

磁性硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附研究

谢茜¹ 韩俊²

1 江阴秋毫检测有限公司 2 江阴高新区技术开发区

DOI:10.12238/eep.v3i11.1143

[摘要] 本实验选取价格相对低廉、效率较高的硅藻土,结合氯化高铁和氯化亚铁,采用共沉淀法制取磁性硅藻土。通过XRD、FTIR、BET分析对磁性硅藻土进行表征,XRD结果表明磁化后,样品依旧保留了硅藻土原有的结构;FTIR结果表明硅藻土与 Fe_3O_4 复合成功;BET结果显示硅藻土与 Fe_3O_4 质量比为2:1磁性硅藻土比表面积和孔隙率最大,并通过预吸附实验,确定这种磁性硅藻土的吸附性能为最好。通过单独改变pH、投加量、温度等因素做吸附实验,得出pH为5.00,样品投加质量为0.05g,温度为35℃,是磁性硅藻土的最佳吸附条件,振荡时间为至少60分钟。磁性硅藻土的吸附过程符合二级动力学模型,属于化学吸附过程。等温吸附符合Langmuir吸附模型,饱和吸附量可达44.48mg/g,属于单层吸附。在0.5mol/L的硝酸中,样品的解吸率为9.54%。

[关键词] 硅藻土; 磁化改性; 铅离子

中图分类号: TM281+.4 **文献标识码:** A

1 重金属的危害

伴随着工业的日益发展,各种污染问题接踵而至,人类面临的各种环境问题正变得愈发严峻。这些问题之中,水污染又是与我们的生活最密切挂钩的。水污染日益影响着我们的身体健康,同时“发展造成污染,污染又要去治理”,这样的循环模式实属耗费人力物力财力,所以水污染问题密切影响着我们的经济发展。

在众多水污染问题中,含有重金属离子的各种工业废水是最具代表性的水体污染原因之一。重金属通俗地讲,就是毒性金属离子,在水中不容易被去除。这种离子进入生物体内,会影响生物健康,并可能导致死亡,长远地讲,整个食物链上的生物都会受其影响^[1]。

铅是一种影响生物健康的代表性重金属。铅元素通常以铅离子形式存在,在一般条件下,工业废水中的铅化合物难以被直接降解,所以一旦工厂废水未被完善处理就排入水体,就会使水体中重金属污染程度大大加剧。久而久之铅在该水体范围的生物体内积聚,当到达一定程度后,铅就会抑制生物体内生物酶的活性,使酶渐渐丧失活性,生物的生命也就收到了威胁^[2]。

综合以上所述内容,含重金属离子的废水对我们的生存环境以及人类发展都有着巨大的危害,所以本文就如何处理含重金属离子的废水展开研究。

1.1 可行的处理方法

通常用来处理含铅离子废水的方法有“离子交换法”、“膜过滤法”、“混凝-絮凝法”、“光催化法”、“电化学氧化法”和“吸附法”等^[1,2]。其中,吸附法吸附能力强、能耗低、产物危害小^[3],是当前比较热门的处理重金属废水的方法。吸附法是让吸附质在吸附样品表面发生附着反应,所以对吸附样品的选取就非常重要,它将决定吸附效率和吸附结果。通常吸附样品采用比表面积大的材料,并且稳定性也要高,如活性炭、活性树脂等。但树脂、活性炭等吸附材料虽然吸附性能好,但是回收率低,并且本身价格又比较昂贵。所以当下目的就是寻求高效低价并且能回收重复利用的吸附剂。

1.2 硅藻土

硅藻土最早由德国科学家Hannover进行研究^[4],是一种属于生物成因的硅质沉积岩,主要成分是海绵的遗体以及硅藻等,其化学成分主要是无定性的 SiO_2 ,含有少量的 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等氧化

物杂质,以及少量的有机质等^[5,6]。硅藻土比表面积比较大、吸附能力比较强、孔隙率较高,并且耐酸、化学稳定,所以硅藻土被用作常见的水处理吸附材料^[7],市场发展前景十分广阔。

赵宇^[5]等认为硅藻土作为一种新型的废水处理材料,其独特的构造决定其具有良好的吸附性能,因此硅藻土的市场发展前景十分广阔。本身硅藻土就是一种比较廉价的材料,再加上提纯技术越来越成熟,使得硅藻土的使用成本会变得更低。并且通过改性,会使得硅藻土的效果变得更好。所以硅藻土材料的发展前景非常的广阔。

处理废水时,硅藻土的孔隙率、比表面积以及纯度将决定最后的吸附效果。天然的硅藻土里夹带了各种杂质,因此严重降低了硅藻土预期能达到的性能,降低了硅藻土在处理废水时的效果。为了提高其吸附效果,可以对硅藻土进行提纯以及改性处理。提纯的方法通常是焙烧、酸洗、碱洗^[8]等。硅藻土经过提纯,杂质含量得到降低、比表面积和孔隙率得到增大,吸附效果也随之提升^[1,4]。有效地提升硅藻土的纯度,是降低工程中硅藻土使用成本的方法之一。

1.3 磁性硅藻土

虽然提纯也能够降低工程中硅藻土的使用成本,但是提纯是从减少硅藻土用量上提高效率,但是要使相同量的硅藻土能有更好的效果,降低硅藻土使用成本,我们就要进行必要的改性。

