

文章编号: 1000-6524(2004)03-0282-05

坡缕石对 Zn^{2+} 的吸附性能及吸附工艺条件优化研究

彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 杨远盛, 汪家权
(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 从坡缕石粘土提纯入手, 进行了坡缕石吸附 Zn^{2+} 的实验研究, 结果表明坡缕石对水中 Zn^{2+} 的吸附性能主要受振荡速度、吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂用量等因素影响, 30 °C 时坡缕石对 Zn^{2+} 的等温吸附曲线同时符合 Langmuir 方程和 BET 方程。在本实验条件下, 坡缕石对水中的 Zn^{2+} (20 mL, Zn^{2+} 浓度均为 50 mg/L) 的最佳吸附工艺条件为: 振荡速度 150 r/min, 吸附时间 120 min, 吸附剂用量 0.120 g, 溶液 pH 为 6.2, 此条件下去除率达到了 95.5%。

关键词: 坡缕石; Zn^{2+} ; 吸附; 工艺优化

中图分类号: P575.9; P578.964

文献标识码: A

The adsorption of Zn^{2+} on palygorskite and the optimization of the adsorption technological conditions

PENG Shu_chuan, HUANG Chuan_hui, CHEN Tian_hu, YANG Yuan_sheng and WANG Jia_quan
(School of Resources and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The experiment has been done for adsorption of Zn^{2+} on palygorskite based on purification of palygorskite clay, the result shows that the adsorption is mainly affected by such factors as vibrating rate, adsorption time, amount of adsorbent and aqueous pH, and the adsorption curve (30 °C) of Zn^{2+} on palygorskite conforms with Langmuir equation or BET equation. In this study, the optimized technological conditions are vibrating rate 150 r/min, adsorption time 120 min, amount of adsorbent 0.120 g, and pH 6.2. The corresponding removal efficiency of Zn^{2+} is 95.5%.

Key words: palygorskite; Zn^{2+} ; adsorption; optimization of technological conditions

坡缕石粘土中一般含有一些杂质矿物, 如蒙脱石、伊利石、碳酸盐矿物、少量微细粒石英和长石, 这些杂质可严重影响吸附实验结果。由于样品提纯和分离困难, 目前尚缺少苏皖地区坡缕石粘土矿床中坡缕石矿物的表面性质和吸附性能系统实验研究资料。系统分析研究坡缕石的物理化学性质, 对于正确理解坡缕石的矿物学特性和坡缕石粘土的应用具有重要的理论和实际意义(陈天虎等, 1995)。锌的主要污染源是电镀、冶金、颜料和化学工业等部门排

放的废水(丁述理等, 2001)。虽然锌是人体必不可少的有益元素, 每升水含数微克锌对人体和温血动物无害, 但长时间大剂量摄入锌会导致贫血、胰腺损伤和体内高密度脂蛋白胆固醇水平的下降(ATSDR, 1994)。锌对鱼类水生生物的影响较大, 它对鱼类的安全浓度仅为 0.1 mg/L。因此研究坡缕石对 Zn^{2+} 的吸附性能及工艺具有一定的实际意义。本文从坡缕石粘土提纯入手, 进行了坡缕石吸附 Zn^{2+} 的单因素实验和工艺条件优化。

收稿日期: 2003-12-01; 修订日期: 2004-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072017)

作者简介: 彭书传(1964-), 男, 在职博士, 副教授, 从事环境矿物学研究, 联系电话: 0551-2902486, E-mail: scpeng@vip.sina.com。

1 实验部分

1.1 实验材料

原土为安徽明光官山坡缕石粘土,经粉碎、干燥、研磨,过180目筛。将原土用水分散后,分步加入一定比例的EDTA_2Na、 Na_2CO_3 和NaOH,通过离心分离,逐步去除杂质,经多次洗涤后烘干、研磨,过200目筛备用。经XRD分析和TEM检验,提纯样品中坡缕石的含量达到98%以上。

Zn^{2+} 溶液采用分析纯 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 配制, Zn^{2+} 浓度均为50 mg/L。实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

于碘量瓶中加入20 mL $ZnSO_4$ 溶液和0.100 g坡缕石,盖紧后将其置于恒温振荡器中,在 30 ± 0.5 °C温度下恒温振荡,后经离心分离,取上清液,测定其 Zn^{2+} 的残留量,计算可得 Zn^{2+} 的去除率。

