

天然硅藻土吸附废水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的热力学研究

凌静, 何少华, 林振波, 夏勇锋

(南华大学 城市建设学院, 湖南衡阳 421001)

摘要: 用天然硅藻土吸附废水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 两种重金属离子, 探讨了天然硅藻土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温式和吸附热力学规律。结果表明: 天然硅藻土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的平衡吸附量随温度的升高而增加。两种重金属离子的吸附等温式都与 Langmuir 方程符合更好。由热力学参数可知吸附过程是自发、吸热的过程。

关键词: 天然硅藻土; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; 吸附; 吸附热力学

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-643X(2012)06-0193-03

Thermodynamic study on the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in wastewater by natural diatomite

LING Jing, HE Shaohua, LIN Zhenbo, XIA Yongfeng

(School of Urban Construction, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Natural diatomite was used to adsorb Cd^{2+} and Pb^{2+} from wastewater. The adsorption capabilities such as adsorption isotherms and thermodynamics of Cd^{2+} and Pb^{2+} by natural diatomite have been investigated. The results demonstrated that the amount of equilibrium adsorption increases with the increase of temperature. The adsorption isotherms of two heavy metal ions accord with the Langmuir equation better. The thermodynamic parameters are showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

Key words: natural diatomite; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; adsorption; adsorption thermodynamic

许多工业废水中含重金属污染物, 其对人体健康及动植物有很严重的危害作用, 能导致各种疾病, 已经成为一个重要的环境问题^[1-3]。去除重金属的方法一般有化学沉淀法、膜滤法、离子交换法, 吸附法等。吸附法能有效降低水中污染物浓度, 现已广泛应用于水处理中^[4-5]。硅藻土的主要成分为 SiO_2 , 它含硅量高、孔隙率高、密度低, 传导率低, 具有独特的物化性质^[6]。硅藻土价格低廉、储量丰富且吸附效果较好, 是一种很有前景的吸附材料。本文探讨了天然硅藻土对废水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温式和吸附热力学, 目的在于研究天然硅藻土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验选用的天然硅藻土购自浙江嵊州市某公司, 为白色粉末。试验前将硅藻土过 80 目筛, 再放入烘箱内于 378K 温度下烘干 4h, 冷却后密封保存以备用。天然硅藻土的主要成分见表 1。重金属 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 废水溶液分别由分析纯的 $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和

$Pb(NO_3)_2$ 加超纯水制成。试验中所配废水溶液成分单一, 实际废水中一般含多种重金属, 成分较复杂。

表 1 天然硅藻土的主要成分 %

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
含量	90	4.5	1.8	1.0	1.2

1.2 主要仪器设备

岛津 AA-6300 原子吸收分光光度计、QYC-2112 全温培养摇床、AUY-220 分析天平、DSY-1-2 电热恒温水浴锅、PHS-3C 型精密 pH 计、T.G.L-16gR 离心机。

1.3 吸附等温线试验方法

在一系列锥形瓶中, 分别加入 100 mL 初始浓度为 50、100、150、200、300、500、800、1000 mg/L 且 pH 为 5 的 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 溶液和 0.6 mg 的天然硅藻土, 在一定温度下放入振荡箱内振荡 4 h, 待吸附达到完全平衡后, 取上清液在转速为 5000 r/min 的离心机内高速离心 10 min, 再取上清液用原子吸收分光光度计测量 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的剩余浓度, 计算出平衡吸附量, 绘制吸附等温线。

2 结果和讨论

2.1 吸附等温式

图1和图2分别为天然硅藻土对Cd²⁺和Pb²⁺的平衡吸附量曲线图。由两图可知,天然硅藻土对Cd²⁺和Pb²⁺的平衡吸附量随温度的升高而增加,随浓度的增大而增加。吸附等温式一般有 Freundlich 和 Langmuir 等温式模型, Freundlich 和 Langmuir 方程分别如式(1)、(2)所示。

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \left(\frac{1}{Q_0}\right) C_e \quad (2)$$