易炜林^[9]等通过7种方法对硅藻土进行改性,得出结论:通过氧化锰和氢氧化镁对孔隙率低和比表面积小的硅藻土改性,能大大提升其吸附效果。但是虽然这样使硅藻土的性能得到提升,但是现实废水处理中,吸附完以后还要考虑到将吸附材料与液体分离,这种改性方式的硅藻土固液分离成本并不怎么理想。

通过参考文献,我发现大量学者都对硅藻土进行磁化改性,通过实验研究得出可靠的结论,结论都显示磁性硅藻土对重金属具有良好的吸附作用。其次,考虑到材料是磁性硅藻土,在现实废水处理中,吸附完以后将吸附材料和液体分离可以通过磁场分离。

廖妮^[10]用氯化铁和硫酸亚铁对硅藻土进行磁化改性,探究其对 Cu^{2+} 的吸附效果,主要研究了其在不一样的反应时间、不一样的吸附样品用量、不一样的 Cu^{2+} 初始浓度和不一样的pH值对磁性硅藻土吸附 Cu^{2+} 的性能影响,以及吸附动力学和吸附等温线,得出结论,磁化后的硅藻土对 Cu^{2+} 具有非常好的吸附作用。

韩琳^[11]等也研究了磁性硅藻土,他们在研究了其吸附性能的基础上,还探究了磁性硅藻土如何进行固液分离,结果表明,磁性硅藻土在磁场作用下固液分离简单并且效率高,这在现实生活中有着较现实的应用。

同时,韩琳^[12]等还研究了磁性硅藻土的再生能力,得出结论:尽管材料随着回收次数增加,能达到的最大吸附量会有数据方面的下降,但下降程度并没有太多,仍然保留初始最大吸附量的80%,说明磁性硅藻土在有限的回收次数间并没有影响其吸附性能,具有较好的回收性和再生性。

通过我以上列举这些学者的研究,在一定程度上可以论证磁性硅藻土对重金属离子具有良好的吸附能力,并且在

现实生活应用中方便和液体分离,可回收再生,对经济和环境的帮助都有着可观的前景。因此,本文通过实验,探究对 Pb^{2+} 磁性硅藻土是不是也具有优秀的吸附能力,进一步佐证磁性硅藻土对重金属的吸附能力,为磁性的硅藻土材料在市场的推广作出一些权威性贡献。

2 实验方法

2.1 实验设备及试剂

本实验所用到的设备包括其规格及生产商,以及试剂及生产商全部列在下方表1-1和表1-2之中。

表1-1 实验设备

实验设备	规格	生产商
电子天平	AL104	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
磁力搅拌器	85-1	国华电器有限公司
精密增力电动搅拌机	JJ-1	国华电器有限公司
电热鼓风干燥箱		天津市泰勒斯仪器有限公司
超声清洗机	JK-LUC-360DE	上海精密仪器有限公司
离心机	TDL-40B	上海安亭科学仪器厂
实验室 pH 计	PHSJ-6L	上海仪电科学仪器有限公司
全振荡器	HZQ-QX	东联电子技术开发有限公司
原子吸收分光光度计	TAS-990	北京普析通用仪器有限公司
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	iS10	赛默飞世尔科技(中国)有限公司

表1-2 实验试剂

实验试剂	纯度	生产商
硅藻土	化学纯	上海市奉贤泰城试剂厂
盐酸	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化亚铁	分析纯	上海展云化工有限公司
氯化高铁	分析纯	上海展云化工有限公司
氨水	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硝酸铅	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市福晨化学试剂厂

2.2 材料制备方法

2.2.1 制备热活化硅藻土

称取50g天然硅藻土(以g为单位精

确到小数点两位),将称好的天然硅藻土加到200mL超纯水(本实验超纯水均由本校实验室自产)中,通过磁力搅拌器搅拌12小时,进行洗涤以出去杂质,然后放进电热烘箱,在100℃温度下烘干。

第二步,称取3份之前已经完成洗涤的硅藻土,分别14g左右,将这3份硅藻土分别浸在300mL4mol/L的盐酸中,用磁力搅拌器搅拌1小时,然后放入超声清洗机中除杂4小时。

最后将之前完成除杂的三份硅藻土在离心机中洗涤至上清液pH为实验室超纯水的pH(大约5左右),然后将洗涤干净的硅藻土放进电热烘箱中干燥,直到烘干为止^[13]。

2.2.2 制取磁性硅藻土

(1) 铁氧化物: 硅藻土=1:2

用电子天平称4.29g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和11.66g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,将其溶解在100mL超纯水中,再加入10g热活化硅藻土。

(2) 铁氧化物: 硅藻土=1:1

用电子天平称4.29g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和11.66g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,将其溶解在100mL超纯水中,再加入5g热活化硅藻土。

(3) 铁氧化物: 硅藻土=2:1

用电子天平称8.58g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和23.32g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,将其溶解在100mL超纯水中,再加入5g热活化硅藻土。

将以上三种铁化合物与硅藻土的混合溶液以中速搅拌30分钟,然后在快速搅拌过程中加入50mL浓氨水,使其pH在7至9之间。然后在60℃条件下以中速搅拌3个小时,最后用离心机洗涤,使上清液的pH为5至7之间。

