

朱灵峰,黄豆豆,高如琴,等. 硅藻土基多孔陶粒的制备及对 Cu^{2+} 吸附性能研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):303-305.

硅藻土基多孔陶粒的制备及对 Cu^{2+} 吸附性能研究

朱灵峰,黄豆豆,高如琴,田艳娥,叶朝,王小敏,吴洁琰

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450011)

摘要:以硅藻土为主要原料,添加适量的成孔剂和烧结助剂,采用湿式研磨、滚球成型和高温煅烧工艺,制备了新型环境材料——硅藻土基多孔陶粒。结合 X 射线衍射、扫描电镜、压汞仪等对材料结构与性能进行了表征。通过紫外分光光度计,考察了硅藻土基多孔陶粒对 Cu^{2+} 的吸附性能。结果表明,硅藻土基多孔陶粒以石英晶相为主,孔径集中在 500~3 000 nm,比表面积为 6.14 m^2/g ,孔隙率为 47.8%。硅藻土基多孔陶粒对 Cu^{2+} 的去除率可以达到 96.5%,吸附过程符合准二级动力学模型。

关键词:硅藻土基多孔陶粒;材料结构;吸附性能;铜离子

中图分类号: TQ174.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)03-0303-03

硅藻是一种单细胞的藻类,个体很小,一般为 1 μm 至数毫米。当这种水生植物死亡后,残骸在海洋或湖泊中沉积,形成硅藻土^[1]。硅藻土是一种多孔性、密度小、比表面积大、吸附性好、耐酸、耐碱、绝缘的非金属矿^[2]。陶粒于 1918 年由 Hyade 研制出来^[3],作为一种新型滤料,陶粒具有以容重小、表面积大、孔隙率高、机械强度高、吸附能力强等特点,是由黏土质材料粉碎成粉,或由黏土、粉煤灰掺成孔剂等先做成球再在高温下(一般为 1 000~1 350 $^{\circ}\text{C}$)烧结而成的^[4]。烧结过程中,原料发生化学反应释放气体,产生气孔或膨胀,冷却后形成轻质多孔、有一定强度的球形或类球形硅酸盐产品^[5]。陶粒内部多孔,比表面积较大,化学和热稳定性好,具有较好的吸附性能,易于再生,便于重复利用,陶粒作为一种廉价有

效吸附材料而受到人们的重视。

硅藻土作为一种廉价天然矿物,具有 50~800 nm 的原始孔结构^[6]。以硅藻土为主要原料,相关制备硅藻土基多孔陶瓷已有大量研究^[7-9],而以其为原料制备硅藻土基多孔陶粒,并用于污水中铜离子的吸附性能却研究很少。硅藻土原始孔结构、骨料颗粒堆积以及成孔剂煅烧后形成的孔隙构成有机整体,可制得不同孔径、性能优异的多孔陶粒。本研究探讨了硅藻土基多孔陶粒的形貌及孔结构,并进一步考察了其对于重金属 Cu^{2+} 的吸附效果及吸附动力学特征。

1 材料与方法

1.1 材料

选用吉林长白硅藻土粉体为原料,中粒粒径为 8.61 μm ,孔径为 50~800 nm,比表面积为 20.88 m^2/g ,主要化学组成的质量分数为 SiO_2 82.33%、 Al_2O_3 4.58%、 Fe_2O_3 1.57%。成孔剂为碳粉。烧结助剂为高岭土、石英、长石。分散剂为硅酸钠。

收稿日期:2013-07-30

基金项目:河南省教育厅科技攻关(编号:12A610008)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,博士,教授,主要从事可再生能源及环境污染控制技术研究。Email:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

等,形成水旱轮作治理连作障碍的技术体系。

参考文献:

- [1] 张真和. 我国设施蔬菜发展中的问题与对策[J]. 中国蔬菜, 2009(1):1-3.
- [2] 喻景权. “十一五”我国设施蔬菜生产和科技进展及其展望[J]. 中国蔬菜,2011(1):11-23.
- [3] Zhang Y G, Jiang Y, Liang W J. Accumulation of soil soluble salt in vegetable greenhouses under heavy application of fertilizers[J]. Agricultural Journal, 2006, 1(3):123-127.
- [4] 祝海燕,王海峰,张菲. 谈谈棚室蔬菜栽培中的误区——以寿光为例[J]. 中国蔬菜,2013(7):46-47.
- [5] 陈碧华,杨和连,李亚灵,等. 不同种植年限大棚菜田土壤水溶性盐分的变化特征[J]. 水土保持学报,2012,26(1):241-245.
- [6] 余海英,李廷轩,周健民. 设施土壤盐分的累积、迁移及离子组成变化特征[J]. 植物营养与肥料学报,2007(4):642-650.
- [7] 谷端银,王秀峰,杨凤娟,等. 设施土壤酸化对黄瓜生长发育的影响[C]//中国园艺学会第七届青年学术讨论会,2006:4.

