

文章编号: 1000-6524(2004)01-0057-04

介微孔复合沸石分子筛对重金属离子吸附性能的实验研究

黄少云¹, 葛学贵², 石磊², 苏存宝², 马广伟²

(1. 武汉化工学院 制药系, 湖北 武汉 430073; 2. 中国地质大学 材料化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以介微孔复合沸石分子筛 MCM_41/ZSM_3 为吸附剂, 采用静态吸附方法初步研究了其对重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能。结果表明: 对于配置的 60 mg/dm^3 重金属离子溶液, 使用分子筛用量为 10 g/dm^3 时, 在较宽的 pH 范围内 MCM_41/ZSM_3 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附率可达 90% 以上; 对等温吸附曲线的回归分析得出 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在实验浓度范围内符合 Langmuir 单吸附位吸附曲线且具有较大的吸附容量。

关键词:介微孔复合沸石分子筛; MCM_41/ZSM_3; 重金属离子; 吸附

中图分类号: P579

文献标识码: A

An experimental study of adsorption properties of micro_pore molecular sieves for heavy metals ions

HUANG Shao_yun¹, GE Xue_gui², SHI Lei², SU Cun_bao² and MA Guang_wei²

(1. Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China; 2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, the adsorption properties of micro_pore molecular sieves for Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} have been studied. Experiments show that under the condition of wide pH range, molecular sieves of 10 g/dm^3 and heavy metals ions of 60 mg/dm^3 , the adsorption rates of MCM_41/ZSM_3 for Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} are higher than 90%. The regression equation indicates that the adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} in the experimental concentration range is coincident with the single site Langmuir sorption and has remarkable adsorption capacity.

Key words: micro_pore molecular sieves; MCM_41/ZSM_3; heavy metal ions; adsorption

随着现代工业的飞速发展, 重金属离子对环境的污染已越来越严酷, 甚至直接威胁到人类的生存(Berninger and Penanen, 1995)。为了保护 and 改善人类的生存环境, 人们通过各种方法对重金属离子的处理展开了广泛的研究, 主要有化学沉淀法、吸附法、离子交换、借助微生物或植物的吸收、积累、富集等。吸附法是一种重要的处理方法, 常用的吸附剂有活性炭(白树林等, 2001)、沸石(罗道成等, 2002; 肖万等, 2003)及膨润土等矿物(何宏平等, 2001; 罗道成等, 2003)。

MCM_41/ZSM_3 是具有微孔和介孔的新型复合分子筛, 其比表面积大, 吸附性能强, 适用范围广, 并且在形成过程中, 介孔孔壁发生再结晶, 稳定性高, 目前未见其对重金属离子吸附研究的报导, 本文拟通过 MCM_41/ZSM_3 对重金属离子的

吸附研究为重金属离子污染的预防和治理提供实验数据。

1 介微孔复合沸石分子筛的合成与表征

1.1 介微孔复合沸石分子筛的合成

取一定量的硅酸钠和蒸馏水混合, 剧烈搅拌 10 min, 依次加入十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、四甲基氢氧化铵(TMAOH)和硫酸铝溶液。搅拌 20 min, 调节 pH 值为 10 左右, 再加入少量预置晶种 ZSM_3, 继续搅拌 30 min, 混合物物质的量配比为 $\text{Na}_2\text{SiO}_4: \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3: \text{CTMAB}: \text{TPAOH}: \text{H}_2\text{O} = 1: 0.01: 0.2: 0.15: 100$ 。将混合物放入高压釜中, 先搅拌 2 h, 再在 120°C 恒温反应 48 h。合成产物经水洗、过滤, 放入烘

收稿日期: 2003-07-22; 修订日期: 2003-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40172018)

作者简介: 黄少云(1964-), 男, 硕士, 讲师, 从事基础化学教学、有机合成研究工作。

箱在 100 ℃ 以下烘干, 最后放入马弗炉内在 550 ℃ 下灼烧 7 h, 所得样品即为所测试样。

1.2 介微孔复合沸石分子筛的表征

分析仪器: XRD 为日本 RIGAKU_D/MAX_3B 粉晶衍射仪, CuKα 靶辐射, Ni 滤波; N₂ 吸附脱附等温线用美国麦克公司 ASAP_2000 比表面积和孔径测试仪在 77.5K 下测定。