将离心机固液分离后的固体放在烘箱中干燥,直到烘干为止。将烘干的产物进行研磨,于160目的筛子中过筛^[14,15]。

2.2.3 制取硝酸铅溶液

(1) 1000mg/L的硝酸铅溶液

用电子天平称1.5990g硝酸铅固体,先将其溶解在200mL超纯水中,再入10mL浓硝酸,全部转移到1000mL的容量瓶定容。

(2) 50mg/L的硝酸铅溶液

用50mL的移液管吸取50mL1000mg/L的硝酸铅溶液,将其放入1000mL的容量瓶定容。

其余浓度参考50mg/L铅溶液用1000mg/L的溶液稀释。

2.2.4 绘制 Pb^{2+} 标准曲线

移取0.4mL、1.2mL、2mL、3.2mL、5mL、8mL、12mL制备好的1000mg/L的硝酸铅溶液,分别用100 mL的容量瓶定容,得到溶液即为0.4mg/L、1.2mg/L、2mg/L、3.2mg/L、5mg/L、8 mg/L、12mg/L的铅离子标准溶液。将不同浓度的铅离子溶液和超纯水作比,在波长为283.3nm下,用原子吸收分光光度计测定吸光度,将所得数据以最小二乘法拟合。所得 Pb^{2+} 的标准曲线如图1-1所示。

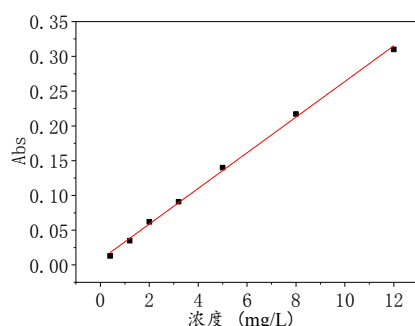


图1-1 原子吸收法测定 Pb^{2+} 的标准曲线

2.3 吸附实验

2.3.1 三种样品的比较

用50mL移液管移取50mg/L的硝酸铅溶液50mL加入到250mL的锥形瓶里,在25℃条件下调节其pH为5.00,加入0.1000g铁氧化物:硅藻土=1:2的样品,这样的溶液平行准备3份,放入全温振荡器,调节其温度为25℃,转速为120rpm,振荡2小时。

以相同的步骤,分别用铁氧化物:硅藻土=1:1和铁氧化物:硅藻土=2:1的样品进行实验。

等振荡达到预计时间,将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数(预计5倍),用原子光度计测量其吸光度。计算出每一组样品的吸附量然后比较三种样品的吸附性能。

2.3.2 pH对吸附量的影响

用50mL移液管移取50mg/L的硝酸铅溶液50mL加入到250mL的锥形瓶里,移取7组,在25℃条件下调节其pH分别为3、4、

5、5.5、6、7、7.5(± 0.05),加入0.1000g吸附效果最好的样品,这样的溶液平行准备3份,放入全温振荡器,调节其温度为25℃,转速为120rpm,振荡2小时。

等振荡达到预计时间,将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数,用原子光度计测量其吸光度。计算出每一组样品的吸附量然后得出何种pH下样品的吸附效果最好。

2.3.3 样品用量对吸附量的影响

用50mL移液管移取50mg/L的硝酸铅溶液50mL加入到250mL的锥形瓶里,移取6组,在25℃条件下调节其pH为吸附量最大时的pH,分别加入0.05g、0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g吸附效果最好的样品,这样的溶液平行准备3份,放入全温振荡器,调节其温度为25℃,转速为120rpm,振荡2小时。

等振荡达到预计时间,将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数,用原子光度计测量其吸光度。计算出每一组样品的吸附量然后得出何种投加量使得样品的吸附效果发挥得最好。

2.3.4 振荡时间对吸附量的影响

用50mL移液管移取50mg/L的硝酸铅溶液50mL加入到250mL的锥形瓶里,移取11组,在25℃条件下调节其pH为吸附量最大时的pH,加入吸附效果最好的样品,量为吸附量最大时的投加量,这样的溶液平行准备3份,放入全温振荡器,调节其温度为25℃,转速为120rpm,振荡时间分别为5分钟、15分钟、30分钟、60分钟、90分钟、120分钟、150分钟、180分钟。

再以同样的步骤分别在15℃和25℃条件下重复上述实验。

等振荡达到预计时间,即时将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数,用原子光度计测量其吸光度。然后用动力学拟合方法比较得出何种温度及振荡时间样品的吸附效果最好。

2.3.5 铅溶液初始浓度对吸附量的影响

分别用50mL移液管移取10mg/L、20mg/L、50mg/L、80mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L、250mg/L、300mg/L、400mg/L的硝酸铅溶液50 mL加入到250 mL的锥形瓶里,在25℃条件下调节其pH为吸附量最大时的pH,加入吸附效果最好的样品,用量为吸附量最大时的投加量,这样的溶液平行准备3份,放入全温振荡器,调节其温度为25℃,转速为120rpm,选取吸附量较大且时间较合理的振荡时长。

再以同样的步骤分别在15℃和25℃条件下重复上述实验。

等振荡达到预计时间,将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数,用原子光度计测量其吸光度。然后用等温吸附模型拟合方法比较得出何种温度及铅溶液初始浓度下样品的吸附效果最好。

2.4 解吸实验

分别用50mL移液管移取硝酸铅溶液50mL,浓度为样品吸附量达到平衡时的浓度,加入到250mL的锥形瓶里,在最佳温度条件下调节其pH为吸附量最大时的pH,加入0.5g吸附效果最好的样品,这样的溶液平行准备5份,放入全温振荡器,调节其温度为最佳温度,转速为120rpm,选取吸附量较大且时间较合理的振荡时长。

