

试验研究

硅藻土吸附处理铜离子废水的研究

熊 蕾¹, 阳立平², 彭清静¹

(1.吉首大学 生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首 416000; 2.深圳市环境科学研究院, 广东 深圳 518001)

摘要:本文以硅藻土为吸附剂, 静态处理含铜废水, 探讨了硅藻土用量、吸附时间、初始 pH 值、反应温度和污染物初始浓度对废水处理效果的影响, 结果表明: 在污染物浓度为 60 mg/L, 硅藻土用量为 5 g/L、吸附时间为 30 min、pH 值为 5、温度为 25~35 °C 时, 铜离子去除率可达 62%。在 30 °C 及 pH 等于 5 时, 最大吸附量为 13.831 mg/g, 符合 Langmuir 方程。

关键词:硅藻土; 吸附; 铜离子废水

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2016)02-0017-05

STUDY ON ADSORPTION TREATMENT OF WASTEWATER OF COPPER ION BY DIATOMITE

XIONG Lei¹, YANG Li-ping², PENG Qing-jing¹

(1. College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China; 2. Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen 518001, China)

Abstract: In order to better understand the adsorption of heavy metal cupric ion by the diatomite, the different diatomite additive amount, reaction time, pH value, reaction temperature and cupric ion initial density affecting the removal ratio of heavy metal cupric ions by diatomite were discussed. The result proves that: under the cupric ion initial density of 60 mg/L, the additive amount of 5 g/L, the reaction time of 30 minutes, the pH value of 5, the temperature of 25~35 °C, the removal ratio of heavy metal cupric ions can reach the maximum of 62%. When the solution pH was 5 and temperature at 30 °C, the maximum adsorption capacity was calculated as high as 13.831 mg/g, and the adsorption fitted well to the Langmuir isotherm adsorption equation.

Key words: diatomite; adsorption; wastewater of copper ion

近年来,随着铜的冶炼、加工以及电镀等行业的广泛应用,产生大量的含铜废水流入河流、湖泊等水体,由于其进入自然界后无法被微生物分解,并会随着食物链富集进入人体,与人体中某些组织的亲和力特别大,结合后会抑制酶的活性,从而对人体产生毒害作用,并且具有排放量大、难处理等特点。我国已将铜及其化合物列入水体优先控

制污染物的“黑名单”^[1-2]。含铜废水传统的处理方法有化学沉淀法、电解法、萃取法、反渗透法等^[3],但都存在着各自的局限性。而吸附法处理重金属废水中的重金属离子,不仅可以有效防止重金属污染,还有利于重金属的回收再利用。吸附法是利用材料的物理吸附和化学吸附等作用去除废水中有害物质的方法^[4]。硅藻是一种单细胞的藻类,其个体很小,当其死亡后,其残骸在水中沉积,形成硅藻土,主要成分是无定型 SiO₂,含量通常在 80% 以上。硅藻土具有大量有序排列的微孔,从而

收稿日期: 2015-05-08

第一作者简介:熊蕾(1990-),女,浙江省桐乡市人,硕士研究生

使得硅藻土具有很大的比表面积,具有很强的吸附力和吸附容量。此外,硅藻土还具有相对密度小、耐磨、耐酸、绝缘、易溶于碱等特性,并且我国硅藻土储量丰富,所以硅藻土作为一种新型的吸附材料近年来已被广泛应用^[5-7]。

1 材料与方 法

1.1 试剂和仪器

实验所用化学试剂:硅藻土、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、二乙基二硫代氨基甲酸钠($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸二钠二水合物($\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 、甲酚红指示液、(1+1)氨水,均为分析纯。

实验所用仪器:可见分光光度计、数字 pH 计、电磁加热搅拌器、低速台式大容量离心机。

含 Cu^{2+} 模拟废水的配置:称取 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (170.48) 的质量 5.3 275 g 溶于蒸馏水中,溶解完全后定容至 1 000 mL 的容量瓶。此溶液含铜 2 g/L。

