

硅胶键合醛基型吸附材料的制备及对重金属离子的吸附*

钱 翌 李少权

(青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要 以无机材料硅胶为基体,利用有机硅烷偶联剂 KH550、乙二醛和戊二醛为原料进行希夫碱反应,分别合成含有C=N的硅胶键合醛基型吸附材料(乙二醛修饰的为SG-1、戊二醛修饰的为SG-2),并采用红外光谱、热重、扫描电子显微镜和孔结构等分析手段对吸附材料进行了表征。结果表明:(1)从微观上看,硅胶表面较光滑;SG-1、SG-2表面的粗糙度、孔隙率都较硅胶明显增加,有利于吸附实验的进行。(2)拟二级动力学方程更适合描述SG-1、SG-2对重金属离子的吸附行为,吸附过程由化学吸附过程决定。SG-1、SG-2对4种重金属离子的吸附热力学过程适合用 Langmuir 等温吸附方程解释,其过程是单分子层吸附。(3)SG-1、SG-2对4种重金属离子的静态饱和吸附量均表现为 $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II}) > \text{Cr}(\text{VI})$ 。SG-1、SG-2对 $\text{Cu}(\text{II})$ 静态饱和吸附量分别达到 9.401、9.738 mg/g。(4)SG-1、SG-2对4种重金属离子解吸率与解吸液(5%(质量分数)硫脲+0.1 mol/L盐酸)体积并不呈现正相关,解吸率基本可达到90%,再生性能良好,当解吸液体积为6 mL时解吸率最大。

关键词 硅胶 醛基 吸附 重金属离子

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.02.004

Synthesis of silica gel modified with aldehyde group and its adsorption properties for heavy metal ions QIAN Yi, LI Shao-quan. (College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266042)

Abstract: Composite adsorbents (SG-1 or SG-2) with C=N had been prepared using glyoxal or glutaric dialdehyde, silane coupling agent KH550 and silica gel as raw materials. The structures were characterized by infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TG), scanning electron microscope (SEM) and porous structure analysis. The research results showed as follow: (1) microcosmically, the surface of silica gel was relatively smooth while the surface roughness and porosity of SG-1 and SG-2 were obviously increased, which was favorable to the adsorption experiment. (2) The adsorption behavior on heavy metal ions of SG-1 and SG-2 were more suitable described by pseudo-second-order kinetic equation. The adsorption process was determined by chemical adsorption process. The adsorption behavior on 4 heavy metal ions of SG-1 and SG-2 was reasonably explained by Langmuir adsorption isotherm equation. (3) The saturation adsorption capacities of SG-1 and SG-2 on 4 heavy metal ions both showed $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II}) > \text{Cr}(\text{VI})$. The saturation adsorption capacities on $\text{Cu}(\text{II})$ of SG-1 and SG-2 reached 9.401, 9.738 mg/g respectively. (4) The desorption ratio on 4 heavy metal ions of SG-1 and SG-2 was not positively correlated with the volume of desorption solution (5% (mass fraction) thiourea + 0.1 mol/L hydrochloric acid). The desorption ratio was able to basically reach 90%, indicating good regeneration performance of SG-1 and SG-2. The desorption ratio achieved a maximum value when the volume of desorption solution was 6 mL.

Keywords: silica gel; aldehyde group; adsorption; heavy metal ion

水污染严重地威胁着我国的水资源安全。在中国,每年有6万人死于水体重金属污染引起的疾病^[1],因此水体重金属污染已成为中国乃至世界上最严重的环境问题之一,因此如何有效地解决重金属对水体的污染已成为世界各国政府以及广大环保工作者研究的热点之一^[2]。硅胶作为一种高活性吸附材料,无毒无味,化学性质稳定,表面积大,

内部孔隙率高,像一个海绵体,由互相连通的小孔构成一个具有巨大表面积的毛细孔吸附系统,能吸附和保存吸附质^[3]。经过修饰后其表面生成的硅羟基对材料的吸附特性具有决定作用^[4]。一般,硅羟基有5种存在形式。除硅氧烷型和硅胶内部的硅羟基,其余3种都易结合重金属离子、极性化学物质。硅胶的物理性质决定了其对重金属离子具