等振荡达到预计时间,将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数,用原子光度计测量并记录其吸光度。

保留滤渣,用少量蒸馏水冲洗一次,分别烘干。

量取0.01mol/L的 HNO_3 、0.1mol/L的 HNO_3 、0.5mol/L的 HNO_3 、0.01mol/L的 HCl 、0.1mol/L的 HCl 、0.5mol/L的 HCl 各50mL,分别加入0.1g本步骤中制得的样品,这样的溶液平行准备3份,放入全温振荡器,调节其温度为25℃,转速为120rpm,振荡时间为1小时。

等振荡达到预计时间,将溶液用滤纸进行过滤,将滤液的前10mL倒掉,以减少滤纸对测量结果的干扰。过滤完成后,将滤液稀释合理倍数,用原子光度计测量其吸光度,计算出解吸率判断样品的再生能力。

3 结果与讨论

3.1 样品的表征

3.1.1 XRD分析

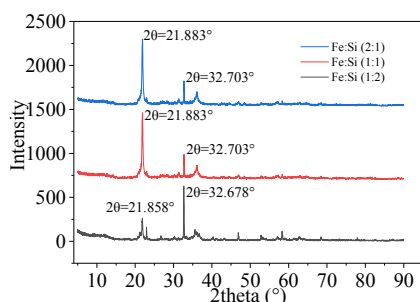


图2-1 磁性硅藻土XRD分析图

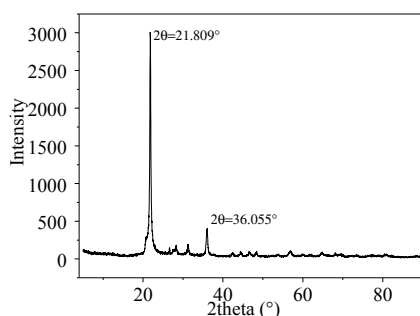


图2-2 热活化硅藻土XRD分析图

从图2-1和2-2可见,热活化硅藻土在 2θ 为 21.809° 、 36.055° 位置有较强的特征衍射峰,而磁性硅藻土在这两个位置也各具有特征峰,但强度较弱,表明硅藻土与 Fe_3O_4 结合得比较好,并且保留了硅藻土原本的结构。

3.1.2 FTIR分析

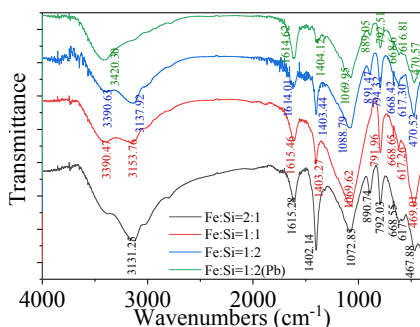


图2-3 磁性硅藻土FTIR图

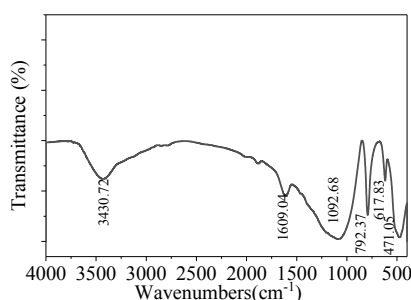


图2-4 热活化硅藻土FTIR图

图2-3为磁性硅藻土及吸附 Pb^{2+} 后的FTIR图,图2-4为硅藻土的FTIR图。以 $\text{Fe}:\text{Si}=2:1$ 的磁性硅藻土为例,其在 3420.30cm^{-1} 处与硅藻土 3430.72cm^{-1} 处特征接近,为硅藻土外壳 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰,吸收完 Pb^{2+} 后仅此处吸收峰变化较大,也可以佐证磁性硅藻土的吸附机理为硅藻土外壳 $-\text{OH}$ 作用。磁性硅藻土 1614.62cm^{-1} 处与硅藻土 1609.04cm^{-1} 处为硅藻土表面 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰,其 1069.95cm^{-1} 处于硅藻土 1092.68cm^{-1} 处为硅藻土外壳 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动吸收峰。而磁性硅藻土于 668.6cm^{-1} 与 889.05cm^{-1} 处相比硅藻土多出来的振动吸收峰,分别为 $\text{Fe}-\text{O}$ 振动吸收峰和 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 共同振动吸收峰^[1,16],说明磁性硅藻土中 Fe_3O_4 的存在并与硅藻土结合较好。

3.1.3 BET分析

表2-1 磁性硅藻土的比表面积和孔隙率

硅藻土: Fe_3O_4	2: 1	1: 1	1: 2
比表面积(m^2/g)	25.18	23.61	36.03
孔隙率(mL/g)	0.0799	0.0476	0.0920

表2-2 硅藻土的比表面积和孔隙率

比表面积	孔隙率
$2.8704\text{m}^2/\text{g}$	0.0125mL/g

根据表2-1和表2-2中数据可以看出,经过改性制得的磁性硅藻土相比未改性的硅藻土,不管是其表面积还是孔隙率,都得到了很大程度的增大。而三种样品中,硅藻土与铁化合物质量比为2:1的磁性硅藻土,比表面积和孔隙率都比其他两种要大,因此可以推测该种样品的吸附性能最好。

