

磁性硅藻土对 Cu^{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.v3i11.1134

[摘要] 本实验用共沉淀法制得磁性硅藻土,用XRD、傅里叶红外光谱、BET对其进行表征。研究了在不同条件下磁性硅藻土对二价铜离子的吸附性能,确定磁性硅藻土对铜离子的最佳吸附条件。去除铜离子的最佳条件:温度为35℃,pH为5.5,投加量为0.05g,时间为30min。在去除铜离子的动力学实验中,发现该吸附过程符合准动力学二级模型,所需活化能为38.43kJ/mol。在热力学实验中,发现该吸附过程符合Langmuir模型,吸附量为14mg/g。在解吸实验中发现,解吸时宜用0.1mol/L的 HNO_3 ,解吸效果在65%左右。

[关键词] 磁性硅藻土; Cu^{2+} ; 吸附

中图分类号: TQ424.22 文献标识码: A

1 绪论

1.1 水体污染现状

在我国工农业如日方升之际,生活水平发生地覆天翻的变化,人们对水资源的不知节制和肆意污染问题也是变本加厉。产生于化工、医药、农药化肥等行业的有机类、重金属类污染物以胶体、溶液的形式混杂水中,又会经过水循环进入江河湖泊,虽然浓度相对降低了不少,但却是对依靠这些水源生存的生物的长期低浓度暴露,最终结果不言而喻,会对人类自身造成损伤。而对于消除对水造成的污染,却并非是一件简单的事。不仅事倍功半,而且处理后的水质并没有那么理想,达不到人们日益增加的水质要求。寻求一种质高价低处理水质的方法,使水可以重回澄清透明、健康无害,一直是人们为之不懈努力的方向,作为储量丰富、绿色环保的硅藻土,很快就进入了人们的视线。

1.2 硅藻土简述

硅藻土其实是生物质岩石,属于非金属类矿产物质。本身由单细胞的古代硅藻在大量死亡后,经漫长岁月累积产生。占比例高的化学物质是非晶质的二氧化硅。由硅藻土的外观形状划分,可以分为竹筒状、鸟羽状、针刺状、链条状和铁饼状等等。

硅藻土在全球的存储量车载船装,

上百个国家都对硅藻土矿源进行勘探,经过整合计算发现,总储量大概得有20多亿吨。我们国家硅藻土储量也十分巨大,达到3.2亿吨,在全世界排第二位^[1-2]。虽然前景喜人,但真正能直接开发利用的、拥有很高经济价值的并不是太多。即便是长白山出产的可拿来就用的优质硅藻土矿,也将面临矿产消耗渐无的挑战。至于其他地域出产的硅藻土矿脉,成分中杂质的含量较高,除了黏土、细小沙子,大都还包含一点儿 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 和部分有机物质^[3],所以只有经一些工艺处理后才可能使用。

绵软精细的硅藻土内表面像小孔一样,使它的比表面相比于其他物质要大的多,所以它的吸附能力可观。在硅藻土表面有很多种类不同的羟基官能团,存在的形式为孤生、连生、双生^[4]。当酸碱度不再恒定时,基团会产生质子化和去质子化反应,展现各异的形态,让硅藻土的表面附有不同电荷。而硅藻土与污染物之间的静电力与络合力作用,受表面酸位和羟基形态变化,它们决定着硅藻土消除污染物的能力。

它化学性质稳定,没有毒也没有危害,而且不怕磨不怕热,基质还较轻、较为松散,常被用作室内涂料、护肤品、农药、饲料等物质的添加剂。因为其在大自然中广泛存在、性价比高,所以价格便

宜,被大量用于生产实践。

1.3 硅藻土的改性

硅藻土本身还具备不错的吸附性能,但没经过加工改造的硅藻土对污染物的吸附性能不能承担人们生产实践任务,想要达到一定的去除效果,往往需要投加大量的硅藻土,使其在环境保护中的价值降低。但在加工和制作后的硅藻土,能够的剥离许多硅藻土原土里面的杂质,进一步扩大比表面积,改善层间结构和表面性质,使硅藻土可以在环境治理中获得更大的实际利用价值。比如,使用相同重量的硅藻土,廖妮^[5]用原土来吸附10mg/L的 Cu^{2+} ,去除效率仅有40%,但在相同条件下,经过化学改性过后的硅藻土对 Cu^{2+} 的去除率可达到94%,硅藻土吸附性能得到质的提高。

1.3.1 一般改性。一般改性方法是利用化学试剂或物理原理对硅藻土进行的提纯的加工方法。大多数情况下会同同时对硅藻土使用两个及以上的方法,才可使硅藻土的纯净度符合目标需要。参照我们国家硅藻土矿的性质特点,利用单一的工艺改性常常很难得到预期效果,所以在大多数的改性实验中,都会采用联合的方法进行。采用大分子物质来改善硅藻土的微观结构,想要准确的、按照人们意愿来对其进行改造,在其机理还未完全搞明白的前提下,还有一段很长