第一作者:钱 翌,男,1962年生,硕士,教授,主要从事生态环境材料和固体废弃物资源化利用研究。

* 国家自然科学基金资助项目(No.51372129、No.51372138)

有很好的吸附能力。

本研究以无机硅胶为基体,利用有机硅烷偶联剂 KH550、乙二醛和戊二醛为原料进行希夫碱反应,分别合成含有C=N的硅胶键合醛基型吸附材料(SG-1、SG-2)并对其结构进行表征,研究了吸附剂对重金属离子的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

硅胶、有机硅烷偶联剂 KH550、乙二醛、戊二醛均为商业购买的试剂,其他试剂均为分析纯。重金属离子均为硝酸盐重金属离子。

1.2 主要仪器与设备

LSM-6700 型冷场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社);ASAP2020 型比表面和孔隙度物理吸附仪(美国麦克仪器公司);IRAffinity-1 型傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津公司);TAS-986 型原子吸收分光光度计;AUY120 型分析天平(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附材料的制备

(1) 硅胶的活化

将硅胶置于 1:1(摩尔比)盐酸溶液中,110℃回流 3 h,并搅拌。然后过滤,用 18%(质量分数)盐酸浸泡 6 h,再过滤,用蒸馏水洗涤至中性。将活化后的硅胶置于干燥箱中 110℃干燥 10 h。对硅胶预处理活化,目的是增加硅胶表面可用于化学键合的羟基数目^[3]。

(2) 硅烷化反应

取烘干的活化硅胶 10 g、甲苯 70~100 mL、有机硅烷偶联剂 KH550 10 g,加入到 250 mL 烧瓶中,于 110℃油浴中回流 6 h。反应结束后,依次用甲苯、乙醇、丙酮抽滤洗涤产物 4~5 次,除去溶剂和未反应的偶联剂,然后于 65℃真空干燥,得到带有一NH₂的活化硅胶(SG-K)。

(3) SG-1和SG-2的合成

向 250 mL 烧瓶中加入 20 mL 4%(质量分数)乙二醛溶液和 10.0 g SG-K,混合均匀,利用磷酸氢二钠/磷酸二氢钠缓冲液调节混合液的酸碱度。由于在酸性条件下 C=N 易断裂,故调至 pH=7.5。将烧瓶置于水浴锅中,45℃水浴搅拌改性 2 h。改性后将产物进行抽滤,并用 pH=7.5 的磷酸氢二钠/磷酸二氢钠缓冲液反复淋洗,置于干燥箱中 80

℃干燥 12 h,得到乙二醛修饰的 SG-1。

向 250 mL 烧瓶中加入 20 mL 5%(质量分数)戊二醛溶液和 10.0 g SG-K,混合均匀,将烧瓶置于水浴锅中,50℃水浴搅拌改性 6 h。改性后将产物进行抽滤,并用 pH=7.5 的磷酸氢二钠/磷酸二氢钠缓冲液反复淋洗,置于干燥箱中 80℃干燥 12 h,得到戊二醛修饰的 SG-2。

1.3.2 材料结构表征

采用红外光谱仪进行红外光谱测试,观察 SG-K、SG-1 和 SG-2 的红外谱图。KBr 压片,样品为 KBr 质量的 1%,用 KBr 粉末制备空白样。

对未经处理的硅胶、SG-K、SG-1 和 SG-2 进行热重测试,定量分析硅胶表面的化学改性效果,温度为 20~800℃,升温速率为 10℃/min,气氛为氮气。

