich模型进行拟合,如图3.9。

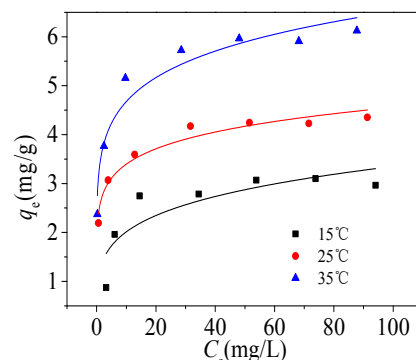


图3.8 热活化改性硅藻土吸附Pb²⁺的Freundlich模型拟合曲线
D-R拟合如图3.9。

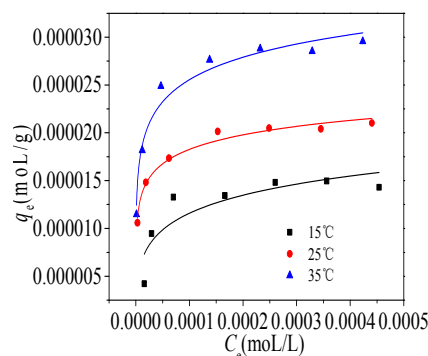


图3.9热活化改性硅藻土吸附Pb²⁺D-R模型拟合

实验数据用Langmuir和Freundlich模型拟合分析(表3.2)。

由表中R²可以看出,15℃时Langmuir模型优于Freundlich模型,而25℃和35℃时Freundlich模型优于Langmuir模型,总的来说吸附符合Freundlich模型。从表中还可以看出,当温度升高时,吸附效果是越好的,这说明热活化改性硅藻土吸附Pb²⁺的过程是吸热过程,温度越高越有利于吸附。

采用马夸尔特标准偏差计算拟合出来的偏差如表3.3,从表中误差值可以看出在15℃时Langmuir模型比Freundlich模型更合适,而在25℃和35℃下Freundlich模型更合适,总的来说还是Freundlich模型更合适。

D-R模型数据分析如表3.4所示,由R²看出25℃和35℃时基本符合D-R模

表 3.1 热活化改性硅藻土吸附 Pb^{2+} 准一级和准二级动力学参数

温度	准一级动力学模型			E_a (KJ/mol)	准二级动力学模型		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2		q_e (mg/g)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
15℃	2.68	0.0738	0.9715	2.6068	2.94	0.0352	0.8943
25℃	3.76	0.1435	0.9414	1.9418	3.96	0.0612	0.9538
35℃	4.13	0.1721	0.9726	1.7601	4.32	0.0694	0.9547

表 3.2 等温吸附方程拟合参数

温度	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_s (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f [(mg/g)(mg/L) ^{-1/n}]	n	R^2
15℃	3.3086	0.1916	0.9011	1.210	4.5216	0.7033
25℃	4.1619	1.3971	0.8514	2.5326	7.8444	0.9547
35℃	5.8160	1.5642	0.8432	3.3575	6.9527	0.9377

型, 15℃时 R^2 偏小。 E_a 均小于8KJ/mol, 而当吸附平均自由能在1.0~8.0KJ/mol时, 吸附过程以物理吸附为主^[24]。

表3.3 Langmuir与Freundlich拟合偏差计算值(%)

温度(℃)	Langmuir	Freundlich
15	18.05	31.49
25	8.51	4.44
35	15.00	7.67

表3.4 D-R模型数据分析

温度(℃)	Q (mol/g)	a	R^2	E_s (KJ/mol)
15	3.27809E-5	0.01226	0.74	4.84
25	3.17047E-5	0.0065	0.98	6.87
35	4.68829E-5	0.00715	0.97	6.77

3.5解吸

表3.5 HNO_3 和HCl溶液解吸 Pb^{2+} 的解吸率

HNO_3 浓度(mol/L)	解吸率(%)	HCl浓度(mol/L)	解吸率(%)
0.01	3.18	0.01	2.43
0.1	4.34	0.1	2.56
0.5	8.48	0.5	2.95

在5个锥形瓶中分别加入50mL20mg/L Pb^{2+} 溶液, 再分别加入硅藻土样品0.5g, 在25℃下以120rpm振荡1h。然后将过滤后的滤渣用蒸馏水洗涤2~3次, 放入烘箱烘干。在6个锥形瓶中各加入0.1g烘干后的硅藻土, 6个锥形瓶依次加入

50mL0.01、0.1、0.5mol/L硝酸溶液和盐酸溶液, 在25℃120rpm下振荡1h。平行两组实验, 最终取平均值, 结果如表3.5所示。

由表3.5可以看出不管是 HNO_3 还是HCl溶液, 对 Pb^{2+} 的解吸效果都不是很好, 解吸率都极低, 但就 HNO_3 和HCl溶液解吸效果对比来看, HNO_3 溶液的解吸效果明显优于HCl溶液。

4 结论

利用热活化改性硅藻土吸附废水中的 Pb^{2+} , 考察了pH、吸附剂用量、时间、浓度等因素对吸附的影响, 并进行吸附动力学、吸附等温线模型和热力学研究, 得到如下结论:

(1) 由XRD看出在 2θ 为21.809°、36.055°的位置出现较强的衍射峰, 与 α - SiO_2 的谱峰一致。由红外光谱图看出1609.04cm⁻¹处是硅藻土表面羟基(H-O-H)的振动吸收峰, 吸附 Pb^{2+} 后峰变为1605.13cm⁻¹, 主要影响因素是不同结合强度的氢键, 在1092.68cm⁻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。改性前比表面积为1.7116m²/g, 改性后为0.1708m²/g。

(2) 随着pH的增大, 热活化改性硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附量和去除率增大。当pH为5.50时, 开始达到平衡 Pb^{2+} 的吸附量为8.51mg/g, 去除率在82%左右。

当吸附剂用量增大时, 吸附量随之减小。吸附剂用量由0.1g增加到0.5g时, 吸附量由17.24mg/g降到1.78mg/g, 在

0.3g时基本达到平衡, 但是去除率基本不变, 基本在88%左右。

(3) 热活化改性硅藻土吸附 Pb^{2+} 达到吸附平衡的时间为15min, 基本符合准一级动力学模型。 E_a 值均小于8KJ/mol, 表明吸附机理为物理吸附。

(4) 热活化改性硅藻土对 Pb^{2+} 的等温吸附过程更符合Freundlich模型, 也符合D-R模型, 吸附以物理吸附为主。按照Langmuir模型得到的饱和吸附量在25℃下为4.16mg/g。

(5) 在0.01、0.1、0.5mol/L的浓度下, 无论是 HNO_3 还是HCl溶液, 对 Pb^{2+} 的解吸效果都不是太好, 都小于10%, 效果最好的只有0.5mol/L的 HNO_3 溶液, 解吸率为8.27%。

[参考文献]

[1]Gürü M, Venedik D, Murathan A. Removal of trivalent chromium from water using low cost natural diatomite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160:318-323.

[2]孟祥和. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[3]马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7):10-14.

[4]易炜林, 王欣, 马炯. 7种改性硅藻土对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附性能对比[J]. 环境工程学报, 2015, 9(06):2857-2863.

[5]周海妙. 改性硅藻土吸附重金属铅锌的实验研究[D]. 广西: 桂林理工大学, 2013.

[6]吕春欣. 改性硅藻土对重金属离子吸附性能的研究[D]. 吉林大学, 2009.

[7]周婷婷, 吴肇玮, 孟令国, 等. 我国硅藻土加工利用现状与研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2017, (4):87-93.

[8]Theocharis C R, S'Jacob K J, Gray A C. Enhancement of Lewis acidity in layer aluminosilicates[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1988, 84(5):1509-1515.

[9]Al-Ghouti M A, Khraisheh M A, Allen S J, et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the

physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J]. Journal of Environmental Management, 2003,69(3):229-231.

[10]刘思微,杨志军,曾璇,等.有机改性硅藻土对甲基橙、酸性绿两种阴离子的吸附实验研究[J].矿产与地质,2017,31(02):420-426.

[11]夏士朋,石诚.改性硅藻土处理废水中重金属离子[J].河南化工,2002,(5):24-26.

[12]赵黔榕,刘应隆.改性硅藻土对Cu(II)吸附性能的研究[J].云南师范大学学报,2006,(11):6-9.

[13]Wenhui Xiong,Jian Peng.Development and characterization of ferrihydrite-Modified diatomite as a phosphorus adsorbent[J].Water Research,2008,42:4869-4877.

[14]杨婷,王洪良,吕春欣,等.改性硅藻土对重金属离子的吸附规律[J].吉林大学学报(理学版),2012,50(04):815-821.

[15]Susan E Bailey, Trudy J.Olin, R.M.Bricka,et al.A review of potentially

low cost adsorbents for heavy metals [J].WaterResearch,1999,33(11):2469-2479.

[16]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.

[17]黎绪强,祝春水,徐国想,等.二氧化硅负载无定型磷酸氢钛对铅的吸附[J].环境工程学报,2014,8(04):1510-1514.

[18] Yichang Yu, Zhangjun Hu, Yue Wang,et al.Magnetic SN-functionalized diatomite for effective removals of phenols[J].International Journal of MineralProcessing,2017,162(06):256-258.

[19] Cheng C.W., J.F. Porter, G. McKay. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char [J]. Water Res. 2001,35:605-612.

[20]Giles, C.H., D.Smith, A. Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. 1. Theoretical[J]. Journal of Colloid

and Interface Science,1974,47(3):755-765.

[21]M.L.Pantoja,H.Jones,H.Garelick, et al. The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe):isotherm and column experiments [J].Environmental Science and Pollution Research,2014,21(1):151-153.

[22] Wei Jiang, Haijia Su, Hongyan Huo, et al.Synthesis and Properties of Surface Molecular Imprinting Adsorbent for Removal of Pb²⁺[J].Applied Biochemistry and Biotechnology,2010,160(2):268-273.

[23]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.

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