1.2 吸附试验

将硅藻土添加进含 Cu^{2+} 废水进行吸附,电磁搅拌器搅拌后,静置后取液体在离心机进行离心分离,取上清液过滤进行分析。

1.3 分析方法

使用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法^[8]。

吸取适量体积的适份(处理后的上清液,且含铜量不超过 30 μg ,最大体积不大于 50 mL)分别置于 125 mL 的分液漏斗中,加水至 50 mL;加入 10 mL EDTA-柠檬酸铵溶液、两滴甲酚红指示液,用(1+1)氨水调至 pH 为 8~8.5(由红色经黄色变成浅紫色);加入 5 mL 0.2% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液,摇匀,放置 5 min。准确加入 10.0 mL 四氯化碳,用力振荡不少于 2 min,静置,使分层。用滤纸吸取漏斗颈部的水分,塞入一小团脱脂棉,弃去最初流出的 1~2 mL,然后将有机相移入比色皿内,在 440 nm 波长下,以四氯化碳作参比,测量吸光度,记录吸光度数据,从标准曲线上查得相应的铜含量。

1.4 铜离子去除率(%)计算公式

$$R = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} + 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 吸附前污水中 Cu^{2+} 的浓度,mg/L; C_1 吸附后污水中 Cu^{2+} 的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土用量对吸附效果的影响

配制 8 份浓度为 60 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液,分别加入 1、2、3、4、5、6、7、8 g/L 的硅藻土,即 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.4、0.5 g 的硅藻土。控制温度为常温,不添加任何酸碱剂,维持污染物原有 pH 值,在电磁加热搅拌器搅拌下吸附时间为 40 min。静置后每份取 10 mL 液体,在转速为 4 500 r/min 的情况下离心分离 10 min,取适量的上清液检测 Cu^{2+} 的浓度,计算 Cu^{2+} 的去除率,结果如图 1。

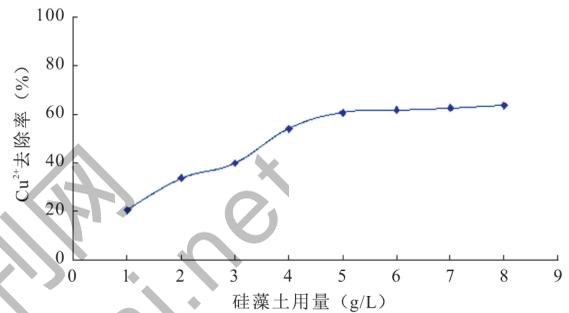


图 1 硅藻土用量与 Cu^{2+} 去除率关系

从图 1 中可以看出, Cu^{2+} 的处理效率在实验开始时,随硅藻土用量的增加而增加。在吸附作用的初始阶段,硅藻土表面和微孔上含有大量的硅羟基和表面基团,同时还有与 Si-Al 骨架结合力较弱的 Na^+ 和 Ca^{2+} 等阳离子与 Cu^{2+} 发生交换反应,为吸附 Cu^{2+} 提供了更多的交换离子和活性基团,使吸附 Cu^{2+} 可能性大大增加,因此开始时的吸附反应速率较快^[9]。但随着硅藻土用量的增大,达到 5 g/L 时, Cu^{2+} 处理效率达到 60.6%,处理效果不再有明显的增加,趋于稳定。这是因为随着吸附时间的延长进入吸附后期,硅藻土表面可吸附的硅羟基和基团逐渐减少,且吸附在硅藻土表面的 Cu^{2+} 相互产生排斥力,使游离 Cu^{2+} 与其他位点硅羟基发生离子交换的阻力增大,吸附力逐渐减小,解吸附力作用增强,单位吸附剂上的 Cu^{2+} 吸附量越小,造成吸附效率趋于稳定。增加的这部分吸附量主要来自于 Cu^{2+} 在孔径较小的微孔内的吸附,且吸附后期过程缓慢,吸附速率下降,使得吸附区域平衡^[10]。因此处理含 Cu^{2+} 废水的去除率随着吸附剂用量的增加而先呈现大幅上升趋势之后趋于稳定。考虑到处理的经济成本,处理含 Cu^{2+} 废水时,以 5 mg/L 的硅藻土为经济用量。

2.2 吸附时间对吸附效果的影响

配制8份浓度为60 mg/L的 Cu^{2+} 溶液,加入硅藻土用量为5 g/L,即每份加入0.25 g的硅藻土,其它条件保持不变,在电磁搅拌器搅拌下,控制吸附时间分别为10、20、30、40、50、60、80、120 min。测定溶液中 Cu^{2+} 的去除率,结果如图2。