利用扫描电子显微镜对未经处理的硅胶、SG-K、SG-1 和 SG-2 放大 30 000 倍进行表面微观形貌定性分析。

利用比表面和孔隙度物理吸附仪对未经处理的硅胶、SG-K、SG-1 和 SG-2 进行吸附及脱吸附曲线的测试,测定孔径和比表面积。

1.3.3 吸附性能的测定

准确称取一定量未经处理的硅胶、SG-K、SG-1 和 SG-2,分别加入一定体积的重金属标准使用液,室温下于恒温振荡器中振荡 20 h,静置 4 h 后,用原子吸收分光光度计测定吸附前后重金属离子的浓度变化,用式(1)计算吸附量(Q, mg/g)。

$$Q = (c_0 - c)V/m \quad (1)$$

式中: c_0 、 c 分别为吸附前、后重金属离子质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

1.3.4 再生性能的测定

准备 10 个锥形瓶,平分成 A、B 组,向 A、B 组各锥形瓶中分别加入 0.1 g 经烘干的 SG-1、SG-2,每组 5 个锥形瓶中分别加入 2、4、6、8、10 mL 解吸液(5%(质量分数)硫脲+0.1 mol/L 盐酸),室温下恒温振荡 30 min,立即过滤,取固体烘干,将解吸再生后的吸附剂重新进行静态吸附实验,测定吸附量,并依据式(2)计算再生率(R , %)。

$$R = Q_a/Q_b \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_a 、 Q_b 分别为再生前、后的吸附量, mg/g。

1.4 分析方法

重金属浓度按《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475—87)和《水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11912—89)测定。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图

从图1可以看到,SG-K红外谱图在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 左右吸收峰较弱,表明硅胶表面活性羟基数目减少;SG-1和SG-2在 $2\,861$ 、 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 左右出现亚甲基的伸缩振动吸收峰,表明 γ -氨丙基三乙氧基硅烷与硅胶键合成功^[6],但因为硅胶容易变潮,所以此峰会受到干扰,亚甲基的振动峰较难分辨。

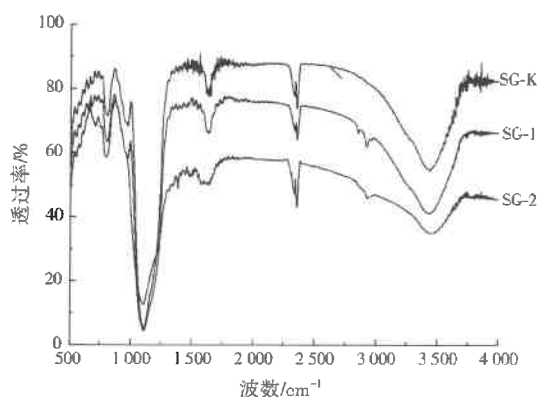


图1 SG-K、SG-1和SG-2的红外谱图
Fig.1 IR spectra for SG-K, SG-1 and SG-2

SG-K在 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处存在着H—O—H的弯曲振动吸收峰,未改性的硅胶表面存在硅羟基,但如果材料并未完全干燥,则此处吸收峰易受到水分影响。而SG-1和SG-2的红外谱图中,在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处出现强烈的C=N吸收峰,且附近没有杂峰影响,基线较平稳,说明硅烷化硅胶中的伯氨基已与醛基键合成功^[7],即SG-1和SG-2中均含有希夫碱配位基,且避免了其他副产物的影响。

2.2 热重曲线

硅胶、SG-K、SG-1和SG-2的热重曲线如图2所示。相较于硅胶热重曲线中3.75%的总失重率,SG-K、SG-1和SG-2总失重率分别达到了14.29%、17.35%、19.21%,因此推断SG-1和SG-2均能较好地吸附重金属离子。3种产物都是在失去表面水后,由功能基团断裂引起热失重。在 $0\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,3种产物热失重基本是由固体表面吸附的水分以及部分硅烷醇键缩水引起^[8];SG-1、SG-2质量在 $200\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 急剧下降是由硅胶与有机硅烷偶联剂KH550反应后形成的Si—O—Si键断裂造成的;在 $350\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,SG-1、SG-2质量下降原因是乙二醛或戊二醛与硅烷化硅胶键合后形成的C=N断裂。SG-1、SG-2的整个失重过程可分为热解阶段($0\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)和炭化阶段($>350\text{ }^{\circ}\text{C}$)。SG-1、SG-2的热重曲线在 600