的路要走。

(1) 擦洗法。擦洗法是首先把硅藻土的大颗粒状固体研磨成粉末, 在尽可能情况下不损伤硅藻壳。然后用水冲洗, 使硅藻土壳上的碎屑和黏土矿物, 得以在水以及矿物颗粒间冲击力的作用下分离。当擦洗持续不断地进行下去时, 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。此外, 不同种类矿物的粒度和密度是有区别的, 所以用差别的沉淀速率, 如此反复擦洗沉淀, 能够分离出精选土、悬浮黏土、粗土。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^[6]。张开永^[7]采取先擦洗, 然后再摇床的混合方式, 使精矿品位 SiO_2 占比达 90.14%, 各种杂质被大幅度消除。

(2) 焙烧法。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, 但由于金属氧化物拥有高熔点而留存下来^[8]。同时, 硅藻土受到高温比表面积扩大。但只有在一定温度区间里, 该方法才能起到良好的正向作用。郭绍英^[9]在使用硅藻土对 Cu^{2+} 进行吸附试验中分析出, 在温度达到 500°C 左右时, 对铜离子的去除效果最好, 超出该温度时, 反而实验效果不理想。之所以这样, 是因为温度过高会使硅藻土内部颗粒之间相互熔结, 孔洞由于坍塌而被堵塞, 从而对铜离子的去除效果下降。

(3) 酸浸法。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, 使硅藻土能和酸分子尽可能充分触及, 使其表面易于酸解的金属氧化物变成金属离子进入液相, 然后经蒸馏水反复清洗以至中性, 干燥后即达到提纯去杂的目的。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^[10]。但该方法使用在工业化产出的时候, 随着时间增加会对器械设备造成很大的负荷、损伤, 而且浸洗废液有很低的 pH, 不可以直接排入城市生活污水厂, 需经过中和处理

后才能够排放, 压缩了产品的利润。根据肖力光用该方法处理的硅藻土拍摄的 SEM 图片, 可以清晰地看出, 与未经处理的原土 SEM 图片相比, 表面的孔洞明显增大, 孔壁变薄。

1.3.2 无机改性。无机改性是在硅藻土表面和其内部附上金属离子, 组成混合复合体, 给予硅藻土更强的反应活性。根据各异的负载金属盐的方法, 可以把无机改性法划分为离子交换和金属盐包覆法两类。常用来改性的金属离子有 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等。

1.3.3 有机改性。有机改性是在硅藻土上粘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。虽然硅藻土主要凭借其表面的活性基团, 来完成吸附, 但由于它的羟基结构特性, 使其溶于水后大都为弱酸性, 减弱对阴离子去除的效果。所以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^[11]。毛翠平^[12]用木质素对硅藻土进行改性处理, 发现其对 Pac 有较为理想的吸附效果。

1.4 磁性硅藻土有关的研究进展

廖妮^[13]用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 FeCl_3 制备的磁性硅藻土, 探查了在不同实验条件下, 该物质对 Cu^{2+} 的吸附性能的影响, 发现它不仅对铜离子的去除效果优良, 而且吸附剂容易实现再生, 使用五次后仍有良好吸附效果。Hassan Alijani^[14]等在硅藻土表面合成了磁性多壁碳纳米管, 觉察到该材料拥有超顺磁性, 可以消除固化金属离子。Jian Chen^[15]等使用便易的一锅溶剂热法, 将 Fe_3O_4 纳米颗粒负载到硅藻原土或伊利石粘土表面, 发现磷酸盐吸附到磁性硅藻土 (MDC) 和伊利石粘土上是 pH 依赖性的, 具有比原始粘土更高的吸附量。Yichang^[16]等使用“溶解-重组”方法, 用硅藻土合成了磁性纳米复合材料, 可以用来消除酚类物质, 并且能在外部磁场作用下, 与液体介质相分离。

1.5 含铜废水概述

铜在生产生活上拥有着举足轻重的地位, 以合金和单质铜的形式出现在我

们身边。虽然它使我们公私两便, 但也给我们带来了污染。

1.5.1 铜污染危害。铜元素在自然界分布广泛, 是动物、植物、微生物完成生命活动需要的微量元素。但若其含量跨越一定界限, 就可能损伤生命体。比如太高浓度的铜, 会阻碍植物的生长, 损害叶绿体, 降低光合作用有关酶的活性, 进而让农产品减量, 粮食安全也不能保证。而对于动物, 某些物种会因为过高浓度铜的生长发育造成毁灭性打击。而由于富集作用, 人类食用了被铜离子污染的食物, 会影响遗传基因。太多的铜在人体内积储, 易产生各种老年病症, 比如冠心病、高血压、动脉硬化等。

