

改性凹凸棒石对水溶液中 Pb(II) 吸附性能研究

张 婕, 蔡 丽, 王景涛, 陈卫航

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 以 3- 氨丙基乙氧基硅烷 (APTES) 为改性剂, 成功地合成改性凹凸棒石 (ATP), 并研究了其对水溶液中 Pb(II) 的吸附性能. 主要采取 SEM、XRD、BET、FTIR 和 TGA 对改性前后 ATP 的物理结构和化学组成进行测试分析; 通过单因素静态实验, 探讨了吸附时间、吸附剂用量、温度、Pb(II) 初始浓度等因素对改性 ATP 吸附 Pb(II) 性能的影响. 结果表明吸附时间 80 min, 吸附剂用量 0.35 mg · L⁻¹, 温度 35 ℃, pH 为 6, 初始浓度 100 mg · L⁻¹ 时平衡吸附量为 241.4 mg · g⁻¹.

关键词: 凹凸棒石; 表面改性; 吸附性能; Pb(II)

中图分类号: O647.3 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.06.012

0 引言

冶金、电镀、化工、石油精炼等工业废水中含有铅、镉、汞多种有害重金属离子. 其中铅主要经消化道及呼吸道被人体吸收, 对造血系统、神经系统、消化系统造成损害. 治理废水污染的传统方法虽有很多, 但吸附法因其高效、简便、易操作而被广泛采用.

凹凸棒石 (ATP) 是一种含有晶质水合镁、铝酸盐的粘土矿物^[1]. ATP 比表面积大、来源广、成本低、储量丰富, 尤其在 我国江苏盱眙县储量为 8.9 亿吨. ATP 在重金属离子吸附、有机污染物吸附等废水处理领域得到越来越广泛的研究和重视. 天然 ATP 是一种常见、廉价的吸附材料, 但含有蒙脱土、石英、白英石及碳酸盐矿物等杂质, 对 Pb(II) 的吸附量较低. 笔者选用 ATP, 除对其常规提纯处理; 还首次在表面接枝 APTES, 对 Pb(II) 的吸附效果显著. 此改性过程为一步改性, 过程简单, 影响因素较少.

1 实验原理及方法

1.1 实验试剂及仪器

凹凸棒石 (工业级, 江苏省淮源矿业有限公司); 盐酸 (分析纯, 烟台市双双化工有限公司); 3- 氨丙基乙氧基硅烷 APTES (分析纯, 南京道宁化

工有限公司); 硝酸 (分析纯, 洛阳市化学试剂厂); 硝酸铅 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司).

TAS-986F 原子吸收光谱仪 (北京普析通用仪器公司).

1.2 ATP 的提纯

取适量 ATP 经溶解, 高温煅烧^[2], 1 mol/L 盐酸, 80 ℃ 活化约 180 min 后, 用蒸馏水洗涤至 pH 值约为 6, 30 ℃ 真空干燥, 用粒径为 φ178 mm 的分子筛进行筛分.

1.3 ATP 的改性

在 50 mL 环己烷中加入提纯 ATP, 该悬浮液在常温下超声 10 min 后, 在快速搅拌的条件下按 $m(APTES) : m(ATP) = 1 : 1$ 的比例加入 APTES, 60 ℃ 回流 20 h, 静置后用无水乙醇离心洗涤, 60 ℃ 真空干燥.

1.4 样品的表征

SEM 采用日本电子株式会社生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜.

XRD 采用日本理学公司的 D/MAX-RA 型 X 射线粉末衍射分析仪.

比表面积测试 (BET) 采用 GS-100 型气相层析仪, 孔分布测定采用经典 N₂ 吸附-脱附等温线, 测试条件: 350 ℃, 4 h, 133.3 × 10⁻⁵ Pa.

红外光谱 (FTIR) 采用 Thermo Nicolet IR200

型傅立叶红外光谱仪对 ATP 进行红外光谱分析.

热重分析(TGA)采用 TG-DTA 对改性前后 ATP 进行热重分析,升温速率为 10 ℃/min.

1.5 吸附实验

取 20 ml 的 Pb(II)溶液,加入吸附剂,恒温振荡离心,取上层清液用原子吸收分光光度计测 Pb(II)浓度. ATP 对 Pb(II)的单位吸附量和去除率可按公式(1)和(2)计算.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}; \tag{1}$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \tag{2}$$

式中: C_0 为初始浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, g; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; R 为去除率, %.

