1、长期以来,水体重金属污染一直备受人们关注.由于历史遗留、生产技术、经营规模等方面的原因,有色金属采选、冶炼等行业产生的含重金属离子废水长期得不到有效治理,致使水体重金属污染日趋严重.由于具有毒性大、留存久、不可生物降解、易生物富集等特点,极低浓度的重金属污染都有可能对生态环境和人体造成严重的危害.因此,含重金属离子废水必须要进行严格处理.

　　常用的含重金属离子[废水](http://www.dowater.com/)处理方法有化学沉淀、离子交换、电絮凝、膜分离等传统物化法,以及植物吸收、微生物吸附等生物修复法.传统物化法普遍存在成本高、能耗大、易产生二次污染等缺点,实际应用时局限性越来越明显;而生物修复法基本上处于起步阶段,技术不够成熟,受自然条件制约明显,一时也难以全面推广.相对于传统物化法和生物修复法,吸附法具有成本适中、能耗较低、技术成熟、受自然条件制约小、不易产生二次污染等优势,在含重金属离子废水处理中得到较为广泛的应用.

　　应用吸附法的关键在于吸附材料的选择与制备.在众多吸附剂中,硅藻土作为一种生物成因硅质岩,因具备比表面积大、微孔与表面活性基团多、表面呈负电性等独特理化性质而拥有一定的吸附能力,被广泛用于吸附水体重金属和色素.但由于天然硅藻土含有杂质且理化构造存在缺陷,限制了吸附能力的发挥,需要通过改性以改善孔隙结构,充分提高吸附能力.目前,国内外主要采用单一常规方法改性硅藻土,不能显著提高硅藻土吸附能力.因此,进行硅藻土复合改性研究具有重要现实意义.

　　研究表明,柱撑技术能够有效改善蛭石、蒙脱石、膨润土等粘土矿物及硅藻土的层间或孔道结构,进而提升其吸附能力,但前提是需要对改性对象进行必要的纯化、均一化处理.为此,本研究以柱撑技术为核心,辅以酸活化、钠化、焙烧等常规物化改性技术,形成酸活化-钠化-柱撑-焙烧组合工艺对硅藻土进行复合改性,以期大幅度提高其吸附能力,并采用X射线衍射、傅立叶变换红外光谱、扫描电镜等分析手段分析硅藻土复合改性前后结构和性能的变化,初步探讨复合改性机理,为硅藻土改性及含Cd2+废水的处理提供科学依据.

　　2 材料与方法

        2-1 试验材料

　　硅藻土：购自云南腾冲县助滤剂厂,堆密度0.5 g·cm-3,比表面积22.5 cm2·g-1,主要化学成分为SiO2,同时含有少量Al2O3、Fe2O3、CaO、MgO和有机质.使用前过10目土壤筛去除原矿带入的杂质,用去离子水反复擦洗,去除硅藻土颗粒表面杂质,而后于105 ℃烘干,冷却、研磨,过100目土壤筛,取筛下土密闭、干燥保存备用.

　　含Cd2+储备液：准确称取2.2818 g 3CdSO4·8H2O溶于去离子水中,溶解完全后定容至1000 mL,即得1000 mg·L-1的含Cd2+标准储备液,保存于洁净试剂瓶中备用.

　　聚羟基铝柱化液：在匀速搅拌条件下,将一定体积不同浓度(0、0.2、0.5、1.0、2.0 mol·L-1)的NaOH溶液以1.0 mL·min-1的速度分别滴入AlCl3溶液中,使OH/Al摩尔比分别为1.0、2.0、2.2、2.4、2.6;而后继续搅拌120 min,恒温(60 ℃)陈化24 h,即得所需柱化液.

　　2.2 试验方法

        2.2.1 复合改性硅藻土制备

　　复合改性硅藻土制备工艺包括4个步骤,依次为酸活化、钠化、柱撑、焙烧.①酸活化：取一定量体积分数分别为5%、10%、12%、15%、18%的硫酸,按一定液固比加入硅藻土中,混合均匀,恒温(80 ℃)加热120 min至微沸,期间加水保持液面平衡,冷却后离心,去上清液,用去离子水反复清洗,直至pH值为6.0;然后于105 ℃下烘干,研磨、过筛,即得酸活化土.②钠化：取适量酸活化土,按质量比1∶9加入适量去离子水,均匀搅拌成悬浊液;称取适量分析纯NaCl固体,加入悬浊液中,使NaCl质量分数分别为2%、4%、6%、8%、10%、20%,搅拌均匀,恒温振荡30 min后离心,去上清液,加入去离子水洗涤,直至无Cl-;然后烘干、研磨、过筛,即得钠化土.③柱撑：匀速搅拌条件下,按Al/土摩尔质量比为10 mmol·g-1将柱化液缓慢滴入钠化土悬浊液(固/液质量比为2%),滴加完成后继续搅拌120 min,恒温(60 ℃)老化24 h,离心,去上清液,清洗,烘干,研磨、过筛,即得柱撑硅藻土.④焙烧：取适量柱撑硅藻土于50 mL坩埚中,置入马弗炉,分别于100、120、150、300、600 ℃下焙烧120 min,冷却、研磨、过筛,即得复合改性硅藻土,密封保存备用.每个处理设3个平行样,取均值进行分析.