1.3 实验仪器及测定方法

实验所用仪器为合肥工业大学理化中心的旋转阳极粉末X衍射仪($Zn\ K\alpha$,石墨单色器)、722型分光光度计、SHY_2恒温振荡器及PHS_3B精密pH计。 Zn^{2+} 浓度按文献(段惠敏,1997)方法测定。

2 实验结果与讨论

2.1 坡缕石吸附 Zn^{2+} 的单因素实验

2.1.1 振荡速度对 Zn^{2+} 去除率的影响

图1反映了坡缕石吸附过程中振荡速度对 Zn^{2+} 去除率的影响。从图1可以看出,即使振荡速度低,坡缕石对 Zn^{2+} 的去除率也较大,这可能与此

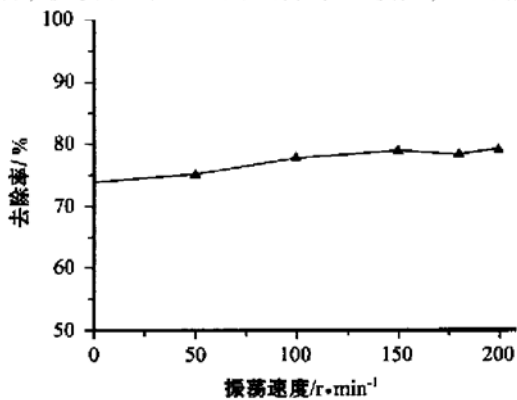


图1 振荡速度对去除率的影响

Fig. 1 The effect of vibrating rate on removal rate

粒径坡缕石的胶体性质有关,即水分散性较强。随着振荡速度的增加,离子与坡缕石表面的接触更加充分,去除率逐渐增大,并趋于稳定,只是过强的振荡导致了去除率略有下降。在振荡速度为150 r/min时去除率达到最大值,因此以下实验中振荡速度均选用此值。

2.1.2 吸附时间对 Zn^{2+} 去除率的影响

实验表明,坡缕石对水中 Zn^{2+} 的去除率随时间增加而逐渐增大(图2)。在120 min时,去除率达到最大且基本稳定,所以以下实验选取吸附时间为120 min。

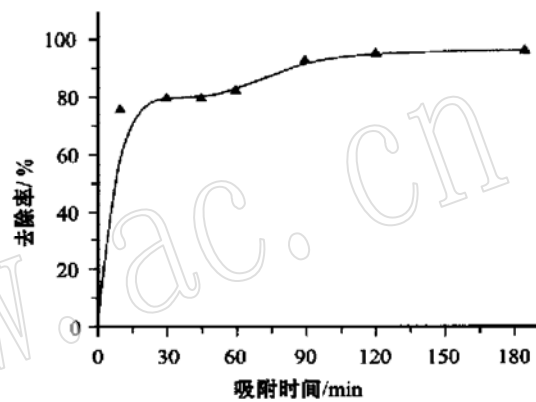


图2 吸附时间对去除率的影响

Fig. 2 The effect of adsorption time on removal rate

2.1.3 溶液 pH 对 Zn^{2+} 去除率的影响

实验表明,pH值对 Zn^{2+} 去除率影响较大(图3)。在较低pH值条件下,溶液中的 H^+ 比 Zn^{2+} 更占优势(包括浓度优势和吸附优势),因此 Zn^{2+} 去除率很低;随着pH值的升高, H^+ 优势迅速减弱,在溶液pH=5时,坡缕石对水中 Zn^{2+} 去除率已达89%,并

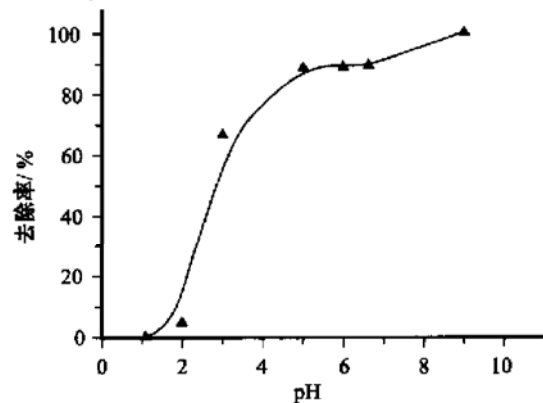


图3 pH值对去除率的影响

Fig. 3 The effect of pH value on removal rate

趋于稳定。随着 pH 值继续增大, Zn^{2+} 水解较为明显, 去除率进一步增大, 在溶液 pH = 9 时, 去除率达到了 100%。为了提高去除率并且抑制 Zn^{2+} 水解, 以下实验对 Zn^{2+} 溶液的 pH 值不做调节, 即 pH 值稳定在 6.1。