从图 1 中样品的 XRD 图谱可知, 在小角度衍射区 2θ 为 2° 左右有 1 个很强的衍射峰, 对应着介孔分子筛 MCM_41 的 (100) 特征峰(白树林等, 2001), 在中衍射角 15°~ 30° 范围内还有一些很强的衍射峰, 与微孔分子筛 ZSM_3 的衍射峰相吻合。图 2 为吸附脱附等温线, 由 BET 法计算孔径分布, 其介孔直径分布在 3 nm 左右, 微孔直径分布在 0.7 nm 左右。

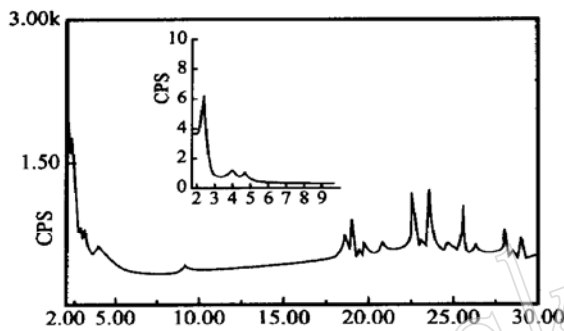


图 1 合成样品的 XRD 图谱 (左上: 小角度)
Fig.1 XRD pattern of calcined sample mixture

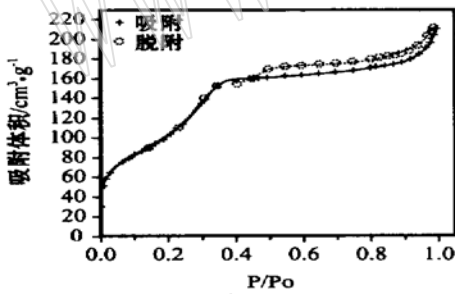


图 2 灼烧后样品的 N₂ 吸附脱附等温曲线
Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of calcined sample

2 实验方法

实验用的 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 水样由 CuSO₄·5H₂O、Pb(NO₃)₂、ZnSO₄·7H₂O、CdSO₄·8H₂O 和蒸馏水配置而成, 所用试剂均为分析纯。pH 值由 HCl 和 NaOH 调节。离子浓度采用 WFX_1 型原子吸收分光光度计测定。在室温下于反应容器中按不同样品量、不同浓度、不同体积进行振荡, 取清液测定各水样的浓度。

3 结果与讨论

3.1 MCM_41/ZSM_3 分子筛用量对吸附效果的影响

各水样浓度为 100 mg/dm³, 分子筛用量对金属离子吸附率(E)的影响如图 3。由图 3 可见, 分子筛用量越大, Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附率越高。当分子筛用量为 10 g/dm³ 时, 水中 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的去除率分别达 90.9%、90.8%、99.07% 和 96.23%, 同时吸附率曲线开始变得较平缓, 分子筛对 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附效果较好, 其中对 Pb²⁺ 效果最好, Cd²⁺ 次之, 而 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 相对较差。在实际应用中, 可适当选择分子筛用量。

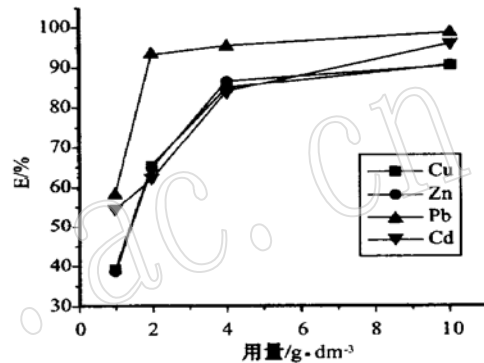


图 3 分子筛用量对去除率的影响
Fig.3 Effects of molecular sieve on adsorption rate

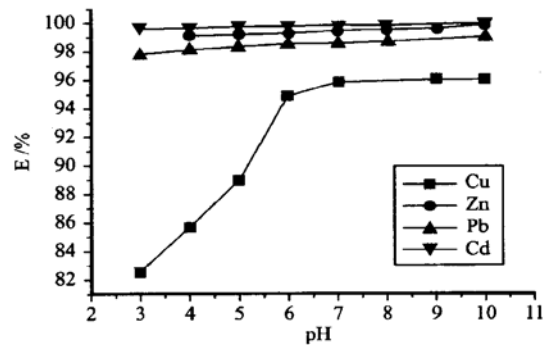


图 4 pH 值对吸附率的影响
Fig.4 Effects of pH value on adsorption rate

3.2 pH 值对吸附率的影响

分子筛用量为 10 g/dm³, Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 水样的初始浓度为 60 mg/dm³, 在不同 pH 值下进行吸附实验, 结果见图 4。由图可知, 随着 pH 值的增加, 4 种离子的吸附率也随之升高。这是由于 pH 值升高时, 复合分子筛界面的羟基增加, 有利于重金属离子与其发生表面络合而使其吸附率升高。由分析曲线可知, 虽然碱性条件下的吸附率优于其他条

