

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2018.03.004

商业介孔 SiO₂ 对水体中 Cd、Hg 污染物的净化

刘学平, 张涵博, 翟全德, 刘敏毅

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要: 针对受 Cd、Hg 重金属污染的水体,研究了添加商业介孔 SiO₂(MCM-41)对 Cd²⁺、Hg²⁺的净化效果及其影响因素。模拟实验表明:适量的 MCM-41 对 Cd²⁺、Hg²⁺具有良好的净化效果,特别是对于低 Cd²⁺、Hg²⁺污染物浓度的水体,净化效率超过 90%;而过量的 MCM-41 颗粒间易发生团聚现象影响吸附效率;降低水体温度、提高 pH 有利于提高 MCM-41 对 Cd²⁺、Hg²⁺污染物的净化效率;吸附过程以物理吸附为主,吸附速率较快,净化体系短时间内即可达到吸附饱和,可作为填料应用于饮用水净化装置。

关键词: 介孔 SiO₂; 重金属; 吸附; 水污染

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)03-0219-05

Purification of Cd and Hg as water pollutants using commercial mesoporous SiO₂

LIU Xueping, ZHANG Hanbo, ZHAI Quande, LIU Minyi

(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Commercial mesoporous SiO₂(MCM-41) was used to purify water polluted with such heavy metals as Cd and Hg, and the influencing factors were tested. Simulation results show that, a moderate amount of MCM-41 has good purification effects on Cd²⁺ and Hg²⁺. Specifically, the control efficiency was greater than 90% for water with low Cd²⁺ and Hg²⁺ concentrations. However, the control efficiency would be reduced using an excess amount of MCM-41, because of the reunion of the particles. The control efficiency could be improved at a reduced temperature or with an increased pH. Physical absorption is the main type of absorption, and the absorption is fast. The purification system could achieve absorption equilibrium in a short time. Therefore, MCM-41 can be used as packing in drinking water purification devices.

Keywords: mesoporous SiO₂; heavy metals; adsorption; water pollution

吸附法净化水体中的重金属污染物是一种成本低廉、高效环保的处理方法^[1-2]。介孔 SiO₂ 由于比表面积大和具有多孔道结构,故有良好的吸附性能^[3-4],是一种理想的重金属废水吸附剂。Awual^[5]报道了一种能快速修复水体 Pb 污染的介孔 SiO₂ 材料;Lam 等^[6]利用 NH₂-MCM-41 修复水体 Cu 污染取得良好效果;蒲秋梅^[7]的研究认为:功能化的介孔 SiO₂ 对二价重金属离子 Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺有较好的吸附选择性。

本文以商业介孔 SiO₂(MCM-41)为研究对象,研究其对水体中 Cd、Hg 污染物的净化性能及其技术指标。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:商业介孔 SiO₂(MCM-41),SiO₂含量不少于 99%,孔径:2.0~4.0 nm,比表面积:800~1 100 m²/g,孔容:0.9~1.1cm³/g,其表征如图 1 所

收稿日期:2017-07-29; 修回日期:2018-03-28

基金项目:福建省教育厅科技项目(JB14066);福建工程学院科研启动基金项目(GY-Z14008)

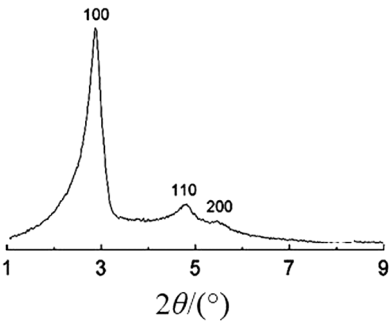
第一作者简介:刘学平(1985-),男,山东章丘人,讲师,博士,研究方向:重金属污染与修复。

示;固体氯化镉、硫酸汞、氢氧化钠(分析纯);浓硫酸、浓硝酸(分析纯);蒸馏水(自制)。

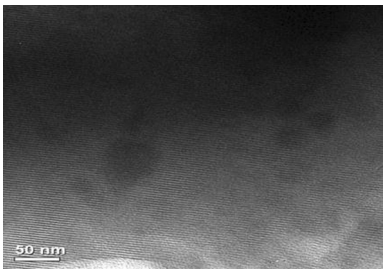
仪器:iCAP-Qc 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),用于测定水样(过 0.45 μm 滤膜)中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的含量;85-2 型数显恒温磁力搅拌器;pHS-3C 型酸度计。