$^{\circ}\text{C}$ 左右下降是由于在氮气氛围下随着温度升高,炭渣增多,而能随氮气流出的质量有限,从而导致材料未能彻底炭化^[9]。因此,SG-1和SG-2具有较高的热稳定性。

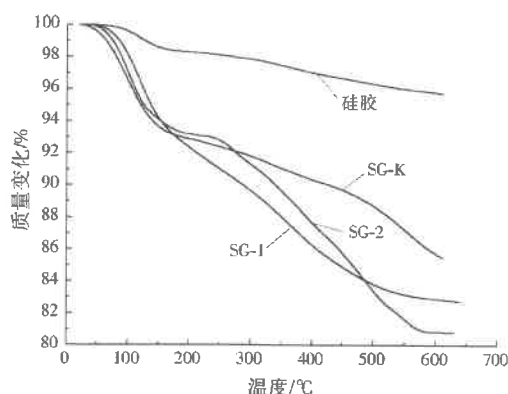


图2 硅胶、SG-K、SG-1和SG-2的热重曲线
Fig.2 Thermogravimetric curves for silica gel, SG-K, SG-1 and SG-2

2.3 孔结构

从表1可以看出,硅胶的比表面积为 $356.56\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.51\text{ cm}^3/\text{g}$,而经修饰后,SG-K、SG-1、SG-2的比表面积分别减为 221.37 、 244.37 、 $141.58\text{ m}^2/\text{g}$,孔容则降低至 0.46 、 0.49 、 $0.26\text{ cm}^3/\text{g}$ 。3种产物比表面积下降、孔容减小以及在等温线中的氮气吸附量降低。原因可能有两点^[10]:(1)在反应过程中温度高于室温,导致孔结构有所变化;(2)经过硅烷化反应以及迈克尔加成反应后,相应有机官能团与硅胶表面的硅羟基发生键合,引入功能基团,而功能基团的位阻效应导致氮气分子进入硅胶表面的孔道受阻。SG-2表面孔道受阻情况比SG-K更严重,同时印证了SG-K和SG-2的热重曲线分析结果,即SG-2中含有更高比例的C=N^[11]。SG-1较SG-K比表面积、孔容基本不变的原因可能是由于SG-1孔壁稳定,没有较大的孔坍塌。

表1 硅胶、SG-K、SG-1和SG-2孔结构表征参数
Table 1 Parameters of porous structure for silica gel, SG-K, SG-1 and SG-2

吸附材料	比表面积 $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 $/\text{nm}$
硅胶	356.56	0.51	3.73
SG-K	221.37	0.46	5.77
SG-1	244.37	0.49	6.57
SG-2	141.58	0.26	5.82