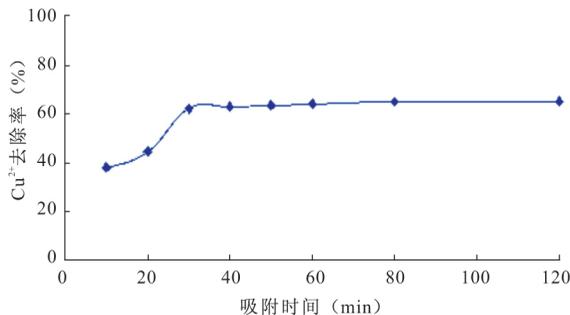


图2 反应时间与 Cu^{2+} 去除率关系

从图2中可以看出,吸附时间在20 min时,溶液中 Cu^{2+} 去除率很快就达到44.3%;而在30 min左右, Cu^{2+} 去除率迅速达到61.9%。之后去除率增加缓慢,趋于平稳。这是因为在实验初期,硅藻土表面硅羟基充足, Cu^{2+} 首先到达硅藻土的外表面和部分微孔内,并与羟基进行离子交换作用。随着实验进程的增加,硅藻土表面吸附的 Cu^{2+} 逐渐增多,被吸附的 Cu^{2+} 之间相互产生排斥,使得游离的 Cu^{2+} 与其他位点的硅羟基发生交换的阻力增大^[1],并且吸附剂的吸附量达到一个最大值,吸附过程处于动态平衡。吸附后期的吸附量增加缓慢,吸附效率趋于平稳。因此在污水处理中,从实际考虑,吸附时间应控制在30~40 min左右。

2.3 pH值对吸附效果的影响

pH值对污染物的处理效果有重要的明显的影响。配制8份浓度为60 mg/L的污水各50 mL,用数字pH计调节污水的pH值,分别为1、2、3、4、5、7、10、11。加入5 g/L即0.25 g的硅藻土。在电磁搅拌器搅拌下,常温吸附40 min。静置后取适量的上清液作为试样体积,测定溶液中 Cu^{2+} 的去除率,结果如图3。

从图3可以看出,在酸性条件下 Cu^{2+} 的处理率较低,在碱性条件下 Cu^{2+} 的处理率明显增加,这是由于在较强酸性条件下,即pH值小于3时,溶液中含有大量的 H^+ ,大量的 H^+ 吸附围绕在硅藻土表面,使硅藻土表面带正电,而 Cu^{2+} 离子同样带正电,由于静电力的排斥作用,使要去除的 Cu^{2+} 离子

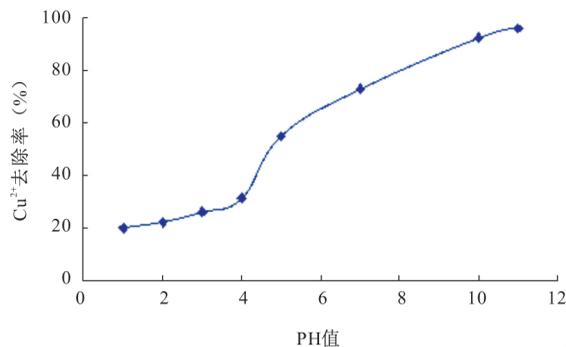


图3 pH值与 Cu^{2+} 去除率关系

不易与硅藻土相结合,从而造成处理效率偏低。当污染物溶液的pH值在3~5时, Cu^{2+} 的去除率发生明显变化,去除率由26.1%上升至55%。这是由于溶液中的 H^+ 达到了一个特殊值,使硅藻土表面的电位发生质的改变,此时硅藻土表面的电位为0。随着pH值的继续增加,硅藻土表面电位由正电位变成负电位,有利于硅藻土吸附 Cu^{2+} 离子。随着pH值的继续增加, Cu^{2+} 的处理效率继续发生明显的提高,但这并不完全是因为硅藻土的吸附作用而造成的。当 Cu^{2+} 处于pH值大于7的溶液条件下, Cu^{2+} 就会水解产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,碱性越强,产生的沉淀就越彻底,所以对 Cu^{2+} 发生较彻底的去除。考虑到成本问题,在污水处理时,pH值应控制在5左右, Cu^{2+} 的去除率可达55%。