1.5.2 来源。含铜废水大都来自于铜锌矿的冶炼及开采, 但电镀、印刷电路、农药生产也会带来大量铜离子污染。由于各个行业的差异, 处置含铜废水的方式也不尽相同。处置含铜废水的方式大概有以下几种。

1.5.3 化学法。(1) 化学沉淀法。在水中投放某种化学物质, 与铜离子结合变成难溶性固体而下沉, 通过过滤或自然下沉的方法将其与水分离, 即化学沉淀法。常用的沉淀剂为氢氧化物和以及硫化物, 前者适宜用在酸性废水处置。但该方法需要投放药品, 成本高些, 对低浓度的含铜废液没有多好的效用, 所以大都适宜用在处置高浓度含铜废水上。

(2) 电解法。在电解质溶液中, 利用电流的阴阳两极会有氧化还原, 铜离子在阴极处被还原, 生成金属铜而下沉, 从而产出纯度较高的铜。该方法省烦从简, 不大耗用土地, 事半功倍, 去除效率也在 99% 以上。

1.5.4 物理化学法。(1) 吸附法。大都是利用一些不溶解在水里的颗粒材料, 依靠其巨大的内表面或外表面, 将铜离子从水中黏附出来。该方法难就难在找出合乎心意的材料, 而且它受水体温度影响显而易见, 去除效率受水质浮动较大, 解吸后的若不能重复使用该材料, 则会产生大量的固体废物。

(2) 膜分离法。利用人工制造的具有

一定孔径的膜, 来过滤污水中的铜离子。但该方法花费较多, 而且会带来膜污染。

(3) 生物法。利用某些绿色植物的根系会在吸收土壤中无机离子的特性, 在保证这些植物可以正常生长的前提下, 直接在含铜废水中或者被铜离子污染的土地里栽种这些绿色植物, 可以大幅度减少铜离子的浓度, 处理成本较低, 但实验周期较长, 实验过后的绿色植物的处理也是一个难题。

1.6 主要的研究内容

(1) 本样品以共沉淀法进行处理。先用粗加工的硅藻土为原料, 经过盐酸的浸泡和高温的烘烤, 加入氯化铁和氯化亚铁作为磁性改性剂, 混合氨水, 即得到磁性硅藻土。

(2) 通过实验确定磁性硅藻土吸附污水中重金属离子铜离子的最佳条件。首先通过翻阅有关文献来确定磁性硅藻土操作条件的大概范围, 并根据此范围设置相近的参数开始实验, 单独考虑每一个变量, 找出其值。

(3) 本实验的目的是考察硅藻土经过磁性改性后吸附效果, 依靠硅藻土原本本身具备的吸附优势, 来提高硅藻土在去除重金属方面的实践操作可能性。

2 实验方法及试剂

2.1 实验设备

本实验所用仪器见表2.1。

表2.1 实验仪器

仪器	生产厂家
电热鼓风干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司
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
超声清洗机 (JK-LUC-360DE)	上海精密仪器有限公司
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
原子吸收分光光度计 (TAS-990)	北京普析通用有限公司
粉末 X 射线仪 (D8)	德国布鲁克公司
比表面积分析仪 (3H-2000PM1)	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

本实验所用试剂见表2.2。

表2.2 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
氯化亚铁	上海展飞化工有限公司
氯化高铁	上海展飞化工有限公司
氨水	天津市福晨化学试剂厂
硅藻土	上海市奉贤奉城试剂厂
铜片	天津市福晨化学试剂厂
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

2.2 材料制备方法

2.2.1 硅藻土的预处理。用天平称取硅藻土100g, 加到盛有400mL去离子水的烧杯中, 磁力搅拌12h。然后取去离子水对其荡涤, 滤除漂浮可见杂质, 甩净水分, 放入电热鼓风干燥箱, 在105℃条件下, 摊平摊薄后烘干4h。

取烘干之后的硅藻土21g, 倾倒入500mL烧杯里面。加入350mL4mol/L的HCl, 用洗净的玻璃棒搅混1h。然后放在超声清洗机内, 在25℃下洗涤4h。

待反应完成之后, 使用离心机, 调节其转速为3000转/秒, 加进水离心荡涤, 直至上清液呈中性时结束操作。把清洗过后的硅藻土拿到烘箱内, 在100℃条件下烘烤24h^[17]。

2.2.2 磁性改性。将4.2900g氯化铁和11.6600g(摩尔比为1:1)放入到装有120mL去离子水的烧杯中, 把它们尽量磨碎溶解。然后在其中加入15g经热活化处理过的硅藻土, 用玻璃棒快速搅拌0.5h。然后换用电动搅拌器搅拌, 调制4档, 缓慢滴加50mL浓氨水, 调节pH在7-9之间。设定电转搅拌器速度至2档, 保持烧杯内溶液的温度在60℃左右, 搅拌3h, 并用保鲜膜密封烧杯, 减小氨气和水分的蒸发。然后离心清洗至中性。将沉降固体放进烘箱里, 设定100℃干燥6h。然后将已经结块的硅藻土倾倒入研钵内研磨为细粉, 再拿到烘箱中烘干3h, 得到的粉末在160目的筛子中筛得细粉, 所得粉末即为磁性硅藻土^[18]。