2.4 扫描电子显微镜图

由图3可知,硅胶表面较光滑;SG-K、SG-1、SG-2表面的粗糙度、孔隙率都明显增加,有效提供了

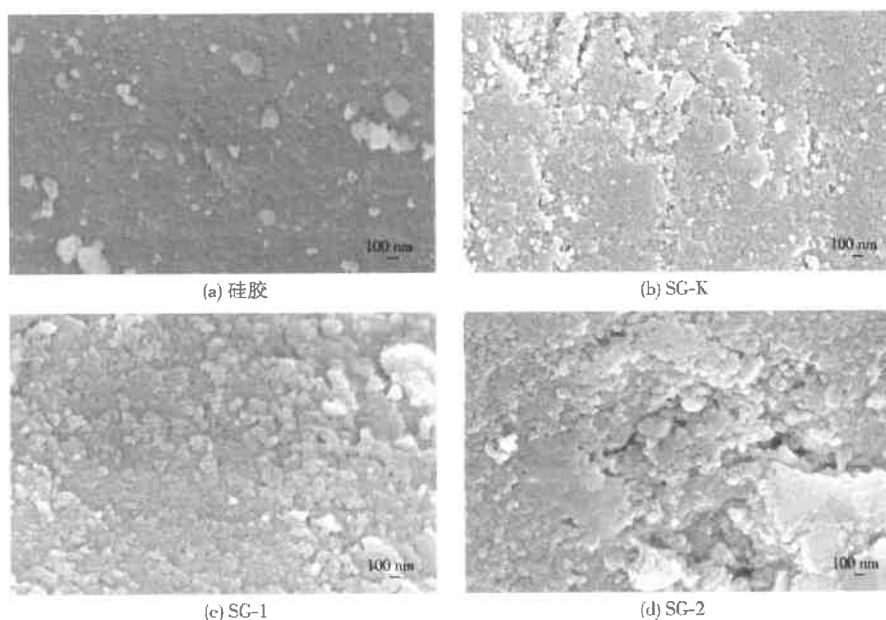


图3 硅胶、SG-K、SG-1和SG-2的扫描电子显微镜图

Fig.3 SEM images of silica gel, SG-K, SG-1 and SG-2

大量的可吸附位点,有利于吸附实验的进行,同时3种产物没有观察到结块现象。

2.5 静态吸附

在25℃、溶液pH=5.0的条件下进行20h静态吸附实验,结果见表2。SG-1对Cr(VI)、Pb(II)、Ni(II)、Cu(II)的静态饱和吸附量分别为8.968、9.115、9.325、9.401 mg/g, SG-2则分别为9.387、9.676、9.735、9.738 mg/g,可见对Cu(II)具有更高的吸附性。SG-1、SG-2对4种重金属离子的静态饱和吸附量均表现为Cu(II)>Ni(II)>Pb(II)>Cr(VI),且均明显高于硅胶和SG-K的静态饱和吸附量。这是因为SG-1、SG-2通过伯氨基和醛基的迈克尔加成反应得到含有C=N的吸附剂^[12],氮原子含有一对孤对电子,重金属离子能与这对孤对电子形成配位键,形成稳定结构。SG-2显示了更好的吸附性能是因为相较于SG-1的合成原料乙二醛而言,SG-2的合成原料戊二醛链长更长,而吸附量的多少受功能基团分子结构链长长度影响^[13]。配合物的形成体是具有空价轨道的阳离子或原子,大多为过渡金属原子,如Cr(VI)、Pb(II)、Ni(II)、Cu(II),配合物的形成体提供孤对电子与氮原子配位达到稳定电子结构。一方面Pb(II)、Ni(II)、Cu(II)易形成4配位化合物,Cr(VI)易形成6配位化合物;另一方面,对应材料中功能基团对不同重金属离子的配位能力不尽相同。这就决定了不同重金属的吸附性能有所差异^[14]。

表2 不同吸附材料对Cr(VI)、Pb(II)、Ni(II)、Cu(II)的静态饱和吸附量

Table 2 The saturation adsorption capacities of all adsorbents for Cr(VI), Pb(II), Ni(II), Cu(II)

吸附材料	静态饱和吸附量/(mg·g ⁻¹)			
	Cr(VI)	Pb(II)	Ni(II)	Cu(II)
硅胶	0.002	0.005	0.003	0.007
SG-K	7.657	7.966	8.032	8.095
SG-1	8.968	9.115	9.325	9.401
SG-2	9.387	9.676	9.735	9.738

2.6 吸附动力学

拟一级动力学方程假设吸附过程由扩散决定,表达见式(3)。根据SG-1、SG-2吸附4种重金属离子的实验数据,以 $\ln(1 - \frac{Q_t}{Q_e}) - t$ 作图,得到拟一级动力学方程拟合参数见表3。

$$-\ln(1 - \frac{Q_t}{Q_e}) = k_1 t + A \quad (3)$$

式中: t 为吸附时间,h; Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; Q_e 为平衡时的吸附量,mg/g; k_1 为拟一级动力学方程的速率常数,h⁻¹;A为常数项。