　　2.2.2 静态吸附试验

　　等温吸附：取适量天然或改性硅藻土于250 mL的具塞锥形瓶中,分别加入100 mL质量浓度分别为10、100、150、200、300、600、1000 mg·L-1的Cd2+标准溶液,调节溶液pH值为5.0,分别于30、45、60 ℃振荡120 min,离心分离,用火焰原子吸收分光光度计测定清液中Cd2+的浓度.每个处理设置3个平行样,取均值进行分析.

　　吸附动力学：取适量天然或改性硅藻土于250 mL的具塞锥形瓶中,加入100 mL质量浓度为200 mg·L-1的Cd2+标准溶液,调节溶液pH值为5.0,分别振荡5、10、15、20、30、40、60、90、120、150、240、360 min,离心分离,用火焰原子吸收分光光度计测定清液中Cd2+的浓度. 每个处理设置3个平行样,去均值进行分析.

　　2.3 分析项目 2.3.1 Cd2+浓度测定

　　采用AA-7002型原子吸收分光光度计测定Cd2+浓度,测定时燃烧头高度设置为5 cm,波长设定为283.8 nm,狭缝设定为0.2 nm.

　　2.3.2 硅藻土复合改性前后表征

　　用XD-Z型自动X-射线粉末衍射仪分析硅藻土改性前后物相组成变化;用TRAffinity-1型傅立叶红外光谱仪分析硅藻土改性前后化学组成的变化;用JSM-6380LV型扫描电子显微镜分析硅藻土改性前后微观结构变化.

　　2.4 数据处理

　　平衡吸附试验中所涉及到的重金属离子吸附量计算公式为：



(1)

　　式中,C0为起始点液相重金属离子浓度(mg·L-1);Ce为平衡点液相重金属离子浓度(mg·L-1);qe为天然硅藻土平衡吸附量(mg·g-1); V为吸附溶液体积(mL);m为硅藻土投加量(g).

　　3 结果与讨论

        3.1 硅藻土复合改性工艺及条件

　　采用酸活化-钠化-柱撑-焙烧组合工艺对硅藻土进行复合改性,分别考察了不同硫酸体积分数(5%、10%、12%、15%、18%)、不同NaCl质量分数(2%、4%、6%、8%、10%、20%)、不同OH/Al摩尔比(1.0、2.0、2.2、2.4、2.6)、不同焙烧温度(100、120、150、300、600 ℃)对硅藻土平衡吸附量的影响,试验结果见图 1.



　　图 1 不同工艺条件对硅藻土吸附性能的影响(a.H2SO4体积分数,b.NaCl质量分数,c.OH/Al摩尔比,d.焙烧温度)

　　3.1.1 硫酸体积分数的影响

　　酸处理的目的主要是为了纯化硅藻土,去除过筛、清洗等前处理无法去除的杂质.不同硫酸体积分数对硅藻土吸附能力的影响见图 1a.由图可知,当硫酸体积分数小于10%时,硅藻土对Cd2+的吸附量随硫酸体积分数的增加而增大,当硫酸体积分数达到10%后,硅藻土的吸附量开始迅速下降.适当体积分数的硫酸能有效去除表面及孔道内的有机质等可溶性杂质,使硅藻土表面及孔道结构得到改善,比表面积增大,有效吸附点位增多,有利于吸附的发生.但过高体积分数的硫酸,一方面会蚀刻硅藻壳体边缘,破坏微孔结构,降低比表面积;另一方面会使硅藻土表面发生严重质子化,使有效吸附点位迅速减少,最终使硅藻土吸附能力下降.因此,酸活化工艺的最佳硫酸体积分数选择为10%.

　　3.1.2 NaCl质量分数的影响

　　钠化的主要目的是使硅藻土孔道结构均一化,即用Na+交换出硅藻土孔道中原本携带的Ca2+、Mg2+、Fe3+等离子半径不同的金属阳离子,以便后续柱撑反应能形成高度一致的柱状前体.不同NaCl质量分数对硅藻土吸附能力的影响见图 1b.从图中可以看出,钠化过程,硅藻土对Cd2+的吸附量随着NaCl质量分数的增加先增大后减小.硅藻土对Cd2+的吸附量于NaCl质量分数为6%时达到最大值,为7.21 mg·g-1,随着NaCl质量分数的继续增加,吸附量逐渐降低,这与杨秀红等(2004)的研究一致.钠化主要是通过Na+和氢键的键合,使原本受氢键束缚的羟基得以激活,并释放出H+,导致硅藻土表面负电荷增加,吸附能力增强,但过量的Na+会占据被激活的吸附点位,与吸附质发生竞争吸附,导致吸附能力下降.因此,最佳NaCl质量分数为6%.

　　3.1.3 OH/Al摩尔比的影响

　　柱撑是复合改性的核心步骤,主要目的是为硅藻土孔道引入聚羟基化合物,形成柱状体,扩大吸附空间,构建稳定的孔道结构.柱化液中OH/Al摩尔比对硅藻土最终的改性效果有重要影响,不同OH/Al摩尔比对硅藻土吸附能力的影响见图 1c.从图中可以看出,随着OH/Al摩尔比的增加,硅藻土的吸附量逐渐增大,在OH/Al摩尔比为2.2时达到最大值,而后迅速减小.OH/Al摩尔比较低时,随着OH-的加入,Al3+发生一系列逐级水解反应,并与溶液中的OH-形成多种羟基聚合物,如单体[Al(OH)x(H2O)(6-x)](3-x)+、二聚体[Al2(OH)x(H2O)(10-x)](6-x)+、多聚体Alpoly和[Al13O4(OH)(24+x)(H2O)(12-x)](7-x)+(简称Al13);当OH/Al摩尔比为2.2时,形成的羟基聚合物以Al13为主,Al13能够充分与硅藻土孔道中Na+发生交换,生成半径较大的聚合离子,增大硅藻土孔间距,同时带入大量羟基,增加硅藻土有效吸附点位和负电性,有效提高硅藻土吸附能力.随着OH/Al摩尔比继续增加,Al13数量减少,无效聚合物增多,最终生成沉淀,导致柱撑失败.因此,在进行复合改性时,OH/Al摩尔比应控制在2.2左右为宜.