2.3 磁性改性硅藻土对Cu²⁺的吸附研究

2.3.1 溶液配制。称取铜片0.1000g,

放入小烧杯中。加入25mL的水, 然后加入20mL浓硝酸, 待铜片全部溶解后, 把全部溶液转移到容量瓶中, 加去离子水定容至标准刻度线, 并摇晃混合, 即可制备得到1000mg/LCu²⁺标准储备液。

2.3.2 吸附试验方法。取一定重量的吸附剂样品, 和50mL某个浓度的Cu²⁺溶液, 在一定温度下, 用0.1mol/L和0.5mol/L的HNO₃和NaOH溶液调节至一定的pH, 在全温振荡器中, 120rpm下, 振荡一定时间。取振荡后的溶液进行过滤, 用原子吸收分光光度计测量其中铜离子的浓度。

吸附量q_e(mg/g)(式2.1)计算的公式如下:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

式中: m(g)代表吸附剂样品用量, V(L)代表量取溶液体积, c₀和c_e(mg/L)分别表示Cu²⁺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

2.4.1 XRD分析。

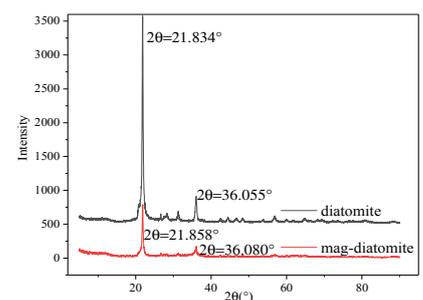


图2.1 硅藻土磁化改性前后的XRD图

从图2-1可见, 硅藻土样品在2θ为21.834°、36.055°位置有较强的特征衍射峰。磁性硅藻土在2θ为21.858°、36.080°位置也有特征峰, 位置几乎不变, 但强度较弱, 表明硅藻土表面覆盖有弱结晶的Fe₃O₄, 且没有破坏硅藻土原有的孔洞结构。

2.4.2 BET分析。采用贝士德仪器科技(北京)有限公司的3H-2000PM1型表面仪对磁性硅藻土进行表面积和孔隙率分析。

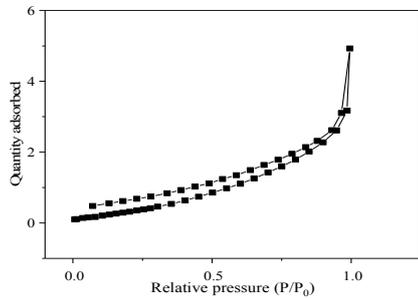


图2.2 硅藻土的N₂吸附-脱附等温线

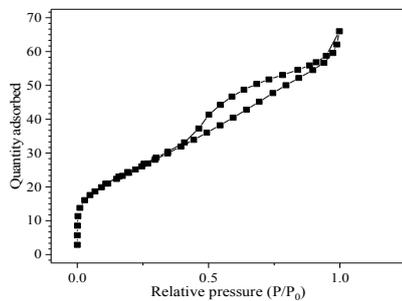


图2.3 磁性硅藻土的N₂吸附-脱附等温线

表2.1 磁性改性硅藻土的N₂吸附解吸参数

样品	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
硅藻土	3.8797	0.0076	17.7612
磁性硅藻土	88.4519	0.0525	4.6172

根据图2.3可以清晰看出,磁性硅藻土的吸附-脱附等温线具有H3类回滞环,在吸附刚开始进行的时候,反应比较慢。根据表2.1可以看出,经过磁性改性后的硅藻土比表面积增大了20多倍。

2.4.3磁性性能



图2.4磁性硅藻土悬浮液磁性检验

根据上图可以清晰看出,左边的没有经过改性后的硅藻土在水中呈悬浮态,而右边磁性改性后硅藻土聚集在有磁铁的一侧,说明磁性改性后的硅藻土具备磁性。

2.4.4傅里叶变换红外光谱。

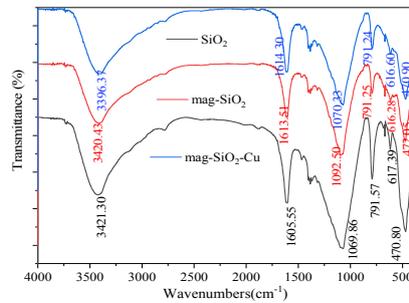


图2.5硅藻土原土、磁性硅藻土、实验后的磁性硅藻土FT-IR图谱

由图2.5可以看出,硅藻土改性前后在470.80cm⁻¹和791.57cm⁻¹处的吸收峰是硅氧四面体O-Si-O的反对称振动;在1069.86cm⁻¹的吸收峰是Si-O-Si伸缩振动。磁性硅藻土和硅藻土原土相比,磁性硅藻土的FTIR图谱在617.39cm⁻¹处发生变化,这是新增峰Fe-O键伸缩振动引起的,表明Fe₃O₄成功负载到硅藻土表面。吸附后过样品和原土相比,在1613cm⁻¹和3421.30cm⁻¹处的吸收峰是OH伸缩振动引起的。