件,但是各离子的吸附率变化不是很大,基本趋于稳定, Cu²⁺ 变化最大,也仅仅增加 10% 左右,其他几种离子为 0%~ 2%,表明 MCM_41/ZSM_3 分子筛可在较宽的 pH 值范围内吸附重金属离子。

3.3 吸附等温曲线

室温下,选择 MCM_41/ZSM_3 分子筛用量为 10 g/dm³,与不同浓度水样进行吸附实验,分别做出 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附等温曲线,如图 5 所示。对图 5 的实验数据采用 Langmuir 直线式进行拟合,公式为 C/Q = C/q + 1/b/q,式中 C、Q 分别为平衡浓度和平衡吸附量,q 为形成单分子层时溶质的极限吸附量,b 为吸附常数。以 C/Q 对 C 作图,得 Langmuir 等温线(图 6),拟合相关系数皆在 0.99 以上,其结果如下。

Cu²⁺: C/Q = 0.106 62 C + 0.156 27, q = 9.03;

Zn²⁺: C/Q = 0.105 25 C + 0.076 36, q = 9.50;

Pb²⁺: C/Q = 0.065 71 C + 0.045 72, q = 15.21;

Cd²⁺: C/Q = 0.068 64 C + 0.135 47, q = 14.57

拟合结果显示,该浓度范围内的实验数据与 Langmuir 公式相符,表明 4 种离子在此浓度条件下呈单分子层形式在 MCM_41/ZSM_3 分子筛上发生吸附。依据实验数据和 Langmuir 等温线求出 4 种离子在 MCM_41/ZSM_3 分子筛上形成单分子层时的极限吸附量,其中 Pb²⁺ (15.21) > Cd²⁺ (14.57) > Zn²⁺ (9.50) > Cu²⁺ (9.03),与各自原子量的大小(原子量 Pb > Cd

> Zn > Cu) 相符。

采用 Freundlich 模式拟合的公式为 log Q = 1/n log C + log k,式中 k 为吸附系数,1/n 为吸附指数,C 为平衡浓度,Q 为平衡吸附量。以 log Q 对 log C 做图,从所得直线的斜率和截距可求出吸附等温线的 k 和 1/n。k 值越大,吸附效果越好。通常,吸附指数 1/n 在 0~ 1 之间。如果在 0.1~ 0.5 之间,表示吸附容易进行,2 以上吸附难进行。拟合结果如下。

Cu²⁺: log Q = 0.492 94 log C + 0.539 68, k = 3.46, 1/n = 0.49294, 相关系数 0.992 12;

Zn²⁺: log Q = 0.218 29 log C + 0.736 51, k = 5.45, 1/n = 0.218 29, 相关系数 0.993 88;

Pb²⁺: log Q = 0.054 27 log C + 0.950 52, k = 8.92, 1/n = 0.054 27, 相关系数 0.996 27;

Cd²⁺: log Q = 0.552 93 log C + 0.549 75, k = 3.55, 1/n = 0.552 93, 相关系数 0.997 63。

由模拟结果可知,用 Freundlich 模式也可较好地拟合 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 在 MCM_41/ZSM_3 分子筛上的吸附数据。1/n 大致在 0.1~ 0.5 范围内,表明 MCM_41/ZSM_3 分子筛对 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附特性较好。

4 结 论

(1) MCM_41/ZSM_3 分子筛具有较强去除 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的作用。水中 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的去除率随分子筛用量的增加而提高。对 100 mg/dm³ 的重金属离子,分子筛用量为 10 g/dm³ 时,水中 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的去除率分别可达 90.9%、90.8%、99.07% 和 96.23%。

(2) 随 pH 值的增加,Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 在分子筛上的吸附率增加。虽然碱性条件下的吸附率略优于其他条件,但是变化幅度不是太大,基本趋于稳定,表明在较宽的 pH 值范围对上述重金属离子具有优良的吸附性能。