1.2 模拟 Cd、Hg 废水的配制

分别称取一定质量的 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HgSO_4 加蒸馏水(添加 5~10 滴硝酸以促进其溶解)配制成 100 mg/L 的母液,之后根据实验浓度的需要稀释使用,所有水溶液样品现用现配。



(a) XRD 衍射图



(b)扫描电镜(SEM)图

图 1 MCM-41 材料表征

Fig.1 Characterization of MCM-41

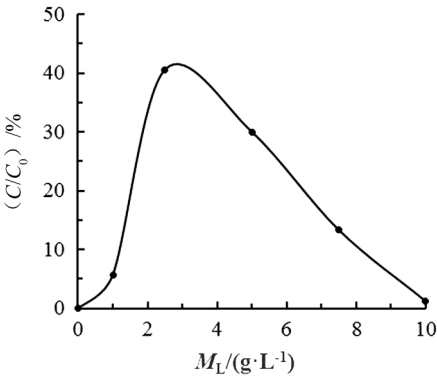
1.3 实验方法

量取 20 mL 配制好的模拟废水置于烧杯中,加入一定质量的 MCM-41,用磁力搅拌器搅拌至实验结束,分别在不同 MCM-41 添加量、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 初始浓度、温度、pH 条件下测定净化后水体中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的含量;量取 200 mL 配制好的模拟废水置于具塞塑料瓶中,加入 2.5 g/L 的 MCM-41,置于振荡器中振荡,每隔 15 min 取水样 5 mL,过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的含量,以判断时间对净化效果的影响。所有实验均分别设置空白样、平行样。

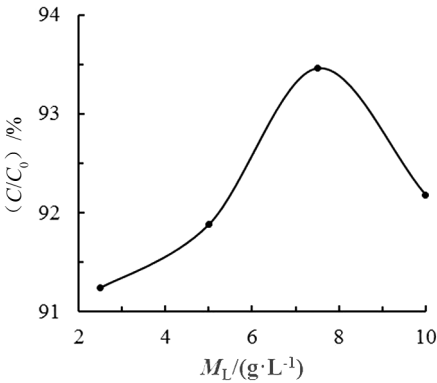
2 结果与讨论

2.1 MCM-41 添加量对净化效果的影响

如图 2,随着 MCM-41 添加量(M_L)的增加,其对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的净化效率先逐渐增大出现峰值后降低,分别添加 2.5、7.5 g/L 的 MCM-41 对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的净化效果最好;峰值前主要因为随着 MCM-41 添加量的增大,表面积增大,吸附位增多,对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附量增加;峰值后主要因为随着 MCM-41 添加量的过度增加,颗粒间发生团聚现象,分散性变差,比表面积减小^[8],对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附减少。后续可通过对 MCM-41 进行表面改性,以提高其分散性。



(a) Cd



(b) Hg

图 2 MCM-41 添加量对 Cd、Hg 净化效果的影响

Fig.2 Effects of the amount of MCM-41 on Cd or Hg control

2.2 初始 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度对净化效果的影响

随着 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度的增加,由于离子与 MCM-41 颗粒的接触机率增加使其吸附量增

加^[2],其去除量(M_s)逐渐增加(图 3 实线);分别采用经典等温吸附模型 Langmuir 模型(1)和 Freundlich 模型(2)对实验数据进行拟合,其吸附模型表达式分别为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L c_e} \tag{1}$$

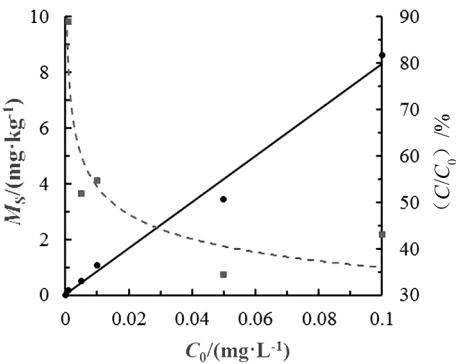
$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F \tag{2}$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_m 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; c_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 常数; n 为 Freundlich 指数(无量纲)。通过拟合计算得出:室温条件下 MCM-41 对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 模型。拟合参数如表 1 所示。