2.1.4 坡缕石用量对 Zn^{2+} 去除率的影响

实验表明, 随着坡缕石用量的增加, Zn^{2+} 的去除率也随之增大(图 4)。当投加坡缕石为 0.120 g 时, 去除率达 94%。随着投加量增加, 去除率呈曲线增长, 即单位质量坡缕石对 Zn^{2+} 的吸附量缓慢下降。综合考虑其他因素, 坡缕石用量取 0.10 g 为宜。

2.1.5 等温吸附曲线

30℃下坡缕石对 Zn^{2+} 的等温吸附曲线见图 5a。对原数据分别采用 Freundlich 方程、Langmuir 方程和 BET 方程进行线性变换, 结果如下(图 5b、c 和 d): Freundlich 线性转换的等温吸附方程为 $\lg q = -0.0251 \lg C_e + 1.1411$, 即 $q = 13.84 C_e^{-1/39.8}$, 相关系数为 0.4691; Langmuir 线性转换的等温吸附方程为 $\frac{C_e}{q} = 0.0816q - 0.0736$, 即 $q = \frac{-13.6C_e}{1 - 1.11C_e}$, 相关系数为 0.9996; BET 线性转换的等温吸附方程为

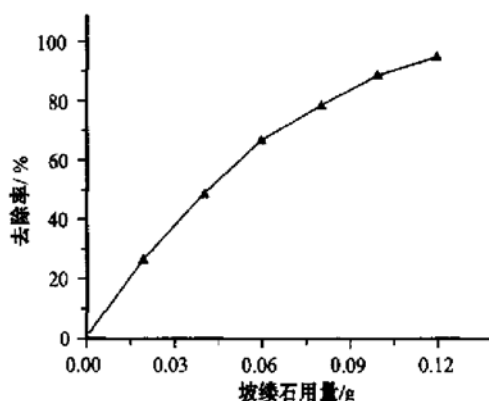


图 4 吸附剂用量对去除率的影响

Fig. 4 The effect of adsorbent addition on removal rate

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q} = 0.0817 \frac{C_e}{C_s} - 0.0443, \text{ 即 } q = \frac{-2.3 \times 10^6 C_e}{(C_s - C_e)(1 - 1.8 \times 10^5 \frac{C_e}{C_s})}, \text{ 相关系数为 } 0.9996.$$

以拟合线性相关系数为评价标准, 得出该等温吸附曲线对 Freundlich 方程符合程度较差, 因此, 取后两者为曲线的拟合公式, 因为平衡浓度(C_e)和吸附量

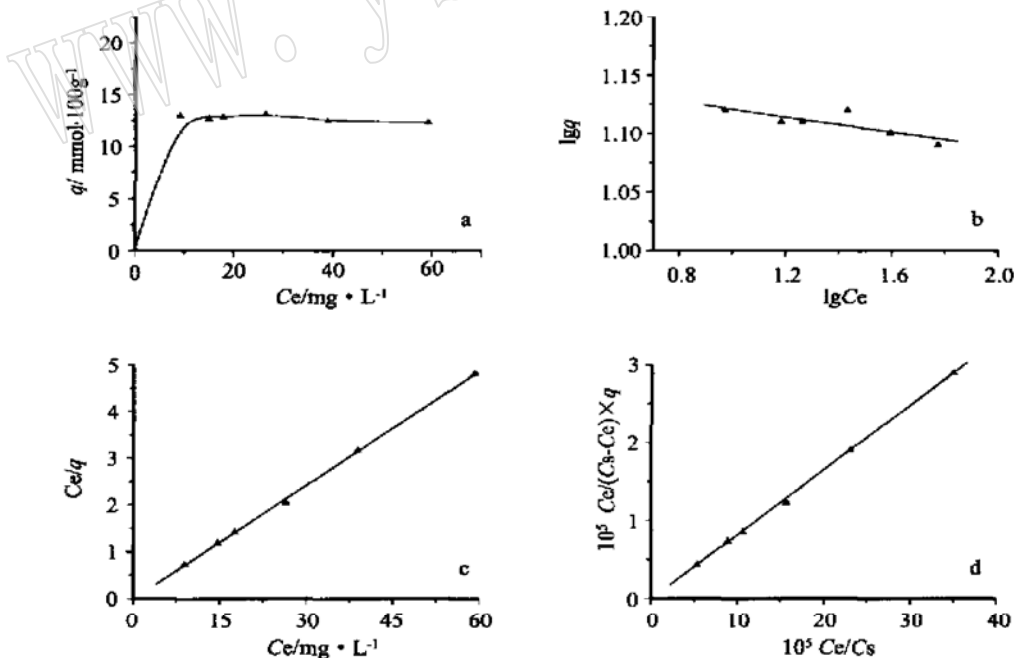


图 5 等温吸附曲线和线性变换图解

Fig. 5 Adsorption isotherm and linear transformation

a—等温吸附曲线; b—Freundlich 线性变换; c—Langmuir 线性变换; d—BET 线性变换

a—adsorption isotherm; b—Freundlich linear transformation; c—Langmuir linear transformation; d—BET linear transformation