拟二级动力学方程假设吸附量与吸附剂的吸附点位数目呈正相关,由化学吸附控制吸附速率,表达式见式(4)。根据SG-1、SG-2吸附4种重金属离子的实验数据,以 $t/Q_t - t$ 作图,得到拟二级动力学方程拟合参数见表4。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

式中: k_2 为拟二级动力学方程的速率常数,

表3 SG-1、SG-2的拟一级动力学方程拟合参数

Table 3 Pseudo-first-order kinetic equation parameters of SG-1 and SG-2 for heavy metal ions

吸附材料	重金属离子	拟一级动力学方程	k_1/h^{-1}	R^2
SG-1	Cr(VI)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.523t+0.041$	0.523	0.977
	Ni(II)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.505t-0.053$	0.505	0.974
	Cu(II)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.441t+0.093$	0.441	0.986
	Pb(II)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.719t-0.442$	0.719	0.980
SG-2	Cr(VI)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.708t-0.450$	0.708	0.965
	Ni(II)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.625t-0.258$	0.625	0.983
	Cu(II)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.456t+0.097$	0.456	0.987
	Pb(II)	$-\ln(1-Q_t/Q_e)=0.691t-0.394$	0.691	0.969

表4 SG-1、SG-2的拟二级动力学方程拟合参数

Table 4 Pseudo-second-order kinetic equation parameters of SG-1 and SG-2 for heavy metal ions

吸附材料	重金属离子	拟二级动力学方程	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
SG-1	Cr(VI)	$t/Q_t=0.099t+0.170$	0.057 65	0.997
	Ni(II)	$t/Q_t=0.087t+0.226$	0.033 49	0.988
	Cu(II)	$t/Q_t=0.090t+0.184$	0.044 02	0.995
	Pb(II)	$t/Q_t=0.089t+0.273$	0.029 01	0.987
SG-2	Cr(VI)	$t/Q_t=0.086t+0.257$	0.028 78	0.976
	Ni(II)	$t/Q_t=0.089t+0.215$	0.036 84	0.991
	Cu(II)	$t/Q_t=0.091t+0.177$	0.046 79	0.995
	Pb(II)	$t/Q_t=0.099t+0.218$	0.044 96	0.990

$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。

由表3和表4可见, k_1 均小于0.8, 拟一级动力学方程相关系数均小于拟二级动力学方程, 说明SG-1、SG-2对重金属离子的吸附过程并非由扩散这一步骤决定。拟二级动力学方程相关系数基本大于0.98, 比拟一级动力学方程更适合描述SG-1、SG-2对重金属离子的吸附行为, 即该吸附过程由化学吸附过程决定, 化学吸附过程为限速步骤^[15], 吸附剂与重金属离子之间通过共享或交换电子来结合。

2.7 吸附热力学

Langmuir等温吸附方程是应用最广泛的等温吸附方程之一, 方程详见式(5)。根据SG-1、SG-2吸附4种重金属离子的实验数据, 以 $1/Q_e$ 、 $1/c_e$ 为变量作图, Langmuir等温吸附方程拟合参数见表5。Langmuir等温吸附方程相关系数均大于0.95, 说明SG-1、SG-2对4种重金属离子的吸附过程适合用Langmuir等温吸附方程解释, 其过程是单分子层吸附^[16]。

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_f} + \frac{1}{bQ_f c_e} \quad (5)$$

式中: c_e 为平衡质量浓度, mg/L ; Q_f 为最大吸附量, mg/g ; b 为吸附系数, L/mg , 其值由吸附剂、吸附质的特征及温度决定, 值越大则表示吸附能力越强。