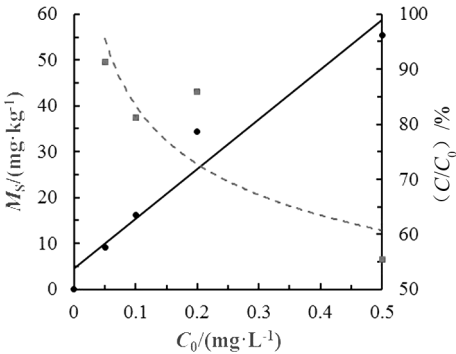
随着 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度的增加其去除率降低(图 3 虚线),这主要是因为随着 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度的增加,吸附点位有限,局部竞争加剧,吸附效率降低^[9]。因此,MCM-41 对低重金属浓度水体净化效率更高,适用于饮用水体净化或废水深度处理。

2.3 温度对净化效果的影响

如图 4,随着环境温度的增加,MCM-41 对水体中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 净化效率逐渐下降,这主要是因为



(a) Cd^{2+}



(b) Hg^{2+}

图 3 初始 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度对净化效果的影响
Fig.3 Effects of the initial Cd^{2+} or Hg^{2+} concentration on control

表 1 MCM-41 对 Cd、Hg 的吸附等温线参数
Tab.1 Parameters of Cd or Hg absorption isotherm using MCM-41

| 污染物 | Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | |
|-----|--|---------------------------------------|---------|---------------|---------|---------|
| | $q_m/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ | R^2 | K_F | $1/n$ | R^2 |
| Cd | 14.68 | 15.58 | 0.987 7 | 276.06 | 0.803 0 | 0.968 7 |
| Hg | 43.10 | 58 000 | 0.915 2 | 124.42 | 0.466 1 | 0.898 4 |

随着温度的升高,解吸作用加剧,从而导致吸附效率减少^[10]。根据阿累尼乌斯(Arrhenius)方程:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \tag{3}$$

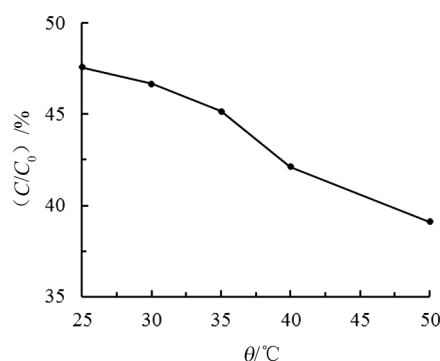
式中: k 为吸附速率, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; E 为吸附活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为吸附温度,K; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; k_0 为频率因子。可得 MCM-41 对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附活化能分别为 6.63、23.46 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其吸附活化能均小于 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此 MCM-41 对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附以物理吸附为主,吸附速率较快。

2.4 pH 对净化效果的影响

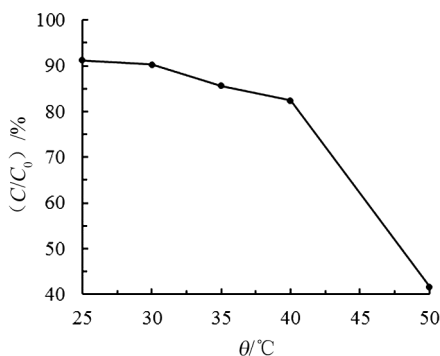
如图 5,随着水样 pH 的升高,MCM-41 对水体中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 净化效率逐渐升高。在酸性条件下,由于存在大量的 H^+ ,会与 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 竞争吸附反应位点,导致吸附量减少^[11],净化效率随着酸性的增强而减小;在碱性条件下, Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 与 OH^- 结合形成难溶于水的氢氧化物,水中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 浓度减少,净化效率随着碱性的增强而增大。