　　3.1.4 焙烧温度的影响

　　焙烧的目的是将Al13转化成牢固稳定的柱状物,充分拓展硅藻土孔道,增加硅藻土孔道结构的稳定性,同时可以有效防止Al3+释放造成水体二次污染.焙烧过程温度是关键因素,焙烧温度对改性效果的影响见图 1d.由图可知,当焙烧温度小于150 ℃时,硅藻土对Cd2+吸附量随着温度的升高而不断上升,于150 ℃时达到最大值,而后迅速下降.适宜的焙烧温度(150 ℃左右)能使聚合物发生适度的膨胀,去除无效水,形成稳定的柱体结构,使柱撑效果更加明显.温度过低(<150 ℃)不能形成稳定的柱体结构,同时也不能有效拓展吸附空间.温度过高(150~300 ℃)会使羟基转化成水分子脱除,使聚合物解离,无法形成柱状体,当温度接近600 ℃时,焙烧会对硅藻壳体产生破坏,导致吸附能力严重下降. 故认为最适焙烧温度为150 ℃.

　　3.2 复合改性硅藻土吸附性能与行为

        3.2.1 等温吸附

　　为了了解硅藻土复合改性前后对Cd2+的吸附性能与属性变化,开展了等温吸附研究.目前,常用于描述液/固体系吸附行为的等温吸附模型主要有Langmuir和Freundich,二者的线性表达形式为见式(2)、(3).



(2)



(3)

　　式中,Ce、qe意义同前,R是热力学常数,取值为8.314 J·mol-1·K-1;T是溶液温度(℃);KF、kL、n、qm均为吸附常数.

　　对等温吸附试验数据分别采用上述2种模型进行拟合,结果见表 1.从表 1中可以看出,Langmuir和Freundich 2种模型对不同温度下天然硅藻土吸附Cd2+的数据拟合值R2值范围分别为0.9954~0.9982和0.9161~0.9384,改性硅藻土的R2值范围分别为0.9944~0.9984和0.9007~0.9544.由此可见,硅藻土复合改性前后对Cd2+的吸附行为都更符合 Langmuir模型.研究表明,Freundich模型拟合参数n值的大小可以判定吸附反应的理化属性,认为：n>1,吸附以物理过程为主;n<1,吸附以化学过程为主;n=1,表示吸附呈线性趋势.从拟合结果可知,无论是天然硅藻土还是改性硅藻土,Freundich模型吸附常数n值均大于1,说明改性前后硅藻土对Cd2+吸附均以物理过程为主.大量的研究表明,Langmuir模型拟合参数qm(理论上的吸附密度上限值,也称吸附容量)可用于描述与衡量吸附剂的吸附能力,尽管与实测值之间存在一定的差异.由表 1可知,接近常温条件下(T=30 ℃时),天然硅藻土对Cd2+的吸附容量为5.44 mg·g-1,而经复合改性后的硅藻土吸附容量可达9.60 mg·g-1,增加了76.5%,多数单一改性技术对硅藻土吸附容量的提升幅度均不超过60%,说明酸活化-钠化-柱撑-焙烧复合能有效改善硅藻土孔隙结构,显著提高其吸附能力.



　　表 1 天然和改性硅藻土吸附Cd2+的Langmuir与Freundlich等温吸附模型参数

　　3.2.2 吸附动力学

　　采用一级动力学和二级动力学模型对天然和改性硅藻土吸附Cd2+的时间动态数据进行了拟合,结果见表 2.从表中可以看出,二级动力学模型的拟合优度(R2值)高于一级动力学,说明硅藻土改性前后对Cd2+的吸附均符合二级动力学模型.对吸附数据采用一级动力学和二级动力学模型进行拟合均可获得理论上的qe值,但二级动力学模型拟合所得qe值更接近实际值,对实际应用更具有指导意义.



　　表 2 天然和改性硅藻土对Cd2+的吸附动力学参数

　　3.3 硅藻土复合改性机理分析

        3.3.1 扫面电镜(SEM)分析

　　采用扫描电镜对硅藻土复合改性前后微观形貌的变化进行了分析,结果见图 2.图 2a为硅藻土复合改性之前的SEM图,从图中可以清晰地看出,本研究所用硅藻土的成因硅藻为冠盘藻(Stephanodiscus),硅藻壳体拥有众多的微孔,但由于表面存在一定的杂质,导致孔隙结构不明朗,部分孔道被堵塞,阻碍了重金属离子进入微孔发生吸附反应,限制了硅藻土吸附性能的发挥.经过复合改性之后,硅藻土微观形貌发生了明显的变化,整个硅藻壳体发生了膨胀(图 2b),说明羟基铝聚合物(Al13)通过离子交换作用成功置入硅藻壳体孔道,使孔道得到了充分有效的拓展. 同时发现表面的孔隙结构也变得清晰明朗,说明复合改性有效地清除了存在于硅藻壳体表面的杂质,改善了表面及孔道结构,这意味着部分吸附点位被激活,重金属离子进入硅藻壳体的通道更加顺畅,具体表现为吸附能力得到了极大提升,进一步证实了前述试验结果.