- [8] 郑军辉,叶素芬,喻景权. 蔬菜作物连作障碍产生原因及生物防治[J]. 中国蔬菜,2004(3):56-58.
- [9] 项玉英,杨祥田,张光华. 设施栽培土壤次生盐渍化的调查及防治对策[J]. 浙江农业科学,2006(1):17-19.
- [10] 范浩定,吴爱芳,周仕龙. 大棚蔬菜土壤盐渍化治理技术研究[J]. 长江蔬菜,2004(4):48-49.
- [11] 江解增,缪旻珉,曾晓萍,等. 设施内蔬菜水旱轮作新模式[J]. 中国蔬菜,2011(9):46-49.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 2 版. 北京:中国农业出版社, 2000:193-196.
- [13] 黄玉芳,叶优良. 双波长分光光度法测定土壤硝态氮的可行性研究[J]. 中国农学通报,2009,25(2):43-45.
- [14] 范庆锋,张玉龙,陈重. 保护地蔬菜栽培对土壤盐分积累及 pH 值的影响[J]. 水土保持学报,2009,23(1):103-106.
- [15] 黄绍文,王玉军,金继运,等. 我国主要菜区土壤盐分、酸碱性和肥力状况[J]. 植物营养与肥料学报,2011(4):906-918.
- [16] 王素平,刘艳,郭世荣. 设施土壤次生盐渍化的特征及其对蔬菜作物的危害[J]. 华中农业大学学报,2004(增刊):183-186.

1.2 样品制备

将硅藻土、成孔剂、烧结助剂、水和分散剂(质量比 84:10:16:2)混合,加入装有研磨介质(Φ5~8 mm 的 ZrO₂ 瓷球)的球磨机(KM-1 型高效快速研磨机)内研磨 30 min,放入烘箱内 105 ℃ 烘干(FN101 型烘干箱)、打散(ST-07B 型粉碎机)、滚球成型(BY-400 荸荠式糖衣机),并于 1 020 ℃ 煅烧 2 h(SX2-10-17 型箱式电阻炉),制得硅藻土基多孔陶粒。

1.3 样品表征

用德国 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定样品的物相组成。用日本 JSM-6490LV 扫描电子显微镜观察所制得陶粒的微观形貌。用美国 Auto Pore IV9500 压汞仪检测样品的孔径分布。用 Archimedes 法测定硅藻土基多孔陶粒烧结样品的孔隙率。

1.4 多孔陶粒对重金属 Cu²⁺ 的吸附试验

配制 10 mg/L Cu²⁺ 标准溶液,分别吸取 20 mL 于 10 个锥形瓶中,调节 pH 值=6,称取 1.0 g 陶粒放入其中,置于摇床中分别振荡 10、30 min 和 1、2、3、4、6、8、12、24、48 h,摇床温度 30 ℃,转速 140 r/min,取出后用 0.45 μm 滤膜过滤,然后用 UV-1240 型紫外分光光度计测量滤液最大波长处的吸光度(铜离子的 λ_{max}=546 nm)^[9]。根据 Lambert-Beer 定律,最大波长处的吸光度与浓度有很好的线性关系,即可用吸光度计算对应铜的去除率:

$$\eta = [(D_0 - D_t) / D_0] \tag{1}$$

式中:η 为铜的去除率,D₀ 为初始溶液吸光度,D_t 为吸附后滤液吸光度。

2 结果与分析

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为硅藻土基多孔陶粒的 XRD 谱。根据石英标准图谱分析,图 1 上对应 2θ=21.48°、26.64°、35.88° 等处的衍射峰为石英,可以看出样品主要晶型为 SiO₂。

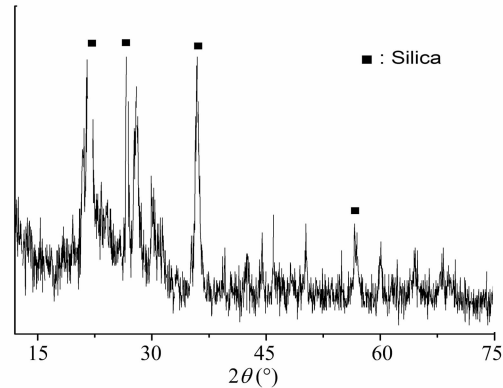


图1 样品的XRD谱

2.2 硅藻土基多孔陶粒的微观形貌

图 2 为硅藻土基多孔陶粒的 SEM 照片。由图 2 可看出,硅藻土微粒基本上保留了其原有的孔结构,板状颗粒上均匀分布着细小的微孔,板状颗粒与微小颗粒(烧结助剂和成孔剂)堆积形成了较大的空隙,大量的三维气孔在骨料颗粒上与颗粒之间构成了有机整体。