2.5 时间对净化效果的影响

如图 6,MCM-41 加入水样之后,短时间内即达到最大净化效率,这主要是因为 MCM-41 对

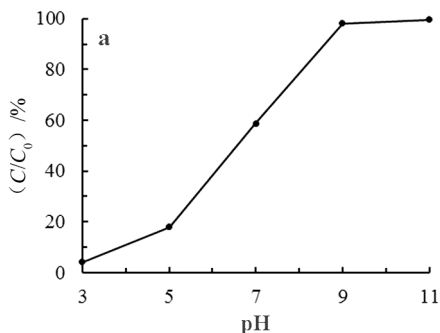


(a) Cd

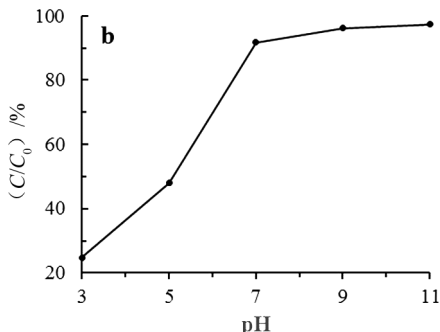


(b) Hg

图 4 温度对 Cd、Hg 净化效果的影响
Fig.4 Effects of temperature on Cd or Hg control



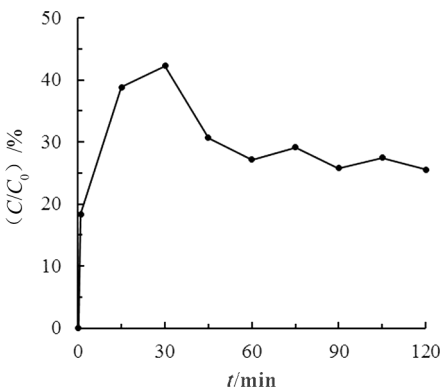
(a) Cd



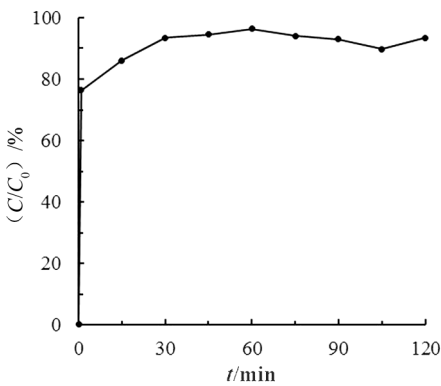
(b) Hg

图 5 pH 对 Cd、Hg 净化效果的影响
Fig.5 Effects of pH on Cd or Hg control

Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附属于物理吸附,吸附速率较快,在较短的时间内即可达到吸附平衡。因此,可实现利用 MCM-41 快速净化饮用水等水体,且可实现对 Hg^{2+} 的高效净化。



(a) Cd



(b) Hg

图 6 振荡时间对 Cd、Hg 净化效果的影响
Fig.6 Effects of oscillation time on Cd or Hg control

3 结论

1) 向受 Cd 、 Hg 重金属离子污染的水体中添加适量的商业介孔 SiO_2 (MCM-41) 可有效去除水体中的重金属污染物,而过量的 MCM-41 由于颗粒间易发生团聚现象而使得净化效率降低。

2) 水中初始 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 污染物浓度越高其去除量越大,但对低 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 污染物浓度的净化效率更高(约 90%);吸附过程符合 Langmuir 模型,活化能较低主要以物理吸附为主,吸附速率快;此法特别适用于饮用水等低浓度水体的快速高效净化。

3) 降低水温或增大水体 pH 有利于提高

MCM-41 对 Cd²⁺、Hg²⁺ 重金属污染物的净化效率; 时间内即可达到吸附平衡, 延长吸附时间并不能
由于 MCM-41 对 Cd²⁺、Hg²⁺ 的吸附速率较快, 短 提高净化效率。

参考文献:

[1] SHAHATA M M. Adsorption of some heavy metal ions by used different immobilized substances on silica gel[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(6): 755-763.

[2] 陈赞, 李银辉. 淀粉/二氧化硅微球对水中重金属离子的吸附性能[J]. 工业水处理, 2015, 35(6): 35-38.

[3] YANG H, CHEN Y J, FENG Q Y, et al. Preparation of ion-imprinted amino-functionalized nano-porous silica for selective removal of heavy metal ions from water environment[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 17(9): 6818-6826.

[4] MAHMOUD M E, Al-BISHRI H M. Supported hydrophobic ionic liquid on nano-silica for adsorption of lead[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(1): 157-167.

[5] AWUAL M R, HASAN M M. Novel conjugate adsorbent for visual detection and removal of toxic lead(II) ions from water [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 196(13): 261-269.

[6] LAM K F, CHEN X, MCKAY G, et al. Anion effect on Cu²⁺ adsorption on NH₂-MCM-41[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(23): 9376-9383.

[7] 蒲秋梅. 功能介孔 SiO₂ 材料的制备及其对重金属离子的吸附性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

[8] 李金玲, 王宝辉, 李莉, 等. 纳米二氧化硅表面改性研究[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(2): 18-21.

[9] 石飞. 分子筛去除水中重金属离子 Pb²⁺ 及其吸附机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.

[10] 张国义, 程勇. 二氧化硅对亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 环保科技, 2010, 16(3): 23-25.

[11] YANTASEE W, LIN Y H, FRYXELL G E. Removal of heavy metals from aqueous solution using novel nanoengineered sorbents: self-assembled carbamoylphosphonic acids on mesoporous silica[J]. Separation Science & Technology, 2003, 38(15): 3809-3825.

(责任编辑: 陈雯)