　　图 2 硅藻土改性前(a)、后(b)SEM图

　　3.3.2 X射线衍射(XRD)分析

　　硅藻土复合改性过程的X射线衍射分析见图 3.从图中可看出,天然硅藻土(曲线a)中含有少量的蒙脱石(2θ=15°~20.5°)和较多的无定型SiO2(2θ=25.5°~30.5°),经酸活化后(曲线b),蒙脱石衍射峰强度降低,说明蒙脱石在硫酸的作用下得到了有效的清除.经钠化后(曲线c),无定形SiO2衍射峰减弱,说明硅藻土表面无定形SiO2被NaCl清除.此外,钠化硅藻土001衍射峰强度增大,说明硅藻土经钠化后,孔道得以均一化,结构变得有序,结晶度变好.继续采用柱化剂柱撑后(曲线d),硅藻土001衍射峰强度降低,较为弥散,说明柱化剂置入硅藻土孔道后,导致孔道结构无序性增加.经柱撑后硅藻土001衍射峰向小角度偏移(图中曲线d所示),可能是因为柱化剂中Al13离子半径大于天然硅藻土孔道中原本所携带的金属阳离子,经离子交换作用进入孔道后,使硅藻土孔道间距增大.曲线e、f、g分别为不同焙烧温度时的XRD图,从中可以看出,方石英对应的衍射峰不断增强,石英所对应的衍射峰不断减弱,说明焙烧使硅藻土物相由石英向方石英转变.



　　图 3 硅藻土XRD图(a.天然硅藻土，b.酸活化土，c.钠化土，d.柱撑土, e. 150 ℃焙烧土，f. 300 ℃焙烧土，g. 600 ℃焙烧土)

　　3.3.3 红外吸收光谱(IR)分析

　　通过红外光谱分析可以了解硅藻土复合改性前后官能团的变化,图 4为硅藻土复合改性前后红外吸收光谱图.由图可知,天然硅藻土光谱图中出现了3个强吸收谱带,分别位于457.12、1033.84、3500 cm-1处,分别对应硅氧四面体中O—Si—O反对称弯曲振动、Si—O—Si伸缩振动和羟基吸收带(包括与水键合的表面羟基氢键).此外,天然硅藻土谱图还出现了一些小的吸收谱带,其中,3840.2 cm -1处为孤立Si—OH峰,1630 cm-1处为水分子的弯曲振动带,777.31 cm-1处为对称Si—O—Si伸缩振动(SiOH基团振动),677.01 cm-1处为Si—O键.



　　图 4 硅藻土改性前后红外光谱图

　　经复合改性后,谱图中约3500 cm-1处峰宽增加,并在低波数方向出现新峰,说明聚羟基金属阳离子进入硅藻土孔道,导致其层间水含量增加.而3618.45 cm-1处和1033.84 cm-1处Si—OH弯曲振动峰明显减弱,说明柱化剂与硅藻土中Si—OH存在化合作用.Lin等(2007)研究指出,1033.84 cm-1处吸收峰强度降低是因为柱化剂释放H+进入硅氧四面体后,与其中的羟基发生水合作用.聚羟基铝柱撑后,1350~1550 cm-1处的谱峰明显减弱,说明Si—O—Si键减少,可能是因为聚羟基铝与硅藻土四面体中Si—O—Si发生作用,这与SEM和XRD分析相一致.此外,1500 cm-1处的有机峰(C—H)逐渐减弱,说明改性后有机物被去除;3618.45 cm -1处宽峰强度减弱,说明硅藻土携带的自由水及因柱撑而增多的自由水经高温焙烧去除,使得复合改性硅藻土孔道结构更加稳定.

　　4 结论

　　1)硅藻土最佳复合改性(酸活化-钠化-柱撑-焙烧)工艺条件为：硫酸体积分数10%,NaCl质量分数6%,OH/Al摩尔比2.2,焙烧温度150 ℃.经复合改性后,硅藻土对Cd2+的吸附容量由原来的5.44 mg·g-1提升至9.60 mg·g-1,提升了76.5%,吸附性能得到了显著改善.具体参见[污水宝商城](http://mall.dowater.com/%22%20%5Ct%20%22http%3A//www.dowater.com/jishu/2017-09-26/_blank)资料或[http://www.dowater.com](http://www.dowater.com/%22%20%5Ct%20%22http%3A//www.dowater.com/jishu/2017-09-26/_blank)更多相关技术文档。

　　2)改性前后硅藻土对Cd2+的吸附属性没有发生改变,均符合Langmuir等温吸附模型和二级动力学模型,吸附以物理过程为主.SEM、XRD和IR分析结果均表明,经复合改性,硅藻土壳体杂质得到清除,聚合羟基铝离子(Al13)成功引入硅藻土孔道并发挥柱撑作用,硅藻土壳体孔隙结构得到了充分改善.