3 结果与讨论

3.1预吸附

取三份50mL的50mg/LCu²⁺,查阅相关文献,将其在25℃下,调节pH至5.000。分别加入0.1000g吸附剂,放入全温搅拌器中,在120rpm下振荡2h吸附。吸附完成之后测量吸光度,绘出三组吸附量的柱状图。如图3.1。

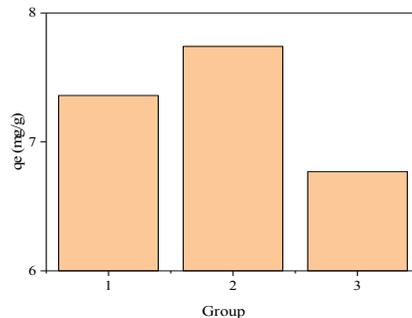


图3.1 50 mg/LCu²⁺时的吸附实验

经试验后可以明显看到,浓度在

50mg/L时吸附量的起伏较大,不利于实验的准确性,应换取浓度后继续实验。但选用溶液浓度越高,这种波动将更大,宜选取浓度低于50mg/L的溶液继续实验,力求吸附剂的吸附量平稳,是实验具有重现性。但浓度也不适宜太低,不然将使误差加大。所以,选择20mg/LCu²⁺的溶液重新开始上述步骤,结果如图3.2。

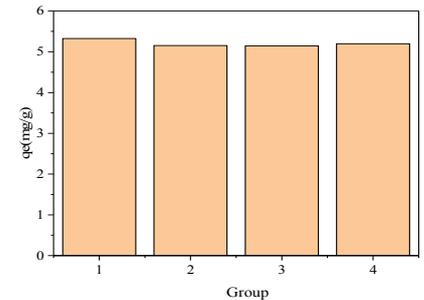


图3.2 20 mg/LCu²⁺时的吸附实验

在该浓度下,吸附量的波动最大不超过0.2mg/g,去除效率在50%左右,对实验造成的误差不会太大,选用该浓度作为实验浓度是适合的。

3.2 pH因素

取七份20mg/L的Cu²⁺离子溶液各50mL,使用0.1mol/L和0.5mol/L的NaOH和HNO₃溶液调pH,查阅相关文献发现,吸附效果最佳pH在5.0~5.8之间。所以在电子pH测量仪下,分别设置其pH为3.000,4.000,5.000,5.500,6.000,7.000,7.500。然后各自加入0.1000g的样品,在25℃下进行振荡2h,取少许上清液检测吸光度,由吸附量和pH做出吸附剂的吸附效果随pH的变化曲线。

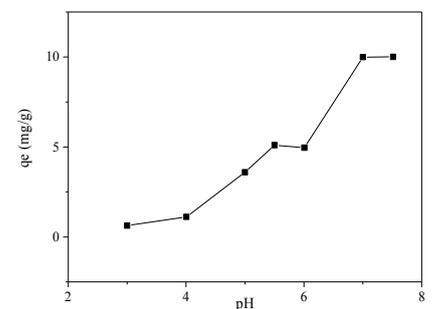


图3.3 pH值对吸附量的影响

根据图3.3可以清晰看出,pH在3-5.5之间时,随着pH的上升,吸附量也会随pH增加。而pH在4至5之间时,吸附量提升速度最快,在pH在5至5.5之间时,吸

附量缓慢爬升。当pH继续提高达到6时, 吸附量不上升反而下降。说明最佳pH为5.500。之所以在7.000时, 吸附曲线呈上升趋势, 是因为当溶液的pH大于6.512时(由铜离子在该浓度的溶解度计算得出), 溶液即出现蓝色沉淀。所以, 在pH大于6.000时, 不是因为吸附剂的吸附效果更好, 而是铜离子产生了沉淀, 而使溶液的浓度下降。根据上面分析可以看出, 吸附剂样品的吸附效果最好时pH为5.500。

3.3 吸附剂用量的确定

根据上述实验可以看出, 当药品的投加量在0.1000g时, Cu²⁺的去除率就能够达到45%左右, 投加量虽然少, 但吸附效果好, 所以设置的梯度不宜过大, 设定0.1g为投加梯度, 既可以不浪费药品, 还可以保证实验的结果。为了检验在样品0.1g之前是否具有更好的吸附效果, 增设0.05g为投加量。但如果样品质量更小, 称取时的误差会更大, 所以最小投加量仅考虑0.05g。所以设定0.0500g, 0.1000g, 0.2000g, 0.3000g, 0.4000g, 0.5000g为吸附剂用量, 重复上述步骤, 寻求最佳吸附剂用量。