2.8 再生性能

通过单因素法研究不同体积的解吸液对SG-1、SG-2的再生性能的影响。硫脲能与重金属离子形

表5 Langmuir等温吸附方程拟合参数

Table 5 Parameters for Langmuir adsorption isotherm equation

吸附材料	重金属离子	温度/ $^{\circ}\text{C}$	方程	R^2
SG-1	Cr(VI)	25	$1/Q_e=1.399/c_e+0.034$	0.992
		35	$1/Q_e=0.995/c_e+0.020$	0.998
		45	$1/Q_e=0.764/c_e+0.030$	0.992
	Ni(II)	25	$1/Q_e=1.149/c_e+0.095$	0.967
		35	$1/Q_e=0.987/c_e+0.072$	0.978
		45	$1/Q_e=0.699/c_e+0.073$	0.974
	Cu(II)	25	$1/Q_e=2.044/c_e+0.024$	0.998
		35	$1/Q_e=1.513/c_e+0.028$	0.998
		45	$1/Q_e=1.007/c_e+0.020$	0.998
	Pb(II)	25	$1/Q_e=2.077/c_e+0.018$	0.996
		35	$1/Q_e=1.571/c_e+0.044$	0.994
		45	$1/Q_e=1.019/c_e+0.037$	0.988
SG-2	Cr(VI)	25	$1/Q_e=1.085/c_e+0.015$	0.996
		35	$1/Q_e=0.929/c_e+0.09$	0.984
		45	$1/Q_e=0.694/c_e+0.055$	0.990
	Ni(II)	25	$1/Q_e=1.217/c_e+0.077$	0.970
		35	$1/Q_e=0.828/c_e+0.098$	0.953
		45	$1/Q_e=0.708/c_e+0.041$	0.973
	Cu(II)	25	$1/Q_e=1.571/c_e+0.028$	0.975
		35	$1/Q_e=1.278/c_e+0.029$	0.971
		45	$1/Q_e=1.004/c_e+0.028$	0.991
	Pb(II)	25	$1/Q_e=2.008/c_e+0.026$	0.998
		35	$1/Q_e=1.748/c_e+0.028$	0.994
		45	$1/Q_e=0.965/c_e+0.030$	0.988

成配合物将重金属离子与吸附剂分离, 比一般解吸液在实现吸附剂再生方面更具优势^[17]。

表 6 解吸液体积对解吸率的影响
Table 6 Influence of volume of desorption solution on desorption efficiency

吸附材料	解吸液体积/mL	解吸率/%			
		Cr(VI)	Pb(II)	Ni(II)	Cu(II)
SG-1	2	88.98	87.32	84.76	89.57
	4	89.27	89.99	87.07	92.16
	6	90.71	90.04	89.29	95.48
	8	88.48	86.54	85.05	88.43
	10	86.81	81.75	82.80	85.56
SG-2	2	87.90	85.14	85.75	91.03
	4	88.66	88.35	87.79	93.41
	6	91.87	92.17	91.36	96.42
	8	89.58	87.88	86.04	89.09
	10	86.01	85.85	82.68	86.68

如表 6 所示,SG-1、SG-2 对 4 种重金属离子解吸率与解吸液体积并不呈现正相关,解吸率基本可达到 90%,再生性能良好,当解吸液体积为 6 mL 时解吸率最大。这是由于 SG-1、SG-2 表面带有正、负电荷,当 pH 较低时,溶液中 H^+ 浓度较高, H^+ 易中和材料表面的负电荷,造成重金属离子吸附困难。与此同时,硫脲能与重金属离子形成稳定配合物,如硫脲能与 $Cu(II)$ 形成 $\{Cu[CS(NH_2)_2]_4\}Cl$,从而使吸附质与吸附剂分离^[18]。

3 结 论

(1) 从微观上看,硅胶表面较光滑;SG-K、SG-1、SG-2 表面的粗糙度、孔隙率都较硅胶明显增加,有利于吸附实验的进行。

(2) 拟二级动力学方程更适合描述 SG-1、SG-2 对重金属离子的吸附行为,吸附过程由化学吸附过程决定。SG-1、SG-2 对 4 种重金属离子的吸附过程适合用 Langmuir 等温吸附方程解释,其过程是单分子层吸附。