如果您有污水要处理，我们可以帮助您找到成本最低的治污办法，服务电话：400-6655-288

1、长期以来,水体重金属污染一直备受人们关注.由于历史遗留、生产技术、经营规模等方面的原因,有色金属采选、冶炼等行业产生的含重金属离子废水长期得不到有效治理,致使水体重金属污染日趋严重.由于具有毒性大、留存久、不可生物降解、易生物富集等特点,极低浓度的重金属污染都有可能对生态环境和人体造成严重的危害.因此,含重金属离子废水必须要进行严格处理.

　　常用的含重金属离子[废水](http://www.dowater.com/)处理方法有化学沉淀、离子交换、电絮凝、膜分离等传统物化法,以及植物吸收、微生物吸附等生物修复法.传统物化法普遍存在成本高、能耗大、易产生二次污染等缺点,实际应用时局限性越来越明显;而生物修复法基本上处于起步阶段,技术不够成熟,受自然条件制约明显,一时也难以全面推广.相对于传统物化法和生物修复法,吸附法具有成本适中、能耗较低、技术成熟、受自然条件制约小、不易产生二次污染等优势,在含重金属离子废水处理中得到较为广泛的应用.

　　应用吸附法的关键在于吸附材料的选择与制备.在众多吸附剂中,硅藻土作为一种生物成因硅质岩,因具备比表面积大、微孔与表面活性基团多、表面呈负电性等独特理化性质而拥有一定的吸附能力,被广泛用于吸附水体重金属和色素.但由于天然硅藻土含有杂质且理化构造存在缺陷,限制了吸附能力的发挥,需要通过改性以改善孔隙结构,充分提高吸附能力.目前,国内外主要采用单一常规方法改性硅藻土,不能显著提高硅藻土吸附能力.因此,进行硅藻土复合改性研究具有重要现实意义.

　　研究表明,柱撑技术能够有效改善蛭石、蒙脱石、膨润土等粘土矿物及硅藻土的层间或孔道结构,进而提升其吸附能力,但前提是需要对改性对象进行必要的纯化、均一化处理.为此,本研究以柱撑技术为核心,辅以酸活化、钠化、焙烧等常规物化改性技术,形成酸活化-钠化-柱撑-焙烧组合工艺对硅藻土进行复合改性,以期大幅度提高其吸附能力,并采用X射线衍射、傅立叶变换红外光谱、扫描电镜等分析手段分析硅藻土复合改性前后结构和性能的变化,初步探讨复合改性机理,为硅藻土改性及含Cd2+废水的处理提供科学依据.

　　2 材料与方法

        2-1 试验材料

　　硅藻土：购自云南腾冲县助滤剂厂,堆密度0.5 g·cm-3,比表面积22.5 cm2·g-1,主要化学成分为SiO2,同时含有少量Al2O3、Fe2O3、CaO、MgO和有机质.使用前过10目土壤筛去除原矿带入的杂质,用去离子水反复擦洗,去除硅藻土颗粒表面杂质,而后于105 ℃烘干,冷却、研磨,过100目土壤筛,取筛下土密闭、干燥保存备用.

　　含Cd2+储备液：准确称取2.2818 g 3CdSO4·8H2O溶于去离子水中,溶解完全后定容至1000 mL,即得1000 mg·L-1的含Cd2+标准储备液,保存于洁净试剂瓶中备用.

　　聚羟基铝柱化液：在匀速搅拌条件下,将一定体积不同浓度(0、0.2、0.5、1.0、2.0 mol·L-1)的NaOH溶液以1.0 mL·min-1的速度分别滴入AlCl3溶液中,使OH/Al摩尔比分别为1.0、2.0、2.2、2.4、2.6;而后继续搅拌120 min,恒温(60 ℃)陈化24 h,即得所需柱化液.

　　2.2 试验方法

        2.2.1 复合改性硅藻土制备

　　复合改性硅藻土制备工艺包括4个步骤,依次为酸活化、钠化、柱撑、焙烧.①酸活化：取一定量体积分数分别为5%、10%、12%、15%、18%的硫酸,按一定液固比加入硅藻土中,混合均匀,恒温(80 ℃)加热120 min至微沸,期间加水保持液面平衡,冷却后离心,去上清液,用去离子水反复清洗,直至pH值为6.0;然后于105 ℃下烘干,研磨、过筛,即得酸活化土.②钠化：取适量酸活化土,按质量比1∶9加入适量去离子水,均匀搅拌成悬浊液;称取适量分析纯NaCl固体,加入悬浊液中,使NaCl质量分数分别为2%、4%、6%、8%、10%、20%,搅拌均匀,恒温振荡30 min后离心,去上清液,加入去离子水洗涤,直至无Cl-;然后烘干、研磨、过筛,即得钠化土.③柱撑：匀速搅拌条件下,按Al/土摩尔质量比为10 mmol·g-1将柱化液缓慢滴入钠化土悬浊液(固/液质量比为2%),滴加完成后继续搅拌120 min,恒温(60 ℃)老化24 h,离心,去上清液,清洗,烘干,研磨、过筛,即得柱撑硅藻土.④焙烧：取适量柱撑硅藻土于50 mL坩埚中,置入马弗炉,分别于100、120、150、300、600 ℃下焙烧120 min,冷却、研磨、过筛,即得复合改性硅藻土,密封保存备用.每个处理设3个平行样,取均值进行分析.