2.4 温度对吸附效果的影响

配制浓度为60 mg/L的污水,加入5 g/L即0.25 g的硅藻土,在其他条件一定的情况下,调节各烧杯的温度分别为25、30、40、50、60、70、80、90℃,温度稳定后在电磁搅拌器搅拌下,吸附40 min。静置后取适量的上清液作为试样体积,测定溶液中 Cu^{2+} 的去除率,结果如图4。

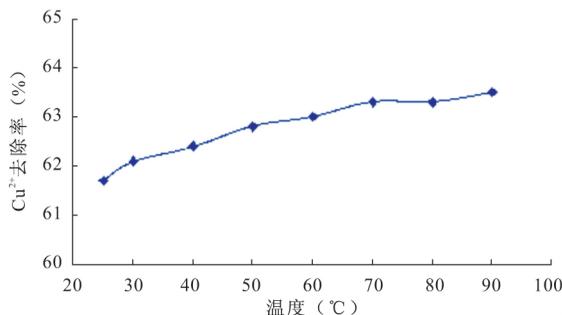


图4 反应温度与 Cu^{2+} 去除率关系

从图4可以看出,随着温度的不断升高,硅藻土对溶液中金属离子的处理效率也不断的增加,这是因为在高温下,硅藻土表面的带负电的羟基

也相应的增加,促进了硅藻土与 Cu^{2+} 的吸附,所以吸附效率也就随之增加。另一方面,温度升高,加快了分子与离子的无规则运动速度,速度大的情况下,就可以克服排斥力和扩散阻力,从而增加金属离子与吸附基团碰撞的几率,加速污水处理。但是温度增加对硅藻土吸附金属离子并没有明显的促进作用,它只能缩短吸附反应时间,并不能使吸附效果更好。因此,考虑到实际废水处理时的成本和操作问题,吸附时无需加热。

2.5 污染物初始浓度对吸附效果的影响

配制浓度为 10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L 的污水各 50 mL, 分别加入 5 g/L 即 0.25 g 的硅藻土,在其他条件一定的情况下,常温吸附 40 min。静置后取适量的上清液,测定溶液中 Cu^{2+} 的去除率,结果如图 5。

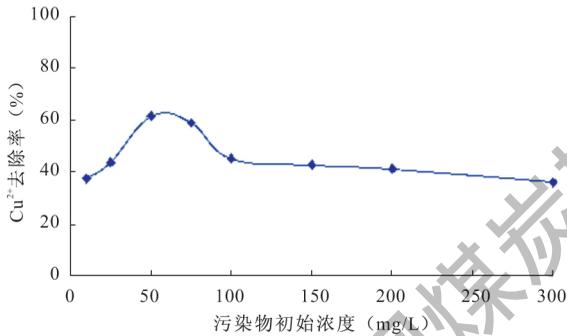


图 5 初始浓度与 Cu^{2+} 去除率关系

从图 5 可以看出,污染物初始浓度过高或过低,处理效率都偏低,存在一个最适合的点,在该点 Cu^{2+} 的去除效率达到最高,为 61.48%。这是因为,在实验初期,硅藻土表面的交换点位富裕,可与溶液中的 Cu^{2+} 发生离子交换,使得 Cu^{2+} 的去除率迅速增大。但是,添加确定数量的硅藻土在含 Cu^{2+} 废水中,其所携带的总吸附点位数量也是确定的。随着 Cu^{2+} 浓度的增大,在吸附剂用量不变的情况下 Cu^{2+} 过量,硅藻土表面的吸附点位已达到饱和,超过了吸附剂的最大吸附量,表面自由能逐渐降低,吸附速度减慢,无法再吸附更多的 Cu^{2+} 。尽管污染物浓度继续增大,溶液中可交换 Cu^{2+} 的数量越来越多,吸附剂却无法再吸附更多的 Cu^{2+} ,吸附作用达到动态平衡,就导致污染物浓度增大,而 Cu^{2+} 的去除效率却不断减小。