(*q*) 之间的关系同时符合 Langmuir 方程和 BET 公式[硫酸锌饱和浓度 *C_s* 取值见 Dean (1999)]。该等温吸附曲线之所以同时符合后两者, 可能是因为坡缕石对此浓度下 Zn²⁺ 的吸附仍处于单分子层吸附阶段。

2.2 坡缕石对 Zn²⁺ 的吸附工艺条件优化

在单因素实验基础上, 以 Zn²⁺ 的去除率为考察指标, 选取振荡速度、吸附时间、溶液 pH 值(为防止离子水解程度过大, 该因素水平只在酸性 pH 范围内选取)和吸附剂用量 4 个影响因素, 采用 L₁₆(4⁴) 正交实验法进行了坡缕石对 Zn²⁺ 的吸附工艺条件优化研究。

表 1 为坡缕石对 Zn²⁺ 的吸附正交实验因素水平表, 表 2 列出了正交实验及极差分析结果。极差大小代表该因素变化对考察指标的影响程度, 由表 2 可知, 各因素的极差分别为: R_A(振荡速度) = 11.4, R_B(吸附时间) = 6.7, R_C(吸附剂用量) = 38.7, R_D(溶液 pH 值) = 50.8。因此对考察指标(去除率)影响程度的顺序为: 溶液 pH 值 > 吸附剂用量 > 振荡速度 > 吸附时间。

各因素水平与 \bar{K}_i 值的关系, 如图 6 所示。可以看出, 具有最高去除率的各因素水平分别是 A₃、B₄、C₄ 和 D₁。将此 4 个因素较优水平组合, 得到的可能较优水平组合为 A₃B₄C₄D₁。按照这一组合条件, 即

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Impacting factors of orthogonal experiments

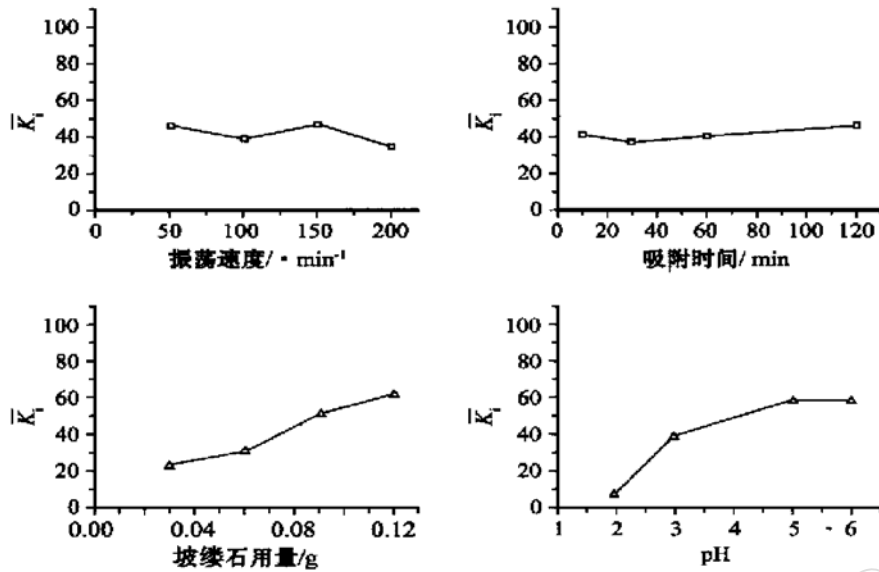
因素水平	A	B	C	D
	振荡速度/ <i>r</i> ·min ⁻¹	吸附时间/min	吸附剂用量/g	pH 值
1	50	10	0.030	6.2
2	100	30	0.060	5.0
3	150	60	0.090	3.0
4	200	120	0.120	2.0