　　2.2.2 静态吸附试验

　　等温吸附：取适量天然或改性硅藻土于250 mL的具塞锥形瓶中,分别加入100 mL质量浓度分别为10、100、150、200、300、600、1000 mg·L-1的Cd2+标准溶液,调节溶液pH值为5.0,分别于30、45、60 ℃振荡120 min,离心分离,用火焰原子吸收分光光度计测定清液中Cd2+的浓度.每个处理设置3个平行样,取均值进行分析.

　　吸附动力学：取适量天然或改性硅藻土于250 mL的具塞锥形瓶中,加入100 mL质量浓度为200 mg·L-1的Cd2+标准溶液,调节溶液pH值为5.0,分别振荡5、10、15、20、30、40、60、90、120、150、240、360 min,离心分离,用火焰原子吸收分光光度计测定清液中Cd2+的浓度. 每个处理设置3个平行样,去均值进行分析.

　　2.3 分析项目 2.3.1 Cd2+浓度测定

　　采用AA-7002型原子吸收分光光度计测定Cd2+浓度,测定时燃烧头高度设置为5 cm,波长设定为283.8 nm,狭缝设定为0.2 nm.

　　2.3.2 硅藻土复合改性前后表征

　　用XD-Z型自动X-射线粉末衍射仪分析硅藻土改性前后物相组成变化;用TRAffinity-1型傅立叶红外光谱仪分析硅藻土改性前后化学组成的变化;用JSM-6380LV型扫描电子显微镜分析硅藻土改性前后微观结构变化.

　　2.4 数据处理

　　平衡吸附试验中所涉及到的重金属离子吸附量计算公式为：



(1)

　　式中,C0为起始点液相重金属离子浓度(mg·L-1);Ce为平衡点液相重金属离子浓度(mg·L-1);qe为天然硅藻土平衡吸附量(mg·g-1); V为吸附溶液体积(mL);m为硅藻土投加量(g).

　　3 结果与讨论

        3.1 硅藻土复合改性工艺及条件

　　采用酸活化-钠化-柱撑-焙烧组合工艺对硅藻土进行复合改性,分别考察了不同硫酸体积分数(5%、10%、12%、15%、18%)、不同NaCl质量分数(2%、4%、6%、8%、10%、20%)、不同OH/Al摩尔比(1.0、2.0、2.2、2.4、2.6)、不同焙烧温度(100、120、150、300、600 ℃)对硅藻土平衡吸附量的影响,试验结果见图 1.



　　图 1 不同工艺条件对硅藻土吸附性能的影响(a.H2SO4体积分数,b.NaCl质量分数,c.OH/Al摩尔比,d.焙烧温度)

　　3.1.1 硫酸体积分数的影响

　　酸处理的目的主要是为了纯化硅藻土,去除过筛、清洗等前处理无法去除的杂质.不同硫酸体积分数对硅藻土吸附能力的影响见图 1a.由图可知,当硫酸体积分数小于10%时,硅藻土对Cd2+的吸附量随硫酸体积分数的增加而增大,当硫酸体积分数达到10%后,硅藻土的吸附量开始迅速下降.适当体积分数的硫酸能有效去除表面及孔道内的有机质等可溶性杂质,使硅藻土表面及孔道结构得到改善,比表面积增大,有效吸附点位增多,有利于吸附的发生.但过高体积分数的硫酸,一方面会蚀刻硅藻壳体边缘,破坏微孔结构,降低比表面积;另一方面会使硅藻土表面发生严重质子化,使有效吸附点位迅速减少,最终使硅藻土吸附能力下降.因此,酸活化工艺的最佳硫酸体积分数选择为10%.

　　3.1.2 NaCl质量分数的影响

　　钠化的主要目的是使硅藻土孔道结构均一化,即用Na+交换出硅藻土孔道中原本携带的Ca2+、Mg2+、Fe3+等离子半径不同的金属阳离子,以便后续柱撑反应能形成高度一致的柱状前体.不同NaCl质量分数对硅藻土吸附能力的影响见图 1b.从图中可以看出,钠化过程,硅藻土对Cd2+的吸附量随着NaCl质量分数的增加先增大后减小.硅藻土对Cd2+的吸附量于NaCl质量分数为6%时达到最大值,为7.21 mg·g-1,随着NaCl质量分数的继续增加,吸附量逐渐降低,这与杨秀红等(2004)的研究一致.钠化主要是通过Na+和氢键的键合,使原本受氢键束缚的羟基得以激活,并释放出H+,导致硅藻土表面负电荷增加,吸附能力增强,但过量的Na+会占据被激活的吸附点位,与吸附质发生竞争吸附,导致吸附能力下降.因此,最佳NaCl质量分数为6%.