2.6 吸附机理分析

下面主要用二种最常见的吸附等温方程对试

验数据进行模拟分析。

由 Langmuir^[12-14]方程:

$$q/q_m = k_a c / (1 + k_a c) \tag{1}$$

$$\text{得到: } 1/q = 1/(k_a \cdot q_m \cdot C) + 1/q_m \tag{2}$$

式中: q : 平衡吸附量, mg/g; K_a : Langmuir 平衡常数, 与吸附剂和吸附质之间的亲和力有关; q_m : 饱和吸附量, mg/g; c : 平衡浓度, mg/L。

根据 2.5 节的试验数据,以 $1/c$ 为横坐标,以 $1/q$ 为纵坐标作图,如图 6。用最小二乘法对图 6 数据进行线性回归,可得线性回归方程: $y = 8.0826x - 0.0716$ 。

方程中斜率为 $1/(k_a \cdot q_m)$, 截距为 $1/q_m$, 从而得出 q_m, k_a 等于 13.97 mg/g、0.009 L/mg, 则 Langmuir 吸附方程为 $q = 0.126 c / (1 + 0.009c)$ 。

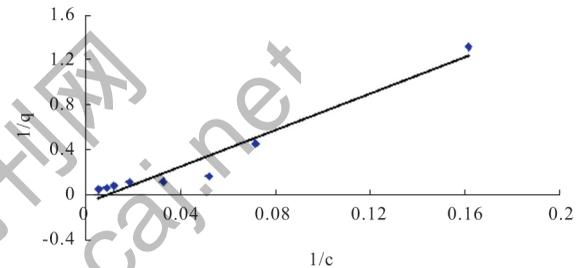


图 6 Langmuir 吸附等温线

由 Freundlich 方程^[13-16]:

$$q = k_f C^{1/n} \tag{3}$$

$$\text{得到: } \ln q = (1/n) \lg c + \lg k_f \tag{4}$$

式中: q : 吸附剂对有机物的吸附量, mg/g; C : 平衡浓度, mg/L; K_f, n : Freundlich 方程经验常数。

根据 2.5 节的试验数据,以 $\lg c$ 为横坐标,以 $\lg q$ 为纵坐标作图,如图 7。用最小二乘法对图 7 数据进行线性回归,可得线性回归方程: $y = 0.9092x - 1.4412$

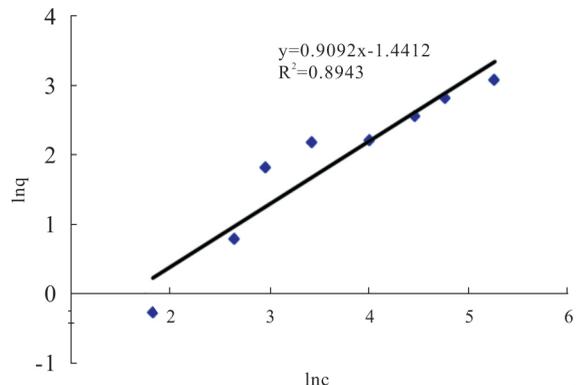


图 7 Freundlich 吸附等温线

$x-1.4412$ 。

直线的斜率为 $1/n$, 截距为 $\ln k_f$, 求出 n, k_f 为 1.1、4.226。则 Freundlich 等温吸附方程为: $q=4.226C^{1.1}$

由图 6、7 可知, 经拟合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线, 其中 Langmuir 线性相关系数很高, 达到 0.95 以上, 说明硅藻土对铜离子的吸附属于 Langmuir 吸附类型, 可推测硅藻土吸附铜离子为单层吸附

3 结论

pH 值越大, 硅藻土对铜离子的去除率越高。当 $pH > 7$ 后, 铜离子的去除主要由于 Cu^{2+} 的水解。考虑到成本问题, 在污水处理时, pH 值应控制在 pH 为 5 左右, Cu^{2+} 的去除率可达 55%。

在铜离子废水浓度为 60 mg/L, 硅藻土用量为 5 g/L、吸附时间为 30 min、pH 值为 5、温度为 25~35 °C 时, 铜离子去除率可达 62%。

硅藻土对铜离子的吸附属于 Langmuir 吸附类型, 相关系数可达 0.95 以上。在 30 °C 及 pH 等于 5, 最大吸附量为 13.831 mg/g。