(3) 对吸附等温线的实验数据采用 Langmuir 和 Freundlich 模式拟合的结果表明:4 种离子在实验浓度范围内呈单分子层形式在 MCM_41/ZSM_3 分子筛上发生吸附且具有较大的吸附容量和吸附特性。

References

Bai Shulin, Zhao Guiying and Fu Xixian. 2001. Improvement of adsorption of Cr(III) from aqueous solution by active carbon[J]. Chemical Research and Application, 13(6): 670~ 672(in Chinese).
Berninger and Pennanen. 1995. Heavy metals in perch (perca fluviatilis L) from two acidified lakes in the Salpausselka Esker area in Finland [J]. Air and Soil Pollution, 81(3~ 4): 283~ 294.
He Hongping, Guo Jiugao, Zhu Jianxi, et al. 2001. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 573~

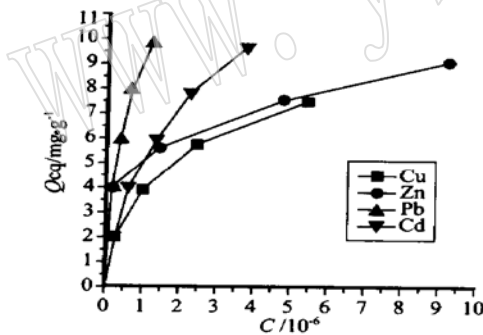


图 5 吸附等温线

Fig. 5 Absorption isotherm curves

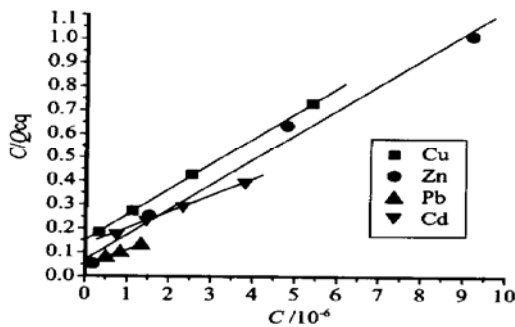


图 6 Langmuir 等温线

Fig. 6 Langmuir isotherm curves

578 (in Chinese with English abstract).

Luo Daocheng, Yi Pinggui and Chenanguo. 2002. Adsorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} in electroplating wastewater by modified zeolite particles[J]. *Materials Protection*, 35(7): 41~43 (in Chinese).

Luo Daocheng, Yi Pinggui, Chen Anguo, *et al.* 2003. Adsorption of modified unchanged meerschaum on Pb^{2+} , Hg^{2+} and Cd^{2+} in wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 29(2): 89~91 (in Chinese).

Xiao Wan, Ma Hongwen, Yang Jing, *et al.* 2003. Adsorption of 13X zeolite on Ni^{2+} in wastewater: an experimental study[J]. *Earth Science Journal of China University of Geosciences*, 28(1): 21~25 (in Chinese).

附中文参考文献

白树林, 赵桂英, 付希贤, 2001. 改性活性炭对水溶液中 Cr(III) 吸附的研究[J]. *化学研究与应用*, 13(6): 670~672.

何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 2001. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 573~578.

罗道成, 易平贵, 陈安国. 2002. 改性沸石对电镀废水中 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 的吸附[J]. *材料保护*, 35(7): 41~43.

罗道成, 易平贵, 陈安国, 等. 2003. 改性海泡石废水中 Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} 吸附性能的研究[J]. *水处理技术*, 29(2): 89~91.

肖万, 马鸿文, 杨静, 等. 2003. 13X 沸石对 Ni^{2+} 吸附性能的实验研究[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 28(1): 21~25.

《岩石矿物学杂志》入选 2002 年度第二届 “百种中国杰出学术期刊”

第二届“百种中国杰出学术期刊”奖于 2003 年 12 月 9 日在北京揭晓,《岩石矿物学杂志》首次获此殊荣。该奖项是中国科学技术信息研究所根据对 2002 年 1 500 余种国内科技期刊的影响因子、总被引频次、即年指标、他引总引比、扩散因子、国际论文比和基金论文比等多项计量指标的综合评分结果,选出排名靠前的 100 种优秀期刊而产生的。同时入选的地质学类期刊还有《地质学报》、《地学前缘》、《地球物理学报》、《中国科学 D》和《矿物学报》。

《岩石矿物学杂志》编辑部 供稿