对吸附剂用量考察时,取浓度均为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II)溶液, pH 值为 3.5, 吸附剂用量在 0.25 ~ 1.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 ℃ 恒温振荡 180 min. 对平衡浓度和吸附温度考察时,初始浓度为 10 ~ 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 3.5, 吸附剂用量为 0.35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 25、35、45 ℃ 振荡 180 min. 对 pH 值考察时,初始浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 1 ~ 6, 吸附剂用量 0.35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 ℃ 恒温振荡 180 min. 对吸附时间考察时,初始浓度 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 3.5, 吸附剂用量 0.35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 ℃ 下振荡 0 ~ 300 min.

2 结果与讨论

2.1 ATP 提纯

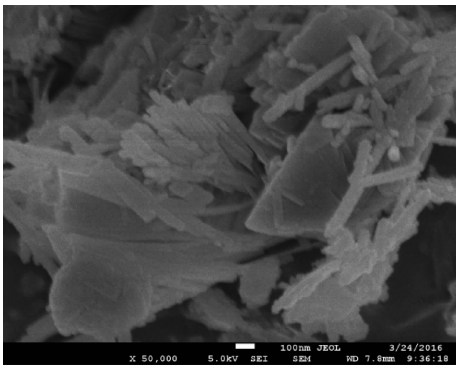
2.1.1 SEM 分析

提纯前后 ATP 扫描电镜(SEM)分析如图 1 所示. 从图 1 可以看出,天然 ATP 表面杂乱无章且相互聚集,块状结构较多,针棒状较少. 提纯后 ATP 整体分布变得疏松,晶体间矿物的连接物明显减少,针棒状较多. 这表明高温煅烧和酸处理能够去除 ATP 表面杂质,去除碳酸盐,ATP 中八面体阳离子和少量四面体溶解,可导致 ATP 孔道疏通和孔径变大,比表面积增大,活性位点增加^[3].

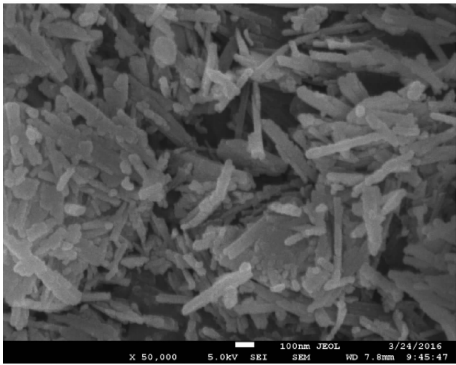
2.1.2 BET 分析

对提纯 ATP 进行 BET 测试,由图 2 看出, N_2 吸附-脱附等温线在低压 ($P/P_0 < 0.45$) 时, N_2 的吸附量缓慢增加,说明是单分子层吸附^[2-3]; 当压力相当高时 ($P/P_0 > 0.9$) 吸附量又急剧增加,出现毛细凝结现象,形成滞留回环,这发生在中孔吸附剂^[4]. 天然 ATP 比表面积约 9.6 ~ 36 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 通过提纯 ATP 比表面积增大为 170.58 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

说明提纯处理使其比表面积得到大幅度的增加,能提高 ATP 的吸附性能.



(a) 天然ATP



(b) 提纯ATP

图 1 天然 ATP (a) 和提纯 ATP (b) 的扫描电镜
Fig.1 SEM image of raw ATP (a) and purified ATP (b)

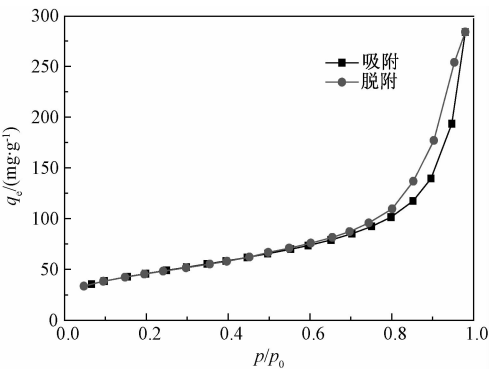


图 2 提纯 ATP 的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherm of purified ATP

2.1.3 XRD 分析

天然 ATP 和提纯 ATP 进行 XRD 分析如图 2 所示, ATP 主要特征衍射峰的位置 ($2\theta = 8.34^\circ$ 、 27.5° 和 35.22°) 在提纯前后没有明显变化. 提纯 ATP 的石英 ($2\theta = 19.8^\circ$ 、 26.58° 和 40.1°), 白英石 ($2\theta = 29.06^\circ$) 和蒙脱土 ($2\theta = 16.02^\circ$)^[4] 特征衍射峰消失, 并且衍射峰 ($2\theta = 13.56^\circ$ 和 20.69°) 强度增强, 这是因为天然 ATP 表面杂质太多, 使

其表面特征衍射峰被掩盖,通过提纯处理可使其显露出来.