表 2 正交实验及极差分析结果

Table 2 Results of orthogonal experiments and R analysis

序号	A	B	C	D	去除率/%
1	1(50 r/min)	1(10min)	1(0.030g)	4(2.0)	0.0
2	1	2(30min)	2(0.060g)	3(3.0)	20.7
3	1	3(60min)	3(0.090g)	2(5.0)	71.2
4	1	4(120min)	4(0.120g)	1(6.2)	89.7
5	2(100 r/min)	1	2	2	45.9
6	2	2	1	1	33.8
7	2	3	4	4	17.6
8	2	4	3	3	59.5
9	3(150 r/min)	1	3	1	66.4
10	3	2	4	2	86.3
11	3	3	1	3	25.1
12	3	4	2	4	7.6
13	4(200 r/min)	1	4	3	51.8
14	4	2	3	4	8.9
15	4	3	2	1	47.6
16	4	4	1	2	31.5
K ₁	181.5	164.1	90.4	237.5	
K ₂	156.8	149.6	121.8	234.8	
K ₃	185.4	161.6	206.0	157.0	
K ₄	139.8	188.2	245.3	34.1	
\bar{K}_1	45.4	41.0	22.6	59.4	
\bar{K}_2	39.2	37.4	30.4	58.7	
\bar{K}_3	46.4	40.4	51.5	39.3	
\bar{K}_4	34.9	47.0	61.3	8.5	
极差 R	11.4	6.7	38.7	50.8	
优水平	A ₃	B ₄	C ₄	D ₁	

K₁、K₂、K₃ 和 K₄ 分别为水平 1、水平 2、水平 3 和水平 4 的 4 次去除率之和; $\bar{K}_i = K_i/4$, 其中 *i* = 1, 2, 3, 4; R 为某因素 4 个水平中 $\bar{K}_{max} - \bar{K}_{min}$ 。

图6 各因素水平与 \bar{K}_L 值的关系图Fig. 6 The relationship between \bar{K}_L and each factor

在振荡速度 150 r/min、吸附时间 120 min、吸附剂用量 0.120 g、溶液 pH 为 6.2 的条件下进行实验, Zn^{2+} 去除率达到了 95.5%, 因此这一组合条件为最佳吸附工艺条件。

3 结论

(1) 坡缕石对水中 Zn^{2+} 的吸附性能主要受振荡速度、吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂用量等因素影响。

(2) 30 °C 时坡缕石对 Zn^{2+} 等温吸附曲线同时符合 Langmuir 公式和 BET 公式, 相关系数均为 0.999 6, 拟合公式分别为 $q = \frac{-13.6C_e}{1-1.11C_e}$ 和 $q = \frac{-2.3 \times 10^6 C_e}{(C_s - C_e)(1 - 1.8 \times 10^5 \frac{C_e}{C_s})}$ 。

(3) 在本实验条件下, 得出了坡缕石对水中 Zn^{2+} (20 mL, Zn^{2+} 浓度均为 50 mg/L) 的最佳吸附工艺条件为: 振荡速度 150 r/min, 吸附时间 120 min, 吸附剂用量 0.120 g, 溶液 pH 为 6.2, 此条件下去除率达到了 95.5%。

References

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1994.

Toxicological Profile for Zinc[M]. Atlanta: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Chen Tianhu, Zhang Guosheng and Fan Wenyuan. 1995, Study on treatment of dyeing wastewater with attapulgite clay[J]. Environmental Pollution and Control, 17(1): 24~26 (in Chinese with English abstract).

Dean J A. 1999. Handbook of Chemistry[M]. McGraw-Hill Book Co.

Ding Shuli, Peng Suping and Liu Qinpu. 2001. A preliminary study of factors affecting the adsorption of heavy metal by Bentonite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 579~582 (in Chinese with English abstract).

Duan Huimin, Ma Zigeng and Zhao Yunqi. 1997. Spectrophotometric determination of zinc in milk powder by 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol [J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, (4): 59~61 (in Chinese with English abstract).

Xi Danli, Sun Yusheng and Liu Xiuying. 1995. Environmental Monitoring[M]. Beijing: High Education Press (in Chinese).

附中文参考文献

陈天虎, 张国生, 范文元. 1995. 凹凸棒石粘土处理印染废水的研究[J]. 环境污染与防治, 17(1): 24~26.

丁述理, 彭苏萍, 刘钦甫. 2001. 膨润土吸附重金属离子的影响因素初探——以 Zn^{2+} 为例[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 579~582.

段惠敏, 马子耕, 赵韵琪. 1997. 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚分光光度法测奶粉中微量锌的含量的研究[J]. 河北化工, (4): 59~61.

奚旦立, 孙裕生, 刘秀英, 等. 1995. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 59.