　　3.1.3 OH/Al摩尔比的影响

　　柱撑是复合改性的核心步骤,主要目的是为硅藻土孔道引入聚羟基化合物,形成柱状体,扩大吸附空间,构建稳定的孔道结构.柱化液中OH/Al摩尔比对硅藻土最终的改性效果有重要影响,不同OH/Al摩尔比对硅藻土吸附能力的影响见图 1c.从图中可以看出,随着OH/Al摩尔比的增加,硅藻土的吸附量逐渐增大,在OH/Al摩尔比为2.2时达到最大值,而后迅速减小.OH/Al摩尔比较低时,随着OH-的加入,Al3+发生一系列逐级水解反应,并与溶液中的OH-形成多种羟基聚合物,如单体[Al(OH)x(H2O)(6-x)](3-x)+、二聚体[Al2(OH)x(H2O)(10-x)](6-x)+、多聚体Alpoly和[Al13O4(OH)(24+x)(H2O)(12-x)](7-x)+(简称Al13);当OH/Al摩尔比为2.2时,形成的羟基聚合物以Al13为主,Al13能够充分与硅藻土孔道中Na+发生交换,生成半径较大的聚合离子,增大硅藻土孔间距,同时带入大量羟基,增加硅藻土有效吸附点位和负电性,有效提高硅藻土吸附能力.随着OH/Al摩尔比继续增加,Al13数量减少,无效聚合物增多,最终生成沉淀,导致柱撑失败.因此,在进行复合改性时,OH/Al摩尔比应控制在2.2左右为宜.

　　3.1.4 焙烧温度的影响

　　焙烧的目的是将Al13转化成牢固稳定的柱状物,充分拓展硅藻土孔道,增加硅藻土孔道结构的稳定性,同时可以有效防止Al3+释放造成水体二次污染.焙烧过程温度是关键因素,焙烧温度对改性效果的影响见图 1d.由图可知,当焙烧温度小于150 ℃时,硅藻土对Cd2+吸附量随着温度的升高而不断上升,于150 ℃时达到最大值,而后迅速下降.适宜的焙烧温度(150 ℃左右)能使聚合物发生适度的膨胀,去除无效水,形成稳定的柱体结构,使柱撑效果更加明显.温度过低(<150 ℃)不能形成稳定的柱体结构,同时也不能有效拓展吸附空间.温度过高(150~300 ℃)会使羟基转化成水分子脱除,使聚合物解离,无法形成柱状体,当温度接近600 ℃时,焙烧会对硅藻壳体产生破坏,导致吸附能力严重下降. 故认为最适焙烧温度为150 ℃.

　　3.2 复合改性硅藻土吸附性能与行为

        3.2.1 等温吸附

　　为了了解硅藻土复合改性前后对Cd2+的吸附性能与属性变化,开展了等温吸附研究.目前,常用于描述液/固体系吸附行为的等温吸附模型主要有Langmuir和Freundich,二者的线性表达形式为见式(2)、(3).



(2)



(3)

　　式中,Ce、qe意义同前,R是热力学常数,取值为8.314 J·mol-1·K-1;T是溶液温度(℃);KF、kL、n、qm均为吸附常数.

　　对等温吸附试验数据分别采用上述2种模型进行拟合,结果见表 1.从表 1中可以看出,Langmuir和Freundich 2种模型对不同温度下天然硅藻土吸附Cd2+的数据拟合值R2值范围分别为0.9954~0.9982和0.9161~0.9384,改性硅藻土的R2值范围分别为0.9944~0.9984和0.9007~0.9544.由此可见,硅藻土复合改性前后对Cd2+的吸附行为都更符合 Langmuir模型.研究表明,Freundich模型拟合参数n值的大小可以判定吸附反应的理化属性,认为：n>1,吸附以物理过程为主;n<1,吸附以化学过程为主;n=1,表示吸附呈线性趋势.从拟合结果可知,无论是天然硅藻土还是改性硅藻土,Freundich模型吸附常数n值均大于1,说明改性前后硅藻土对Cd2+吸附均以物理过程为主.大量的研究表明,Langmuir模型拟合参数qm(理论上的吸附密度上限值,也称吸附容量)可用于描述与衡量吸附剂的吸附能力,尽管与实测值之间存在一定的差异.由表 1可知,接近常温条件下(T=30 ℃时),天然硅藻土对Cd2+的吸附容量为5.44 mg·g-1,而经复合改性后的硅藻土吸附容量可达9.60 mg·g-1,增加了76.5%,多数单一改性技术对硅藻土吸附容量的提升幅度均不超过60%,说明酸活化-钠化-柱撑-焙烧复合能有效改善硅藻土孔隙结构,显著提高其吸附能力.



　　表 1 天然和改性硅藻土吸附Cd2+的Langmuir与Freundlich等温吸附模型参数

　　3.2.2 吸附动力学

　　采用一级动力学和二级动力学模型对天然和改性硅藻土吸附Cd2+的时间动态数据进行了拟合,结果见表 2.从表中可以看出,二级动力学模型的拟合优度(R2值)高于一级动力学,说明硅藻土改性前后对Cd2+的吸附均符合二级动力学模型.对吸附数据采用一级动力学和二级动力学模型进行拟合均可获得理论上的qe值,但二级动力学模型拟合所得qe值更接近实际值,对实际应用更具有指导意义.



　　表 2 天然和改性硅藻土对Cd2+的吸附动力学参数

　　3.3 硅藻土复合改性机理分析

        3.3.1 扫面电镜(SEM)分析

　　采用扫描电镜对硅藻土复合改性前后微观形貌的变化进行了分析,结果见图 2.图 2a为硅藻土复合改性之前的SEM图,从图中可以清晰地看出,本研究所用硅藻土的成因硅藻为冠盘藻(Stephanodiscus),硅藻壳体拥有众多的微孔,但由于表面存在一定的杂质,导致孔隙结构不明朗,部分孔道被堵塞,阻碍了重金属离子进入微孔发生吸附反应,限制了硅藻土吸附性能的发挥.经过复合改性之后,硅藻土微观形貌发生了明显的变化,整个硅藻壳体发生了膨胀(图 2b),说明羟基铝聚合物(Al13)通过离子交换作用成功置入硅藻壳体孔道,使孔道得到了充分有效的拓展. 同时发现表面的孔隙结构也变得清晰明朗,说明复合改性有效地清除了存在于硅藻壳体表面的杂质,改善了表面及孔道结构,这意味着部分吸附点位被激活,重金属离子进入硅藻壳体的通道更加顺畅,具体表现为吸附能力得到了极大提升,进一步证实了前述试验结果.