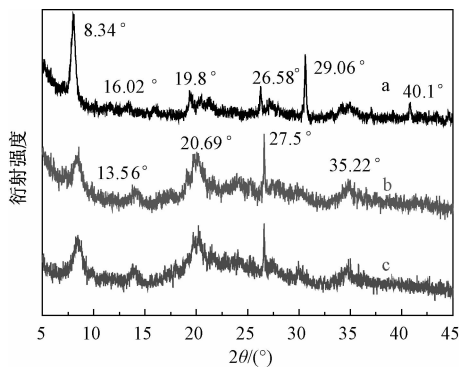


图 3 天然 ATP (a),提纯 ATP (b) 和改性 ATP (c) 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of raw ATP (a) , purified of ATP (b) and modified of ATP (c)

2.2 ATP 的改性

2.2.1 FT-IR 分析

提纯 ATP 和改性 ATP 红外光谱分析如图 4 所示,与提纯 ATP 红外谱图相比,改性 ATP 红外谱图在 3 442.7 cm⁻¹、1 640.35 cm⁻¹ 处的吸收峰强度明显减弱,这说明 APTES 与 ATP 表面的结合水接触,发生脱水缩合,形成 Si—O—Si,实现接枝.在 2 923.46 cm⁻¹ 出现新的吸收峰^[5],这是 APTES 上—CH₂—的不对称伸缩振动峰,说明 ATP 上的—OH 基团成功地与 APTES 发生了反应.

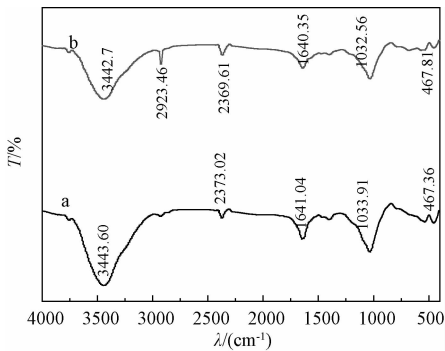


图 4 提纯 ATP (a) 和改性 ATP (b) 的红外光谱

Fig. 4 FT-IR patterns of purified ATP (a) and modified ATP (b)

2.2.2 TGA 分析

对提纯 ATP 和改性 ATP 进行热失重分析,结果如图 5 所示.在热重分析前,样品都经过了高温 400 ℃ 煅烧,所以提纯 ATP 的失重率很低,在 700 ℃ 达到失重平衡,失重率仅为 4.564 5%.但是改性 ATP 失重现象非常明显,这是因为改性 ATP 表面接枝高分子量 APTES,在高温下有机物分解^[6],失重率增大,在达到失重平衡时,失重率

达 23.17% ,说明 APTES 成功地接枝 ATP 表面.

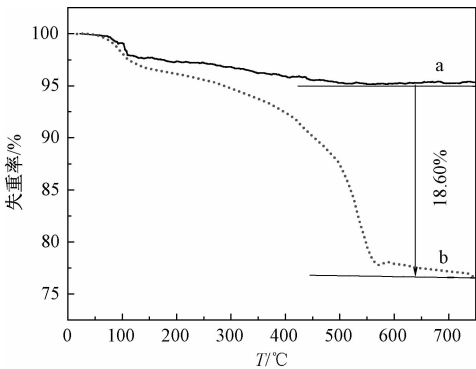


图 5 提纯 ATP (a) 和改性 ATP (b) 的热失重谱图

Fig. 5 TGA patterns of purified ATP (a) and modified ATP (b)

2.3 改性 ATP 对 Pb(II) 吸附性能测试

在适宜的同等条件下比较改性前后的吸附量如表 1 所示.由表 1 可以看出,改性 ATP 吸附量是未改性 ATP 吸附量的 3.8 倍,这说明改性效果较为明显,同时也可以应用于其他离子的吸附.从表 2 可以看出,改性 ATP 吸附性能明显优于其他传统吸附剂,这对废水处理有很好的发展前景.