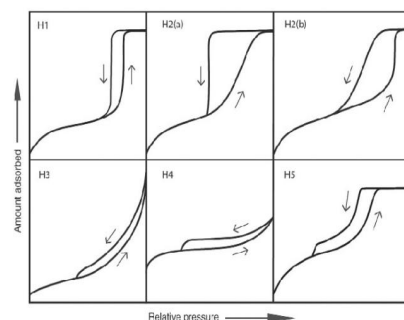


图2-5 回滞环种类

2015年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)在其报告中将回滞环分为五类,如图2-5所示。而三种样品都属于H3型,说明磁性硅藻土属于层状结构的聚集体,是能够产生狭缝的介孔或者大孔材料。另外,这些孔网都是由大孔组成,并且它们没有被孔凝聚物完全填充。

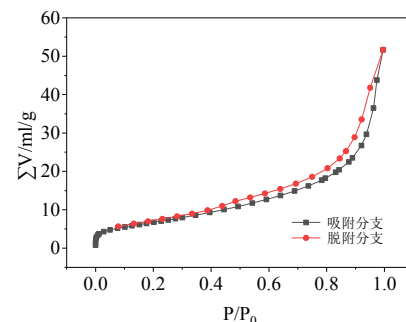


图2-6 硅铁比2:1磁性硅藻土的回滞环

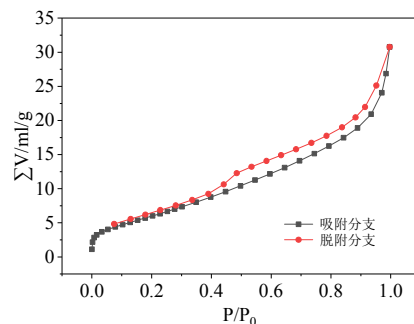


图2-7 硅铁比1:1磁性硅藻土的回滞环

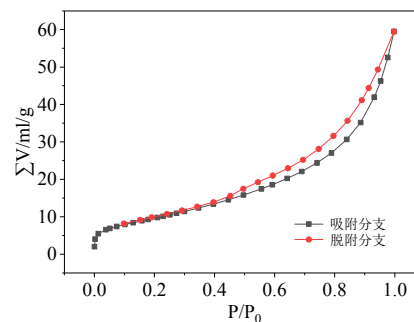


图2-8 硅铁比1:2磁性硅藻土的回滞环

3.1.4 磁性表征

取适量磁性硅藻土样品浸泡于超纯水中, 摇晃使溶液浑浊, 用磁铁放于样品瓶一侧, 如图2-9所示, 水中颗粒被磁铁快速吸引到一起, 证明了样品具有磁性, 硅藻土与 Fe_3O_4 结合成功。



图2-9 磁性硅藻土磁性验证

3.2 吸附实验

3.2.1 三种样品的比较与选择

在温度为 25°C , 投加量为 0.1000g 的条件下, 通过实验数据计算三种样品的吸附量, 吸附量按公式3-1计算, 三种样品的吸附量如图3-1所示。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3-1)$$

式中: q_e ——单位质量样品的吸附量, mg/g ;

C_0 ——吸附前溶液中 Pb^{2+} 的浓度, mg/L ;

C_e ——吸附后溶液中 Pb^{2+} 的平衡浓度, mg/L ;

V ——溶液的体积, L ;

m ——样品投入质量, g 。

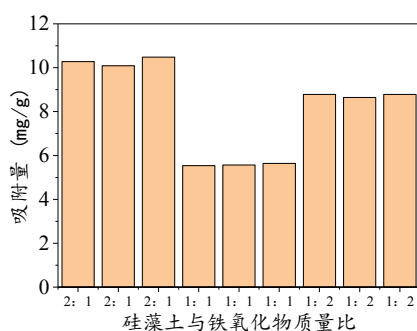


图3-1 三种样品吸附量的比较

从图3-1可以看出, 在相同的初始浓度、相同的温度、相同的pH、相同的投加量和相同的振荡的时间下, 硅藻土和铁氧化物质量比为2:1时, 吸附效果最好,

也应证了BET表征中的推测。因此在后续的实验中, 将选取硅藻土和铁氧化物质量比为2:1的样品。

3.2.2 pH对吸附量的影响

在温度为 25°C , 投加量都为 0.1g 的条件下, 改变溶液的pH值进行吸附, 计算三种样品的吸附量, 吸附量按公式3-1计算, 样品吸附量随pH的变化曲线如图3-2所示。

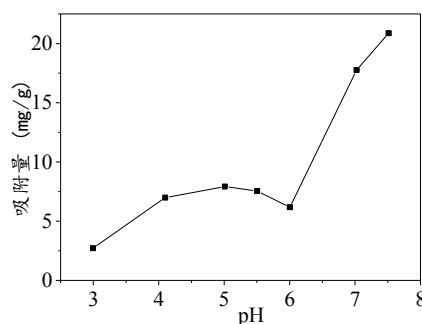


图3-2 pH对磁性硅藻土吸附量的影响

从图中可以看出, pH较低时, 溶液中的 H^+ 较多, 即使样品将 Pb^{2+} 吸附上去了, 但是较多 H^+ 的存在, 就相当于存在解吸过程, 所以样品的吸附量受到了抑制, 在pH为4至5.5之间时, 吸附量趋于平缓, 在pH到达5.5之后, 吸附量又开始下降, 因此可以认为4至5.5是磁性硅藻土样品吸附效果最好的区间。