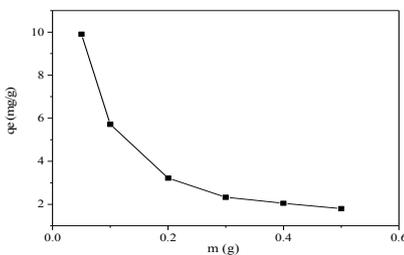


图3.4 吸附剂投加量对吸附量的影响

由图3.4能够清晰看出, 随着样品质量的增加, 吸附量在总体上呈现减小的趋势。在用量超过0.3g时, 吸附量基本不会再减小。样品质量在0.05g-0.1g之间时, 随着样品质量增加, 吸附量下降速度最快。吸附量最大的是添加量是在0.05g时, 最小的是在0.5g。综上所述, 最好的样品用量为0.05g。

3.4 动力学

取20mL/g的Cu²⁺50mL, 用0.15mol/L的NaOH调pH至5.50。将七组调制好的溶液, 加入0.0500g样品, 用保鲜膜覆住瓶口, 在15℃下各自摇晃5min, 15min, 30min,

60min, 90min, 120min, 150min, 180min。摇晃完成后, 检测溶液吸光度。对实验数据使用准一级动力学、准二级动力学进行拟合, 并计算其所需活化能。

准一级动力公式:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.1)$$

准二级动力学公式:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.2)$$

A mhenius方程:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.3)$$

其中q_e为平衡吸附量(mg/g), k₁为准一级动力学速率常数(min⁻¹), k₂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)。A为指前因子, R为摩尔气体常量。

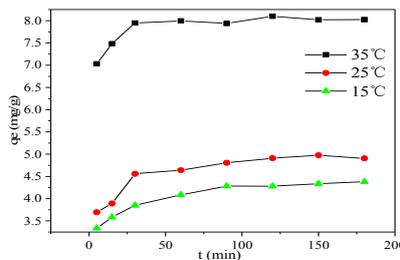


图3.5 反应时间对吸附量的影响

准一级动力学拟合, 如图3.6。

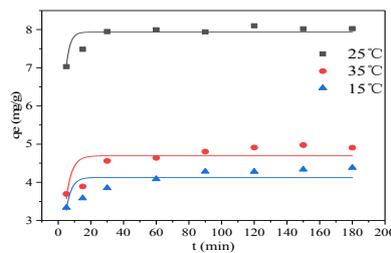


图3.6 磁性改性硅藻土吸附Cu²⁺的准一级动力学拟合曲线

准二级动力学拟合, 如图3.7。

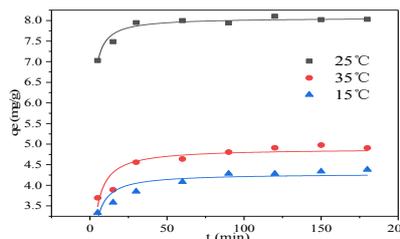


图3.7 磁性改性硅藻土吸附Cu²⁺准二级动力学拟合

表3.1 磁性改性硅藻土吸附Cu²⁺的准一级和准二级动力学参数

温度	准一级动力学模型			准二级动力学模型			E _a (kJ/mol)
	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	
15℃	4.69	0.28	0.4	4.29	0.15	0.8	38.43
5	523	677	51	548			
25℃	7.93	0.40	0.7	8.07	0.15	0.9	
5	303	510	816	422			
35℃	4.12	0.31	0.4	4.90	0.10	0.8	
8	426	542	105	406			

根据表3.1可以清晰看出, 准二级动力学模型参数R²(0.85, 0.94, 0.84)大于拟一级动力学模型(0.46, 0.75, 0.45), 符合准二级动力学模型, 且活化能在8.5~80kJ/mol之间, 说明该吸附过程有电子交换, 为化学吸附^[19]。

3.5 等温吸附

3.5.1 吸附平衡。因为该样品对高浓度溶液吸附效果不稳定, 所以采用低浓度溶液对其做等温吸附实验。用上面已制得的Cu²⁺标液配制10mg/L、20mg/L、30mg/L、50mg/L、60mg/L、80mg/L、100mg/L七个浓度各异的溶液, 调节pH为5.500, 每个添加0.0500g样品, 分别在15℃、25℃、35℃三个温度下, 摇晃速度设为120rpm, 时间30min, 测吸光度, 作出等温吸附曲线。