表 1 改性前后吸附性能对比

Tab. 1 Comparison of adsorption capacities of purified ATP and modified ATP

离子	饱和吸附量 q_e (mg·g ⁻¹)		提高率/%
	提纯	改性	
Pb(II)	98. 72	341. 36	245. 8
Cd(II)	76. 43	173. 57	127. 1

表 2 改性凹凸棒与其他传统吸附剂吸附性能对比

Tab. 2 Comparison of adsorption capacities of modified ATP and other adsorbents

离子	饱和吸附量 q_e /(mg·g ⁻¹)	吸附剂	采用方法
Pb(II)	263. 16	改性 ATP	本文方法
	19. 60	活性污泥	文献[5]
	70. 70	胺基化微球	文献[6]

2.3.1 吸附剂用量的影响

吸附剂用量对吸附 Pb(II) 的影响如图 6 所示.可以看出,随着改性 ATP 用量增加,吸附量逐渐减小,去除率却逐渐增加.这是因为溶液中的 Pb(II) 浓度一定,改性 ATP 的用量较小,单位质量 ATP 就会被周围较多的 Pb(II) 包围,因此吸附量大.但吸附剂的用量过小,改性 ATP 表面的氨基官能团数目有限,与 Pb(II) 螯合作用的机会少,所以 Pb(II) 去除率较低.但是当改性 ATP 用量增加,可以提供更多的吸附位点,其表面可以与

Pb(II) 结合的官能团数目增多,但是溶液中 Pb(II) 浓度是一定的,因此吸附量降低,去除率增大,溶液中 Pb(II) 去除率最终达到平衡. 为了保证实验吸附量和去除率都达到一定的水平,取 $0.35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸附剂,此时吸附量为 $200\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,去除率 R 为 85%.

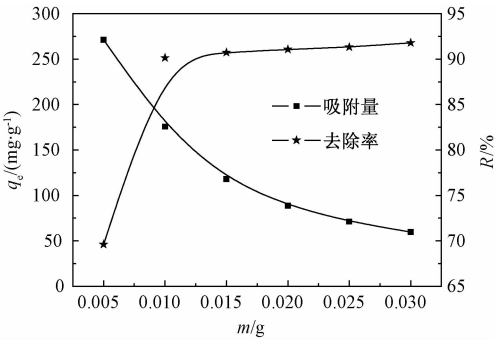


图 6 改性 ATP 用量的影响

Fig. 6 Effect of modified ATP dosage on adsorption

2.3.2 吸附时间的影响

吸附时间对改性 ATP 吸附的影响如图 7 所示. 可以看出,改性 ATP 对 Pb(II) 吸附初期是快速吸附过程,50 min 之后吸附速率明显减慢,直至 80 min 趋于吸附平衡. 这是因为初始阶段溶液浓度大,传质推动力就大,吸附剂表面的空闲活性位点多,与 Pb(II) 接触的机率就大,所以吸附速率就快. 随后改性 ATP 表面的空闲活性位点减少,使得吸附速率下降.

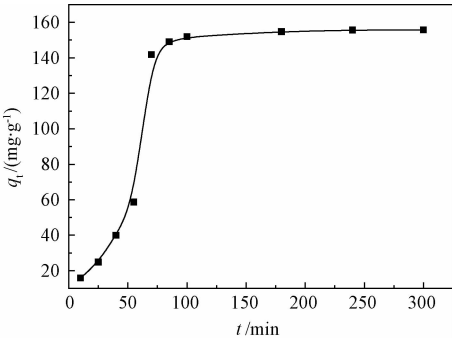


图 7 吸附时间的影响

Fig. 7 Effect of contact time on adsorption

2.3.3 初始浓度和温度的影响

初始浓度和温度对吸附 Pb(II) 的影响如图 8 所示. 可以看出,在同一温度下,改性 ATP 吸附量随着溶液中 Pb(II) 初始浓度增大而增大,这是因为 ATP 用量一定时,溶液中 Pb(II) 初始浓度越大,其与吸附剂的碰撞机会大,吸附量增大. 当溶液中的 Pb(II) 的初始浓度增大到一定值时,吸附量趋于平缓,这是因为改性 ATP 表面的氨基与 Pb(II) 发生螯合作用趋于饱和状态. 此外,改性

ATP 对 Pb(II) 的吸附量随着吸附温度的升高而增大,这说明该吸附过程是吸热过程,升高温度有利于吸附过程.

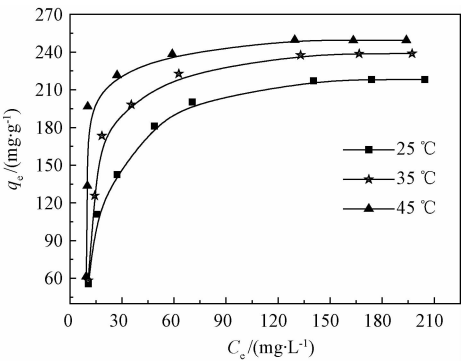


图 8 初始浓度和温度对吸附的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration and temperature on adsorption

2.3.4 溶液 pH 值的影响

溶液 pH 值能够改变溶液中 Pb(II) 的存在状态和数量,故选用 pH 值范围为 1 ~ 6. 从图 9 看出:随着 pH 值的增大,吸附量逐渐增大,在 pH 值为 6 时达到最大吸附量 $329.57\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;在 pH 值为 1 时,吸附量较低. 这是因为当溶液的 pH 值过低,改性 ATP 表面接枝的氨基基团上的氮原子被高度质子化,无法再与 Pb(II) 发生螯合作用,使吸附量偏低.