在pH到达6之后, 吸附量开始飙升, 但是pH为6时, 溶液浑浊, 原因为溶液随着pH升高, OH^- 浓度变大, 使得 Pb^{2+} 和 OH^- 结合生成沉淀, 大幅降低了溶液中 Pb^{2+} 的浓度, 使数据计算上吸附量变大。所以综合上述观点, 当pH为5时, 吸附量达到最大。所以后续实验将在pH为5的条件下进行实验。

3.2.3 样品用量对吸附量的影响

在温度为 25°C , pH为5的条件下, 改变样品的投加量, 通过实验数据计算样品的吸附量, 吸附量按公式3-1计算, 样品吸附量随投加量的变化曲线如图3-3所示。

随着样品投加质量的增加, 平衡浓度的确越来越低, 除去的 Pb^{2+} 的确也越来越多, 但是从图3-3上看, 吸附量在样品投加量为 0.05g 时, 吸附量明显高于其它投加量的吸附量。所以考虑到样品的成本, 因选取吸附效率最高时的投加量,

后续实验也酌定投加样品 0.05g 。

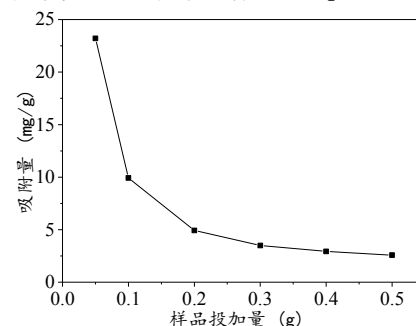


图3-3 样品用量对磁性硅藻土吸附量的影响

3.2.4 振荡时间对吸附量的影响

在温度为分别为 15°C 、 25°C 、 35°C , pH为5, 样品用量为 0.05g 的条件下, 改变实验的振荡时间, 计算吸附量, 样品吸附量随时间的变化曲线如图3-4所示。

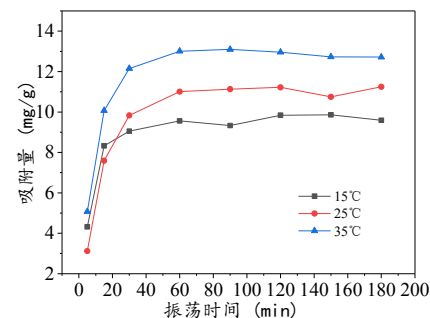


图3-4 振荡时间磁性硅藻土对吸附量的影响

由图3-4可以看出, 在5分钟至30分钟时, 吸附量随时间变化的比较明显, 在30分钟以后, 吸附量上升趋势开始变得缓慢, 在60分钟以后, 吸附量趋近于饱和。 15°C 时的最大吸附量为 9.86mg/g , 15°C 时的最大吸附量为 11.25mg/g , 15°C 时的最大吸附量为 13.1mg/g 。因此可以认为, 振荡时间60分钟, 为吸附达到饱和的最小时间。

为了更好地说明3种温度条件下振荡时间对吸附量的影响, 探究样品对 Pb^{2+} 的吸附规律, 采用两种动力学方程对吸附曲线进行了拟合, 模型见公式3-2和3-3, 图像如3-5、3-6所示, 参数数据见表3-1。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3-2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3-3)$$

式中: q_e ——平衡时样品的吸附量, mg/g ;

q_t ——时间为 t 样品的吸附量, mg/g;

t ——震荡时间, min;

k_1 ——一级动力学的吸附速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——二级动力学的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

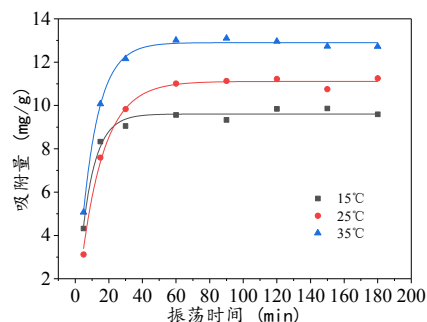


图3-5 准一级动力学拟合曲线

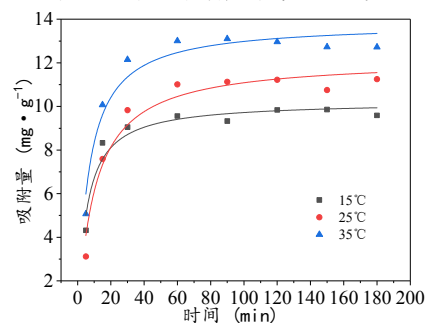


图3-6 准二级动力学拟合曲线

表3-1 动力学拟合参数

温度 (°C)	准一级动力学			准二级动力学		
	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/(mg·min))	R^2	q_e (mg/g)
15	0.12	0.9	10.2	0.01	0.9	9.6
	375	323	3	870	923	0
25	0.07	0.9	12.1	0.00	0.9	11.1
	291	523	9	824	942	11
35	0.10	0.9	13.8	0.01	0.9	12.9
	008	415	3	101	970	90

从图像上看, 二级动力学的拟合曲线更贴合各个点, 根据表格参数, 二级动力学拟合后的 R^2 值全都在0.99以上, 高于一级动力学的 R^2 值。并且用二级动力学得出的 q_e 计算值显示15°C时吸附量为9.60mg/g、25°C时吸附量为11.11mg/g、35°C时吸附量为12.90mg/g, 相比一级动力学的 q_e 计算值更接近上文所提到的各个温度下, 吸附达到饱和时的吸附量实验值, 所以动力学过