(3) SG-1、SG-2 对 4 种重金属离子的静态饱和吸附量均表现为 $Cu(II) > Ni(II) > Pb(II) > Cr(VI)$ 。SG-1、SG-2 对 $Cu(II)$ 静态饱和吸附量分别达到 9.401、9.738 mg/g,对 $Cu(II)$ 具有更高的吸附性能。

(4) SG-1、SG-2 对 4 种重金属离子的解吸率与解吸液体积并不呈现正相关,解吸率基本可达到 90%,再生性能良好,当解吸液体积为 6 mL 时解吸率最大。

参考文献:

- [1] WANG Qihua, TAO Tao, XIN Kunlun. Experimental study using the dilution incubation method to assess water biostability[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(10): 1994-2000.
- [2] 吴舜泽,徐敏,马乐宽,等.重点流域“十三五”规划落实“水十

- 条”的思路与重点[J].环境保护,2015,43(18):14-17.
- [3] 赵良.键合硅胶的合成及选择性脱除重要提取液中重金属的技术适应性研究[D].北京:中国中医科学院,2011.
- [4] 王晓,杨启鹏,徐龙泉,等.硅烷偶联剂 KH-570 表面修饰羟基磷灰石的结构与吸附性能研究[J].材料导报,2012,26(6):117-120.
- [5] TIAN Yuan, YIN Ping, QU Rongjun, et al. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified triethylenetetraminomethylenephosphonic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 573-579.
- [6] ŠTANDEKER S, VERONOVSKI A, NOVAK Z, et al. Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for $Cu(II)$ and $Hg(II)$ removal from aqueous solutions[J]. Desalination, 2011, 269(1/2/3): 223-230.
- [7] 王明华.硅胶负载酰胺——胺醇型树脂的合成及性能研究[D].烟台:鲁东大学,2008.
- [8] NIU Yuzhong, QU Rongjun, CHEN Hou, et al. Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of $Hg(II)$ from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 267-278.
- [9] WANG Qiang, GAO Wei, LIU Yang, et al. Simultaneous adsorption of $Cu(II)$ and SO_4^{2-} ions by a novel silica gel functionalized with a ditopic zwitterionic Schiff base ligand[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250: 55-65.
- [10] HERRERA M U, ICHII T, MURASE K, et al. Photochemical grafting of methyl groups on a Si(111) surface using a Grignard reagent[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 411(6): 145-151.
- [11] RAMÍREZ A, SIERRA L, LEBEAU B, et al. Formation of Si-H groups during the functionalization of mesoporous silica with Grignard reagents[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 98(1/2/3): 115-122.
- [12] PEDROSA J, GAMELAS J A F, LOURENÇO A F, et al. Surface properties of calcium carbonate modified with silica by sol-gel method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 497: 1-7.
- [13] 马彩霞,纪春暖,王春华,等.二硫代氨基甲酸酯型螯合树脂的合成及其对 Ag^+ 的吸附性能研究[J].离子交换与吸附, 2013, 29(2): 140-147.
- [14] 向万宏,刘峰.螯合树脂的合成及应用研究新进展[J].化工技术与开发,2003,32(2):16-20.
- [15] 王海鸿,刘应书,李子宜,等.活性炭脱除 SO_2 吸附动力学模型及数值模拟[J].煤炭学报,2015,40(1):203-211.
- [16] 唐清华,纪春暖,曲荣君,等. Cu^{2+} 负载疏水多孔型羟胺改性聚丙烯腈对 $As(V)$ 的吸附性能[J].离子交换与吸附, 2015, 31(5): 438-445.
- [17] 王增娣,殷平,曲荣君,等.氨基膦酸改性硅胶在乙醇体系中对汞的吸附性能研究[J].青岛科技大学学报(自然科学版), 2011, 32(6): 588-595.
- [18] 刘盛.纤维素/壳聚糖基重金属吸附材料的制备及吸附性能的研究[D].南宁:广西大学,2015.

编辑:黄 苇 (收稿日期:2016-04-21)