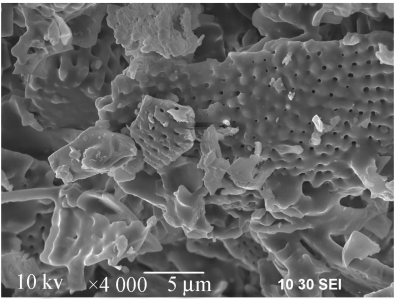


图2 硅藻土基多孔陶粒的SEM照

2.3 硅藻土基多孔陶粒的孔结构特征

硅藻土基多孔陶粒的孔径分布曲线(图 3),硅藻土基多孔陶粒的孔径分布主要集中在 500~3 000 nm。压汞法对硅藻土基多孔陶粒的孔径分布、孔隙率、比表面积检测结果见表 1。由表 1 可知,所制得的硅藻土基多孔陶粒的孔径分布较宽,比表面积较大,孔隙率较高,与观察到的结果一致。

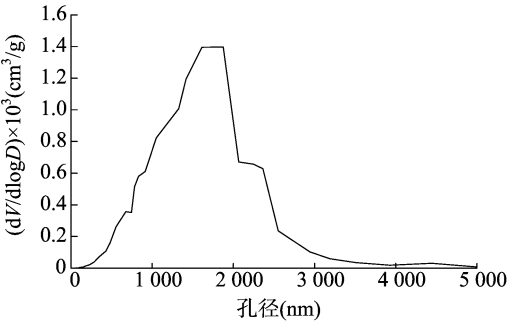


图3 硅藻土基多孔陶瓷的孔径分布

表 1 硅藻土基多孔陶粒的孔径分布、孔隙率和比表面积

比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)	孔径分布 (nm)	孔隙率 (%)
6.14	1 493.8	500~3 000	47.8

2.4 硅藻土基多孔陶粒对重金属 Cu²⁺ 的吸附

不同时间多孔陶粒对 Cu²⁺ 的去除率(图 4)。多孔陶粒对 Cu²⁺ 具有很好的吸附效果,在起初的 10 min 内吸附效果较为明显,去除率已将近 50%,30 min 内去除率达到 65% 左右,随后增长稍缓,6 h 以后去除率基本不发生变化,这主要是初期吸附主要在陶粒的外表面和部分微孔内进行,在短时间内就可以完成;随着吸附量的增加,金属离子产生的斥力增强,游离金属离子进一步深入微孔内部的阻力增大,达到吸附饱和和所需的时间较长。结果表明,制得的硅藻土基多孔陶粒对重金属 Cu²⁺ 有良好的去除效果。

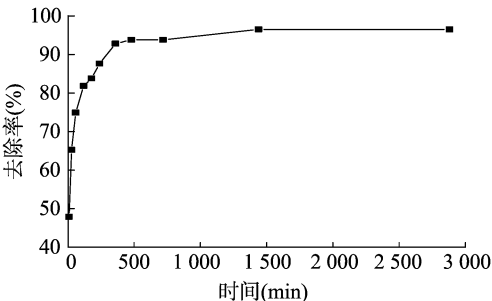


图4 不同时间多孔陶粒对Cu²⁺的去除率

2.5 硅藻土基多孔陶粒吸附 Cu²⁺ 的动力学研究

为了进一步探究吸附机理,了解 Cu²⁺ 在陶粒上随时间的变化规律、吸附机制、吸附特点,我们开展了动力学研究,并进行了准一级和准二级动力学模型的拟合^[10]。

准一级动力学公式:

q_t = q_e (1 - e^{-k₁t}) (2)

准二级动力学公式:

q_t = (k₂q_e²t) / (1 + k₂q_et) (3)

将其分别变换为:

准一级动力学公式:

ln(q_e - q_t) = lnq_e - k₁t (4)

准二级动力学公式:

t/q_t = 1/(k₂q_e²) + t/q_e (5)

式中:q_e 表示溶液的平衡吸附量 (mg/g); q_t 溶液在 t 时刻的吸附量 (mg/g); k₁ 和 k₂ 表示准一级和准二级动力学模型的吸附常数 (min⁻¹), 与吸附反应的活化能有关。