参考文献

[1] Cotman M, Slovenia Zagorc · Koncan J, Drolc A. Study of impacts

(上接第 45 页)

0.99 以上, 相对标准偏差为 2.7~9.1%, 因此该方法适用于复杂环境基质中微量或痕量环境污染物的检测。

参考文献

- [1] Tomy, G.T., et al. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(24): 6475-81
- [2] Olsen, G.W., et al. Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(5): 888-91
- [3] Marchetti, N., et al. Fluorous affinity chromatography for enrichment and determination of perfluoroalkyl substances [J]. Anal Chem, 2012, 84(16): 7138-45
- [4] Calafat, A.M., et al. Serum concentrations of 11 polyfluoroalkyl compounds in the u.s. population: data from the national health and nutrition examination survey (NHANES)[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(7): 2237-42
- [5] Benskin, J.P., M. Bataineh, and J.W. Martin. Simultaneous characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2007, 79(17): 6455-64
- [6] Guo, Q., et al. Simultaneous determination of bisphenol A, tetra-

of treated wastewater to the Krka river [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(6): 47-54.

- [2] 王绍文. 重金属废水的危害及防治[J]. 金属世界, 1997(5): 12-13.
- [3] 张景来, 王剑波, 常冠钦, 等. 冶金工业污水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 22-40, 244-260.
- [4] 宋春丽, 陈兆文, 范海明, 等. 含铜废水处理技术综述[J]. 舰船防化. 2008(2): 22-25.
- [5] 刘洁, 赵东风. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(5): 104-106, 161
- [6] 肖力光, 赵壮, 于万增. 硅藻土国内外发展现状及展望[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2010, 27(2): 26-20.
- [7] 任华峰, 苗英霞, 张雨山, 王静. 硅藻土在水处理领域的应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32: 213-216.
- [8] 环境监测方法标准汇编. 水环境编写组. 环境监测方法标准汇编水环境[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 46-48.
- [9] 沈岩柏, 朱一民, 魏德洲. 硅藻土对铜离子的吸附研究[J]. 有色矿冶, 2004(20), 11: 144-146
- [10] 朱健. 应用硅藻土处理含重金属离子废水相关理论基础及关键技术研究[D]. 中南林业科技大学, 2013.
- [11] 毛世春, 林舒佳, 李军. 改性硅藻土处理铜离子污染水试验研究[J]. 水工业市场, 2011, 4: 69-72.
- [12] 郭子成, 孙淑巧, 李建军, 等. 钙矾石吸附水的模型及等温式[J]. 物理化学学报, 2000, 16(17): 667-671.
- [13] 张森. Langmuir 吸附模式及其应用[J]. 西北水资源与水工程. 1995, 6(1): 51-54.
- [14] 赵正国. Langmuir 方程在稀释溶液中的应用 [J]. 大学化学. 1999, 14(5): 7-11.
- [15] 黄华存, 张小平. 离子交换树脂纤维吸附低浓度甲苯废气吸附等温方程的研究[J]. 石油炼制与化工. 2005, 36(7): 46-49.
- [16] 王晓蓉. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993. 6(5): 125-130.

bromobisphenol A, and perfluorooctanoic acid in small household electronics appliances of "Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products" instruction using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction[J]. J Sep Sci, 2013, 36(4): 677-83

- [7] Schechter, A., et al. Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(20): 5306-11
- [8] Wolkers, H., et al. Congener-specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two arctic food chains [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(6): 1667-74
- [9] Zhang, X., et al. Chitosan-coated octadecyl-functionalized magnetite nanoparticles: preparation and application in extraction of trace pollutants from environmental water samples [J]. Anal Chem, 2010, 82(6): 2363-71
- [10] Zhao, S., et al. [Simultaneous determination of melamine and cyanuric acid in foodstuffs by solid phase extraction-hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry] [J]. Se Pu, 2012, 30(7): 677-83
- [11] Liu, Y., S. Pereira Ados, and J.W. Martin. Discovery of C5-C17 poly- and perfluoroalkyl substances in water by in-line SPE-HPLC-Orbitrap with in-source fragmentation flagging[J]. Anal Chem, 2015, 87(8): 4260-8
- [12] Sun, C., et al. Liquid chromatography/mass spectrometry method

(下转第 27 页)