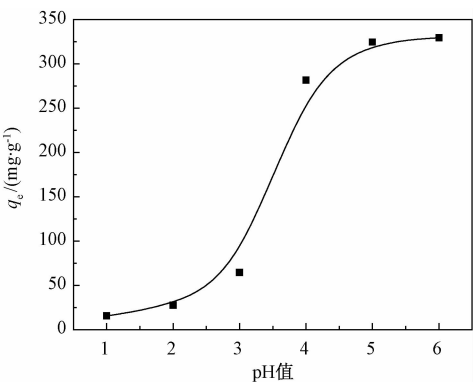


图 9 溶液 pH 的影响

Fig. 9 Effect of pH on adsorption

3 结论

笔者主要研究了 ATP 的提纯、改性和吸附性能三部分. 主要由 XRD、SEM、BET、FTIR、TGA 对天然 ATP,提纯 ATP 和改性 ATP 进行表征. 结果表明,提纯 ATP 的杂质明显减少,比表面积增大,成功地在 ATP 表面接枝上大量的氨基,对 Pb(II) 具有良好的吸附性能,吸附能力明显高于未改性 ATP.

参考文献:

[1] 张彦灼,任珺,陶玲,等.凹凸棒石粘土的物化性质研究进展[J].中国非金属矿工业导刊,2013(1):24-26.

[2] 王秀芳,田勇,张会平.高比表面积煤质活性炭的制备与活化机理[J].化工学报,2009,60(3):733-737.

[3] 何余生,李忠,奚红霞,等.气固吸附等温线的研究进展[J].离子交换与吸附,2004,20(4):376-384.

[4] MANGUN C L,DEBARR J A,ECONOM Y J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fiber[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1689-1696.

[5] MIRZABE G H,KESHTKAR A R. Selective sorption of U(VI) from aqueous solutions using a novel aminated Fe₃O₄/SiO₂/PVA nanofiber adsorbent prepared by electro-spinning method[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 303(1): 561-576.

[6] 张婕,尚成江,陈卫航,等.胺基化杂化微球对溶液中 Cu 和 Pb(II)的吸附[J].郑州大学学报(工学版),2015,36(5):1-5.

Study on Absorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Modified ATP

ZHANG Jie, CAI Li, WANG Jingtao, CHEN Weihang

(School of Chemical Engineering and Energy,Zhengzhou University,Zhengzhou 450001,China)

Abstract: With APTES as a modifier, the modified ATP was successfully prepared. And the adsorption of Pb(II) from aqueous solution by modified ATP was studied. The physical structure and chemical composition of raw ATP, purified ATP and modified ATP were characterized by SEM、XRD、BET、FTIR and TGA, respectively. The effects of contact time、the dosage of adsorbent、temperature and initial concentration on the adsorption property for Pb(II) were investigated through single factor static experiments. The results showed that the equilibrium adsorption capacity of Pb(II) was 241.4 mg·g⁻¹ under the following conditions: contact time 80 min、the dosage of adsorbent 0.35 g·L⁻¹、temperature 35℃、pH 6 and initial concentration 100 mg·L⁻¹.

Key words: attapulgitic(ATP); modified; adsorption; Pb(II)

(上接第 82 页)

Research on Workability of Compaction-free Lean Concrete Base

SHENG Yanping¹, SUN Shiwei¹, ZHAO Shulin¹, ZHOU Huili², CHEN Shuanfa¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;2. Qinghai Research Institute Transportation,Xining 810008, China)

Abstract: A kind of compaction-free lean concrete (CFLC) base was put forward in this paper. The smoothness and stability of the base could be ensured by using compaction-free lean concrete base. Meanwhile, the construction machinery and construction cycle could be reduced. Also, construction environment could be improved. Factors influence workability of CFLC were analyzed, the method and index of evaluating workability of CFLC were advanced. Orthogonality test design was adopted in tests, regression formula of evaluating index-Vebe consistency value was deduced. The results showed that the workability of CFLC could be evaluated by Vebe consistency value.

Key words: road engineering; lean concrete; compaction-free;Vebe consistency value; workability