程符合准二级动力学模型, 说明磁性硅藻土的吸附过程主要为化学吸附^[17]。

3.2.5 铅溶液初始浓度对吸附量的影响

在温度为分别为15°C、25°C、35°C, pH为5, 样品用量为0.05g的条件下, 改变铅溶液初始浓度, 计算吸附量, 样品吸附量随时间的变化曲线如图3-7所示。

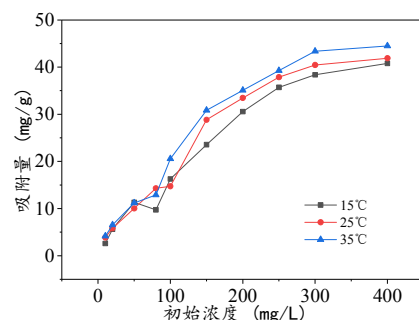


图3-7 初始浓度对磁性硅藻土吸附量的影响

由图可见, 样品的吸附量随着初始浓度的变大不断上升, 在浓度达到300mg/L时, 3种温度下, 样品吸附量都达到了饱和, 分别为40.8mg/L、41.88mg/L、44.48mg/L。

为了更好说明3种温度条件下初始浓度对吸附量的影响, 采用Langmuir和Freundlich模型对吸附曲线进行了拟合, 模型见公式3-4和3-5, 图像如3-8、3-9所示, 参数数据见表3-2。

$$\frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3-4)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (3-5)$$

式中: q_e ——平衡时样品的吸附量, mg/g;

C_e ——平衡时溶液中 Pb^{2+} 的浓度, mg/L

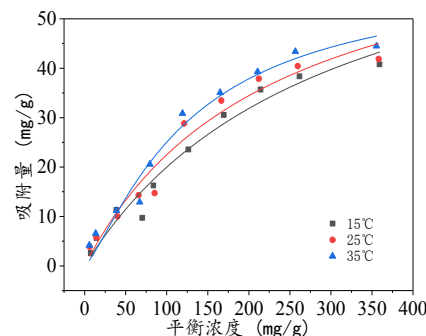


图3-8 Langmuir模型拟合曲线

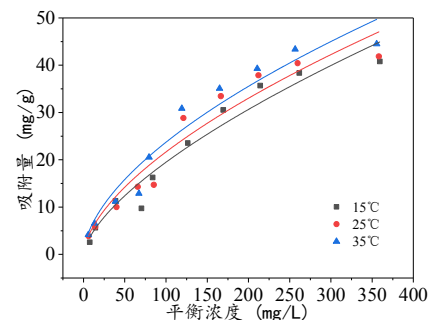


图3-9 Freundlich模型拟合曲线

表3-2 等温吸附拟合参数

温度 (°C)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^n$)	n	R^2
15	78.613	0.0034	0.9	0.9638	1.53	0.95
	3	1	645		155	09
25	73.526	0.0044	0.9	1.31855	1.64	0.93
	1	1	587		515	49
35	52.722	0.0019	0.9	1.61956	1.71	0.94
	3	8	638		551	18

由表格参数可见, Langmuir模型拟合后的 R^2 普遍大于Freundlich模型拟合后的 R^2 , 采用Marquardt偏差公式(3-6)计算拟合偏差, 数值见表3-3。

$$e(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{s-1} \sum_{i=1}^s \left(\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right)^2} \quad (3-6)$$

式中: s ——采点个数;

L ——模型中未知常数的个数;

q_{exp} ——吸附量的实验值, mg/g;

q_{cal} ——吸附量的理论值, mg/g。

表3-3 偏差计算数值

温度(°C)	Langmuir 模型拟合偏差	Freundlich 模型拟合偏差
15	9.23 %	10.12 %
25	9.13 %	10.02 %
35	8.62 %	11.26 %

从表中可以看出, 用Langmuir模型拟合偏差普遍小于Freundlich模型, 说明等温吸附符合Langmuir模型拟合。同时也可以说明吸附过程为化学吸附, 即样品表面的吸附位点均匀分布并且亲和力都相同, 样品与 Pb^{2+} 之间形成了单分子层吸附, 三种温度下Freundlich模型拟合后显示 n 都大于1, 说明吸归属于优惠吸附^[14]。

3.2.6 温度对吸附量的影响

利用等温吸附实验中的数值,以温度为横坐标,吸附量为纵坐标,分别取吸附量接近饱和的3种浓度的 Pb^{2+} 溶液的相关数据。温度对吸附量的影响可根据图3-10得出。

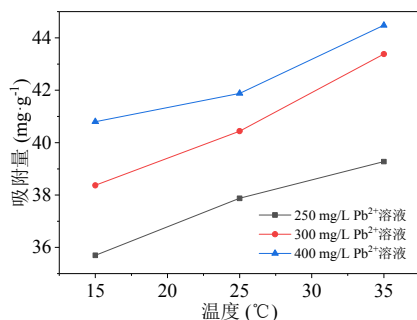


图3-10 温度对磁性硅藻土吸附量的影响

根据图3-10可以得出规律,在15℃~35℃的温度范围内,吸附量的大小随着温度的升高而变大,说明35℃为吸附效果最好的温度。

3.3 解吸实验

在温度为25℃,投加量为都为0.5g, pH为5.00的条件下,过实验数据计算5份样品的吸附量,其数值均比较接近,吸附量为2.173mg/g。

取0.1g吸附完烘干的样品,通过计算,可得其中Pb的质量为0.2168mg。

通过解吸完以后的 Pb^{2+} 浓度用公式3-6计算其解吸率。

$$\eta = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (3-6)$$

式中: η ——解吸率

m ——解吸完溶液中Pb的质量, g;

m_0 ——解吸前样品中Pb的质量, g。

样品在50 mL不同的酸中的解吸率如表3-3所示。

表3-4 不同酸对磁性硅藻土的解吸率

酸	硝酸			盐酸		
	0.01 mol/L	0.1 mol/L	0.5 mol/L	0.01 mol/L	0.1 mol/L	0.5 mol/L
解吸率 (%)	27.45	52.99	95.36	55.01	67.8	79.98