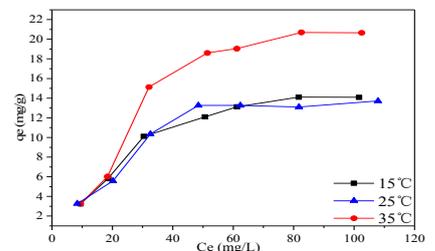


图3.8 等温吸附曲线

从上图三条曲线整体来看, 随着溶液浓度的提高, 吸附量也随之上升。在15℃时, Cu²⁺溶液的浓度在50mg/L以内时, 吸附量随溶液浓度增加而提升速度较快, 而后随浓度增加, 吸附量差别不大。在25℃时, 溶液的浓度在60mg/L以内时, 吸附量随溶液浓度增加爬升速度较快。在35℃时, 溶液的浓度在60mg/L以内时, 吸附量跟随溶液浓度增加, 提升速度较快。三个温度相比较, 在铜离子浓度为30mg/L以内时, 温度对样品的吸附能力影响不大, 在浓度高出30mg/L时, 15℃和

25℃条件下吸附效果大致相同,区别不大,而35℃时吸附效果明显优于其他两组。综上所述,该样品在35℃左右时,吸附效果最优。对实验数据进行 Freundlich、Langmuir拟合^[20]。

Freundlich拟合公式:

$$q_e = k_f C_e^n \quad (3.4)$$

Langmuir拟合公式:

$$q_e = \frac{q_m}{1 + bC_e} bC_e \quad (3.5)$$

其中 q_e 为的平衡吸附量(mg/g); q_m 为饱和附量(mg/g); C_e 为 Cu^{2+} 的平衡浓度(mg/L); b 为Langmuir吸附常数(L/mg); k_f 为Freundlich吸附常数[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]; n 为Freundlich常数。

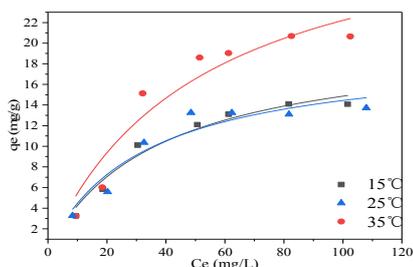


图3.9磁性硅藻土吸附 Cu^{2+} 的Langmuir模型拟合曲线

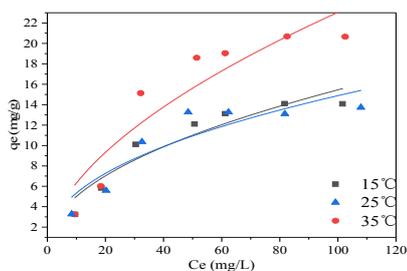


图3.10磁性改性硅藻土吸附 Cu^{2+} 的 Freundlich模型拟合曲线

表3.2等温吸附方程拟合参数

温度(℃)		15	25	35
Langmuir 吸附等温 模型	q_m (mg/g)	20.56	33.78	19.19
	b_1 (L/mg)	0.01606	0.01918	0.03037
	R^2	0.9672	0.9243	0.9157
Freundlich h吸附等温 模型	$K_f[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$	1.61981	1.73047	1.91121
	n	2.04182	1.77868	2.24388
	R^2	0.8912	0.8362	0.8330

由图3.9、3.10和表3.2可以看出,Langmuir等温吸附模型相关系数

(0.9672、0.9224、0.9157),比 Freundlich等温吸附模型相关系数(0.8912、0.8362、0.8330)更高,而且在不同温度下拟合的最大吸附量和实测的饱和吸附容量更接近,说明,Langmuir吸附等温模型能更好的拟合磁性硅藻土对 Cu^{2+} 的吸附。

3.5.2热力学参数。根据吉布斯方程^[21]计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_D$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

表3.3 不同温度下的热力学参数

T(K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
288	-1.415	73.23	226.40
298	-1.566		
308	-3.662		

由表3.3可以看出, $\Delta H=73.23$ kJ/mol >0 ,表示该吸附过程为吸热反应; $\Delta S=226.40$ J/(mol·K) >0 ,该吸附过程为熵增过程,系统扰动程度上升;同时, ΔG 都小于零,说明反应是自发生成,且在35℃下自发反应最快。

3.6解吸实验

取50mg/L Cu^{2+} 300mL,调节酸碱度为5.50。取50mL溶液,加入0.5g样品,在35℃下振荡30min。振荡结束后,取滤液测原子吸光度。用少量蒸馏水将滤纸上的固体冲洗下来,放入烘箱干燥,作后续解吸实验样品。

取六份0.1g烘干后的上述样品,分别加入50mL的0.01mol/L、0.1mol/L、0.5mol/L的 HNO_3 ,0.01mol/L、0.1mol/L、0.5mol/L的 HCl ,振荡1h,振荡速度120rpm。振荡结束后,取经滤纸过滤后的滤液稀释10倍后测吸光度。

表3.4 HNO_3 和 HCl 溶液解吸 Cu^{2+} 的解吸率

HNO_3 浓度(mol/L)	解吸率(%)	HCl 浓度(mol/L)	解吸率(%)
0.01	59.18	0.01	52.03
	57.02		53.09
0.1	66.99	0.1	53.86
	66.66		53.69
0.5	67.33	0.5	65.83
	67.66		67.66