依据公式(4)和公式(5)进行动力学吸附模型拟合,拟合结果如图 5 所示。

准一级动力学拟合 R² = 0.864, 而准二级动力学拟合 R² = 0.999, 其他拟合参数如表 2 所示。结果表明,准二级动力学模型能够较好地对多孔陶粒吸附铜的过程进行描述,说明了多孔陶粒的吸附包含了吸附的全过程,即外部液膜扩散、

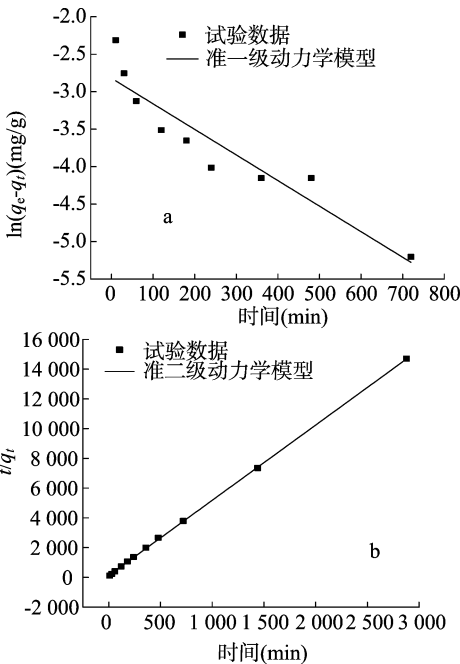


图5 Cu²⁺在陶粒上吸附的线性准一级动力学(a)、准二级动力学(b)

表面吸附和颗粒内部扩散^[11-12],能够真实地反应对铜的吸附机理,计算 q_e = 0.198 mg/g, 与试验值最接近。

表 2 Cu²⁺ 在陶粒上吸附的动力学模型拟合参数

ρ ₀ (mg/L)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ [g · mg/min]	q _e (mg/g)	R ²
10	0.003 4	0.059	0.863 8	0.209	0.198	0.999 8

3 结论

以硅藻土为主要原料,碳粉为成孔剂,石英、高岭土为烧结助剂,制备了硅藻土基多孔陶粒。硅藻土基多孔陶粒以石英晶相为主,材料内孔径分布较宽,比表面积为 6.14 m²/g,孔隙率为 47.8%。硅藻土基多孔陶粒对重金属有较好的吸附效果,在温度 30 ℃,pH 值 6,吸附剂量为 1 g, Cu²⁺ 初始浓度为 10 mg/L 时,对 Cu²⁺ 的最佳吸附时间为 6 h,最大去除率可达到 96.5%。对吸附动力学研究表明,陶粒的吸附过程符合准二级动力学模型。通过对重金属铜的吸附试验表明,吸附过程是多方面同时进行的,既有外部液膜扩散、表面吸附,同时也有颗粒内部扩散。

参考文献:

[1] 刘应隆,赵黔今. 硅藻土的特性研究及工业应用[J]. 云南教育学院学报,1998,14(5):31-39.
[2] 苏雪筠,吕明,朱小龙. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及性能研究[J]. 中国陶瓷,2002,38(4):1-3.
[3] Walter J W. Potential mechanisms for removal of humic acids from water by activated carbon[M]//Suffet I H, McGuire M J. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase; Vol 1. Ann Ar-

bor, Mich; Ann Arbor Sci Publishers, 1980.
[4] 高仙. 黏土基陶粒的研制及其对重金属离子的吸附[D]. 太原:太原理工大学,2010.
[5] 严捍东. 生活污水改性烧制超轻陶粒的试验研究[C]. 第二届全国固体废弃物处理及综合利用技术与设备交流研讨会论文集, 2003:40-49.
[6] 朱健,王平,罗文连,等. 硅藻土吸附重金属离子研究现状及进展[J]. 中南林业科技大学学报,2011,31(7):183-198.
[7] 高如琴,郑水林,刘月,等. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及其对孔雀石绿的吸附和降解[J]. 硅酸盐学报,2008,36(1):22-24.
[8] Zhang X B, Meng G Y, Liu X Q. Sintering kinetics of porous ceramics from natural diatomite[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(1):1826-1830.
[9] Osman Ş, Remzi G, Cem Ö. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics[J]. Int J Miner Proc, 2009, 93(1):6-10.
[10] 陈天虎,史晓莉. 水悬浮体系中凹凸棒石与 Cu²⁺ 作用机理[J]. 高校地质学报,2004,10(3):385-391.
[11] 岳钦艳,解建坤,高宝玉,等. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报,2007,27(9):1431-1438.
[12] 钟倩倩,岳钦艳,李倩,等. 改性麦草秸秆对活性艳红的吸附动力学研究[J]. 山东大学学报:工学版,2011,41(1):133-136.