从表中可见解吸率最大0.5mol/L的硝酸,其解吸率为95.36%。

4 结论

本实验对硅藻土进行热活化处理,然后利用热活化硅藻土和氯化高铁、氯化亚铁为原料,改变硅藻土和铁化合物的质量比,制成3种磁性硅藻土。通过表征、吸附等实验操作与分析,得出以下结论:(1)对磁性硅藻土进行XRD分析,证明了 Fe_3O_4 与硅藻土复合,并且保留了硅藻土原有的结构。FTIR结果表明,样品中存在 Fe_3O_4 ,说明硅藻土和 Fe_3O_4 结合成功,并用磁铁辅助证明磁性存在。 N_2 吸附-脱附结果显示硅藻土与 Fe_3O_4 质量比2:1的样品比表面积和孔隙率最大,为36.0276 m^2/g 和0.0920 ml/g 。(2)对50 mg/L 铅溶液进行吸附实验,在pH为5.00,样品投加质量为0.05g,温度为35℃的条件下,振荡时间控制为至少60分钟,吸附量能达到最大。(3)动力学过程符合 Lagergren 准二级动力学模型,磁性硅藻土吸附过程为化学吸附。(4)等温吸附规律符合 Langmuir 模型,磁性硅藻土吸附过程属于单层吸附,35℃时的饱和吸附量为52.72 mg/g 。(5)磁性硅藻土的解吸实验表明,在浓度为0.5 mol/L 的硝酸中,样品的解吸率为95.36%。

关于本实验结果,提出还有以下方面的补充与建议:(1)关于温度对吸附量的影响,实验关于温度的变量只选取了15℃、25℃、35℃,虽然参考其余学者的文献,吸附量均在此温度区间为最佳,但是也不能完全排除此实验的特例,但是样品最终也是运用到现实应用,考虑控温成本的情况下,温度也只会控制在此区间;(2)关于解吸实验,因为考虑到酸对磁性的破坏,可以用磁铁验证解吸完的样品依旧具有磁性,但是后续多次回收,应用原子分光光度计检测洗脱下来的 Fe^{2+} ,研究回收的样品吸附性能以及样品的最大回收次数。

【参考文献】

- [1]胡潇.磁性CNC/硅藻土复合材料的制备及其吸附性能研究[D].东北电力大学,2018.
- [2]路亮.工业废水中铅元素测定的前处理方法研究[J].世界有色金属,2018,(13):274-276.
- [3]聂发辉,刘荣荣,周永希,等.利用木质纤维素废弃物吸附重金属离子的研究进展[J].水处理技术,2016,42(1):12-19.

质纤维素废弃物吸附重金属离子的研究进展[J].水处理技术,2016,42(1):12-19.

[4]孙彦良,吴雪茜,李文学,等.改性硅藻土在污水中应用现状及发展趋势[J].能源环境保护,2017,31(04):15-19.

[5]赵宇,赵倩.硅藻土在污水处理中的应用研究及其发展趋势[J].环境与发展,2019,(03):103-104.

[6]姜德彬,袁云松,吴俊书,等.硅藻土基复合材料在能源与环境领域的应用进展[J].材料导报,2019,(09):1483-1489.

[7]于乾,包亚芳.硅藻土在污水处理中的应用[J].云南环境科学,2003,22(1):56-59.

[8]曲柳,张健,李清伟,等.碱浸对硅藻土性能的影响[J].水处理技术,2013,9(6):34-36.

[9]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,(06):2857-2863.

[10]廖妮.磁性硅藻土的制备及对铜离子的吸附能力研究[J].化学工程与装备,2019,(3):13-15.

[11]韩琳,陈宋辉,于鹏,等.磁性硅藻土的制备及其性能[J].环境工程学报,2016,(06):2987-2991.

[12]韩琳,陈宋辉,于鹏,等.磁性硅藻土的磷释放条件及再生能力研究[J].环境科学与技术,2016,(06):45-49.

[13]张馨予,彭敬东.“微超酸”改性硅藻土对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J].西南师范大学学报(自然科学版),2018,43(9):90-94.

[14]黄明,李绍峰,鲁秀国,等.磁性高岭土的制备及对铅离子的吸附[J].环境工程学报,2016,10(11):6439-9445.

[15]陈浩,黄亚继,董璐,等.磁性凹凸棒土制备及其脱汞性能研究[J].燃料化学学报,2018,46(11):1392-1400.

[16]连丽丽,吕进义,修超,等.磁性硅藻土的制备及其对刚果红的吸附[J].吉林化工学院学报,2018,35(7):82-85.

[17]YEDDOU N.,BENMAILI A.Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture.Desalination,2005,185(1/2/3):499-508.