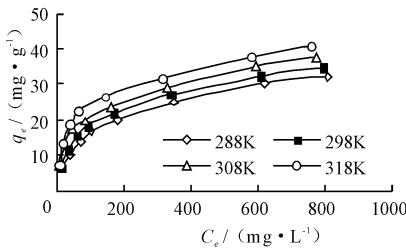


图1 天然硅藻土对Cd²⁺的平衡吸附量曲线图

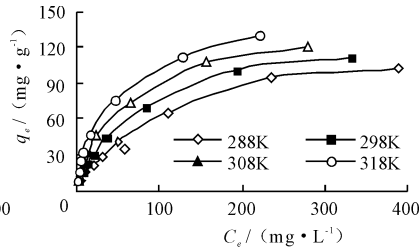


图2 天然硅藻土对Pb²⁺的平衡吸附量曲线图

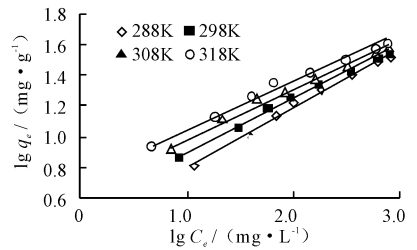


图3 天然硅藻土对Cd²⁺的 Freundlich 等温线拟合图

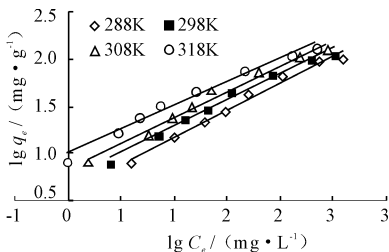


图4 天然硅藻土对Pb²⁺的 Freundlich 等温线拟合图

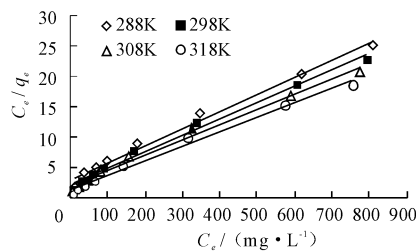


图5 天然硅藻土对Cd²⁺的 Langmuir 等温线拟合图

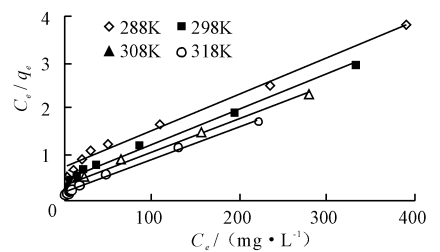


图6 天然硅藻土对Pb²⁺的 Langmuir 等温线拟合图

表2 天然硅藻土吸附 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的 Freundlich 和 Langmuir 方程

重金属种类	温度	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
		K_F	$1/n$	R^2	Q	K_L	R^2
Cd ²⁺	288	2.55	0.39	0.9886	35.46	0.010	0.9909
	298	3.38	0.36	0.9842	37.04	0.012	0.9905
	308	4.34	0.33	0.9755	39.37	0.015	0.9883
	318	5.65	0.32	0.9727	41.84	0.018	0.9899
Pb ²⁺	288	3.86	0.57	0.9876	125.00	0.012	0.9876
	298	5.38	0.55	0.9861	129.87	0.017	0.9913
	308	6.86	0.54	0.9800	136.99	0.022	0.9912
	318	10.18	0.50	0.9783	140.85	0.039	0.9898

2.2 吸附热力学

吸附热力学主要是考察吸附自由能 ΔG , 吸附焓变 ΔH 与吸附熵变 ΔS , 热力学方程如下:

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为平衡浓度, mg/L; K_F, n 为 Freundlich 等温吸附常数; Q_0 为 Langmuir 等温吸附常数, mg/L; K_L 为 Langmuir 等温吸附常数, L/mg。

图3和图4为分别为天然硅藻土对Cd²⁺和Pb²⁺的 Freundlich 等温线拟合图, 图5和图6分别为天然硅藻土对Cd²⁺和Pb²⁺的 Langmuir 等温线拟合图, 拟合结果见表2。

由表2数据可得天然硅藻土对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附等温式都符合 Freundlich 和 Langmuir 方程 (均有 $R^2 > 0.97$), 且都更符合 Langmuir 方程 (均有 $R^2 > 0.98$)。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

式中: q_e 与 C_e 同上; K_d 为吸附分配系数; ΔG 为吸附自由能, kJ/mol; ΔH 为吸附焓变, kJ/mol; ΔS 为吸附熵变, J/(mol · K); R 为气体常数 (8.314 J/(mol · K)); T 为温度, K。

根据试验所得数据作图, 得图7和图8。由(3)式可分别求得不同温度和不同浓度下的 K_d , 再由 K_d 和(4)式求得 ΔG , 根据(5)式进行线性回归 (均有相关系数 $R^2 > 0.94$), 由斜率和截距可得到焓变 ΔH 和熵变 ΔS 。计算结果见表3。