根据表3.6可以看出,从总体上,用酸来处理吸附一次后的样品,解吸率都

在50%以上。但很明显在硝酸的处理下,解吸出的铜离子更多。而且,在实验中发现,在盐酸在0.5mol/L时,解吸后的溶液呈现黄色,是由于磁性硅藻土中的 Fe_3O_4 被溶解,三价铁离子析出造成的。但相比于硝酸,就没有这种情况。单观察硝酸,随着酸浓度的上升,解吸出的铜离子越多,但当浓度超过0.1mol/L时,解吸出的铜离子就增加缓慢。而观察盐酸这列数据,虽然也有相同的趋势,但只有在它的浓度在0.5mol/L时,效果才和使用0.1mol/L硝酸相当,但在这个浓度时,却会造成样品结构的破坏。所以,在用酸解吸时,应该优先选用0.1mol/L的硝酸。总体上看,用酸解吸的效果还可以,解析后的样品仍可以承担一定的吸附任务。

4 结论

本章采用共沉淀法制备了磁性改性后的硅藻土,并用XRD、BET、傅里叶红外光谱对其进行表征,研究了在不同条件下磁性硅藻土 Cu^{2+} 吸附量的影响,最终确定磁性硅藻土对铜离子的最佳吸附条件,结论如下:(1)从XRD图中,硅藻土样品在 2θ 为 21.834° 、 36.055° 位置有较强的特征衍射峰,表明硅藻土表面覆盖有弱结晶的 Fe_3O_4 。磁性硅藻土的FTIR图谱在 617.39 cm⁻¹处发生变化,这是新增峰 $Fe-O$ 键伸缩振动引起的,表明 Fe_3O_4 成功负载到硅藻土表面,经过BET发现,改性后比表面积增大了20倍。(2)去除铜离子的最佳条件为:温度为25℃,pH为5.5,投加量为0.05g,时间为30min。(3)吸附过程符合准二级动力学模型,活化能为38.6kJ/mol,表明为化学吸附。(4)等温吸附过程符合Langmuir模型,在35℃下,饱和吸附量为14 mg/g。(5)热力学研究表明,该反应为吸热反应,可以自发进行。(6)解吸时宜用0.1mol/L的 HNO_3 。

[参考文献]

- [1]陆浩.硅藻土资源及开发利用概况[J].浙江地质,2001,17(1):52-59.
- [2]张世洋,张艳松.中国硅藻土市场现状及未来应用前景分析[J].中国矿业,2015,(s1):14-18.

- [3]袁明洋.磁性壳聚糖改性硅藻土吸附去除水中 Pb^{2+} 和刚果红的研究[D].湖南大学,2016.
- [4]陈健.改性硅藻土去除水中重金属和磷酸盐的研究[D].济南大学,2017.
- [5]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,(03):13-15.
- [6]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,(04):87-93.
- [7]张开永.硅藻土擦洗-摇床分选试验研究[J].华北科技学院学报,2017,14(05):55-58.
- [8]Theocharis C R,SJacob 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]郭绍英,陈平和,林皓,等.硅藻土的改性及其在含铜废水处理中的应用[J].宁德师范学院学报(自然科学版),2018,30(04):419-424.
- [10]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):22-9.
- [11]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.
- [12]毛翠平,武书彬.有机改性硅藻土对聚乙酸乙烯酯乳液吸附性能及其动力学研究[J].林产化学与工业,2014,34(06):8-12.
- [13]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,(03):13-15.
- [14]Hassan Alijani,Mostafa Hossein Beyki, Zahra Shariatinia, et al. A new approach for one step synthesis of magnetic carbon nanotubes/diatomite earth composite by chemical vapor deposition method:application for removal of lead ions[J]. Chemical Engineering Journal,2014,(05):53-42.
- [15]Jian Chen,Liang-guo Yan,Hai-qin Yu, et al. Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution[J].Chemical Engineering Journal, 2016,(04):43-45.
- [16]Yichang Yu, Zhangjun Hu, Yue Wang,et al.Magnetic SN-functionalized diatomite for effective removals of phenols[J].International Journal of Mineral Processing,2017,(02):45-20.
- [17]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.
- [18]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):6439-6445.
- [19]骆青虎,武福平,李锡锋,等.碱改性活性炭纤维电吸附处理RO浓水效果及除盐动力学特性[J].环境工程学报,2019,(05):15-38.
- [20]张海峰,崔航,孙梨雪,等.改性木质素的制备及其在重金属离子吸附应用的研究进展[J].辽宁化工,2018,47(11):124-126.
- [21]陆铠镔,谭天宋,韦有杰,等.改性上林沸石吸附选矿废水的研究[J].山东化工,2018,47(16):194-196.