　　图 2 硅藻土改性前(a)、后(b)SEM图

　　3.3.2 X射线衍射(XRD)分析

　　硅藻土复合改性过程的X射线衍射分析见图 3.从图中可看出,天然硅藻土(曲线a)中含有少量的蒙脱石(2θ=15°~20.5°)和较多的无定型SiO2(2θ=25.5°~30.5°),经酸活化后(曲线b),蒙脱石衍射峰强度降低,说明蒙脱石在硫酸的作用下得到了有效的清除.经钠化后(曲线c),无定形SiO2衍射峰减弱,说明硅藻土表面无定形SiO2被NaCl清除.此外,钠化硅藻土001衍射峰强度增大,说明硅藻土经钠化后,孔道得以均一化,结构变得有序,结晶度变好.继续采用柱化剂柱撑后(曲线d),硅藻土001衍射峰强度降低,较为弥散,说明柱化剂置入硅藻土孔道后,导致孔道结构无序性增加.经柱撑后硅藻土001衍射峰向小角度偏移(图中曲线d所示),可能是因为柱化剂中Al13离子半径大于天然硅藻土孔道中原本所携带的金属阳离子,经离子交换作用进入孔道后,使硅藻土孔道间距增大.曲线e、f、g分别为不同焙烧温度时的XRD图,从中可以看出,方石英对应的衍射峰不断增强,石英所对应的衍射峰不断减弱,说明焙烧使硅藻土物相由石英向方石英转变.



　　图 3 硅藻土XRD图(a.天然硅藻土，b.酸活化土，c.钠化土，d.柱撑土, e. 150 ℃焙烧土，f. 300 ℃焙烧土，g. 600 ℃焙烧土)

　　3.3.3 红外吸收光谱(IR)分析

　　通过红外光谱分析可以了解硅藻土复合改性前后官能团的变化,图 4为硅藻土复合改性前后红外吸收光谱图.由图可知,天然硅藻土光谱图中出现了3个强吸收谱带,分别位于457.12、1033.84、3500 cm-1处,分别对应硅氧四面体中O—Si—O反对称弯曲振动、Si—O—Si伸缩振动和羟基吸收带(包括与水键合的表面羟基氢键).此外,天然硅藻土谱图还出现了一些小的吸收谱带,其中,3840.2 cm -1处为孤立Si—OH峰,1630 cm-1处为水分子的弯曲振动带,777.31 cm-1处为对称Si—O—Si伸缩振动(SiOH基团振动),677.01 cm-1处为Si—O键.



　　图 4 硅藻土改性前后红外光谱图

　　经复合改性后,谱图中约3500 cm-1处峰宽增加,并在低波数方向出现新峰,说明聚羟基金属阳离子进入硅藻土孔道,导致其层间水含量增加.而3618.45 cm-1处和1033.84 cm-1处Si—OH弯曲振动峰明显减弱,说明柱化剂与硅藻土中Si—OH存在化合作用.Lin等(2007)研究指出,1033.84 cm-1处吸收峰强度降低是因为柱化剂释放H+进入硅氧四面体后,与其中的羟基发生水合作用.聚羟基铝柱撑后,1350~1550 cm-1处的谱峰明显减弱,说明Si—O—Si键减少,可能是因为聚羟基铝与硅藻土四面体中Si—O—Si发生作用,这与SEM和XRD分析相一致.此外,1500 cm-1处的有机峰(C—H)逐渐减弱,说明改性后有机物被去除;3618.45 cm -1处宽峰强度减弱,说明硅藻土携带的自由水及因柱撑而增多的自由水经高温焙烧去除,使得复合改性硅藻土孔道结构更加稳定.

　　4 结论

　　1)硅藻土最佳复合改性(酸活化-钠化-柱撑-焙烧)工艺条件为：硫酸体积分数10%,NaCl质量分数6%,OH/Al摩尔比2.2,焙烧温度150 ℃.经复合改性后,硅藻土对Cd2+的吸附容量由原来的5.44 mg·g-1提升至9.60 mg·g-1,提升了76.5%,吸附性能得到了显著改善.具体参见[污水宝商城](http://mall.dowater.com/%22%20%5Ct%20%22http%3A//www.dowater.com/jishu/2017-09-26/_blank)资料或[http://www.dowater.com](http://www.dowater.com/%22%20%5Ct%20%22http%3A//www.dowater.com/jishu/2017-09-26/_blank)更多相关技术文档。

　　2)改性前后硅藻土对Cd2+的吸附属性没有发生改变,均符合Langmuir等温吸附模型和二级动力学模型,吸附以物理过程为主.SEM、XRD和IR分析结果均表明,经复合改性,硅藻土壳体杂质得到清除,聚合羟基铝离子(Al13)成功引入硅藻土孔道并发挥柱撑作用,硅藻土壳体孔隙结构得到了充分改善.