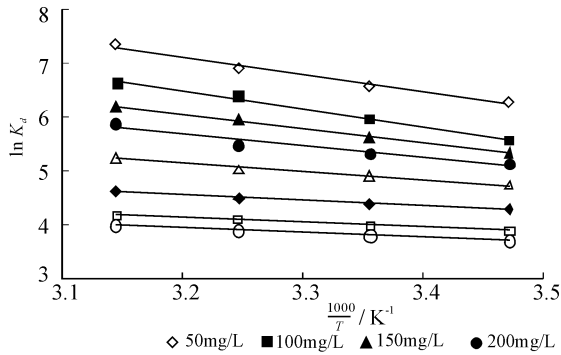


图 7 天然硅藻土吸附 Cd²⁺ 的热力学模型

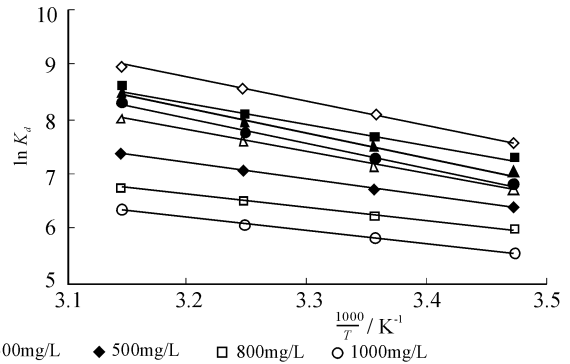


图 8 天然硅藻土吸附 Pb²⁺ 的热力学模型

由表 3 中的数据可知,天然硅藻土对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附自由能 ΔG 均小于 0,说明吸附过程是可以自发进行的,Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 倾向于从溶液中吸附到天然硅藻土的表面;吸附焓变 ΔH 均大于 0,说明吸附是一个吸热过程,升高温度有利于反应的进行,由图 1 与图 2 中的吸附量随温度的升高而增加可证明这一结论; ΔH 小于 40 kJ/mol 时,吸附属于物理吸附, ΔH 大于 40 kJ/mol 时,吸附属于化学吸附,可见天然硅藻土对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附都是以物理吸附为主;吸附熵变 ΔS 均大于 0,说明吸附是熵增过程。

表 3 天然硅藻土吸附 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的热力学参数
mg/L, kJ/mol, J/(mol · K)

重金属初始 种类 浓度	ΔH	ΔS	ΔG				
			288K	298K	308K	318K	
Cd ²⁺	50	26.45	143.82	-15.09	-16.28	-17.69	-19.44
	100	29.00	146.78	-13.20	-14.77	-16.37	-17.54
	150	22.06	120.84	-12.72	-13.94	-15.24	-16.31
	200	18.23	105.57	-12.28	-13.19	-14.03	-15.54
	300	12.72	83.31	-11.31	-12.07	-12.85	-13.84
	500	8.46	64.89	-10.24	-10.87	-11.48	-12.20
	800	7.15	57.19	-9.34	-9.85	-10.46	-11.04
	1000	7.68	57.26	-8.82	-9.37	-9.94	-10.55
Pb ²⁺	50	37.41	192.68	-18.11	-19.96	-21.90	-23.90
	100	31.54	169.79	-17.50	-19.04	-20.31	-22.78
	150	37.52	188.26	-16.82	-18.60	-19.96	-22.69
	200	38.47	189.82	-16.35	-18.05	-19.55	-22.21
	300	33.10	170.67	-16.08	-17.69	-19.52	-21.16
	500	25.31	140.93	-15.32	-16.64	-18.00	-19.57
	800	19.63	117.97	-14.36	-15.51	-16.71	-17.89
	1000	20.44	117.08	-13.33	-14.40	-15.53	-16.87

3 结 语

天然硅藻土价低,量丰,且对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附效果较好,可在实际处理废水时开发利用。但实际生产中的废水成分复杂多变,在利用天然硅藻土吸附废水中的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 时还有待进一步的研究。

由本文的结果,可得以下结论:

(1)天然硅藻土对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的平衡吸附量随温度的升高而增加,随平衡浓度的增大而增加。在相同条件下,天然硅藻土对 Pb²⁺ 的平衡吸附量大于对 Cd²⁺ 的平衡吸附量。

(2)天然硅藻土 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附等温式都符合 Freundlich 和 Langmuir 方程,且都更符合 Langmuir 方程。

(3)根据吸附等温式试验所得数据计算出的热力学参数表明吸附过程是自发、吸热的、以物理吸附为主的熵增过程。

参考文献:

- [1] Ulmanu M, Maranon E, Fernandez Y, et al. Removal of copper and cadmium ions form diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003, 142(1-4): 357-373.
- [2] Dantas T N, Neto A A, Moura M C, Removal of chromium form aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2219-2224.
- [3] Slijivic M, Smiciklas I, Pejanovic S, et al. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite form Serbia[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(1): 33-40.
- [4] AL - Dega Y S, Tutunju M F, Shawabkeh R A. The feasibility of using diatomite and Mn - diatomite for reneidation of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ from water[J]. Separation Science and Technology, 2000, 35(14): 2299-2310.
- [5] Hadjar H, Hamdi B, Ania C O. Adsorption of p - cresol on novel diatomite/ carbon composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 188(1-3): 304-310.
- [6] Tsai W T, Hsien K J, Lai C W. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in preparation of mesoporous adsorbents[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2004, 43(23): 7513-7520.