

乙二胺硅胶复合材料对 Zn^{2+} 的吸附特性

范忠雷* 王玲慧 慎金鸽

(郑州大学化工与能源学院 郑州 450001)

摘 要 以 γ -氯丙基三氯硅烷为偶联剂,将乙二胺偶联接枝在硅胶表面,合成对锌离子具有吸附作用的乙二胺硅胶复合材料(EDA/SiO₂),考察了 Zn^{2+} 溶液 pH 值、初始浓度、吸附温度和吸附时间等因素对复合材料吸附性能的影响。结果表明,在研究的溶液浓度及温度范围内, Zn^{2+} 溶液 pH 值对 EDA/SiO₂ 的吸附量影响显著,吸附的最佳 pH 值范围在 3.0 ~ 5.5; Zn^{2+} 的吸附平衡数据符合 Langmuir 吸附模型,热力学数据显示,EDA/SiO₂ 对 Zn^{2+} 的吸附行为为一吸热且自发进行的过程,升高温度有利于吸附,并对此吸附行为作了解释;吸附动力学数据可用拟二级吸附动力学方程描述,得到的吸附速率常数与溶液初始浓度有关。

关键词 EDA/SiO₂, 吸附, Zn^{2+}

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)11-1260-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.00066

在镀锌过程中常产生大量的含锌废水,目前含锌废水的处理主要有化学沉淀、电解法、膜分离、溶剂萃取等方法,但这些方法有些操作费用较高、后处理复杂,有些方法会产生二次污染或难以处理的低浓度重金属废水^[1-2]。多胺型有机无机复合材料由于在无机载体(如硅胶)表面负载大量的氨基,可与重金属离子螯合而显示出优良的吸附性能和机械稳定性,正被广泛应用于重金属离子的分离、富集及环境保护等方面^[3-7]。如 Rosenberg^[4-5] 和安富强等^[6] 将聚乙烯亚胺接枝到硅胶表面合成的螯合材料对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子表现出优良的吸附性能。范忠雷等^[7] 合成的聚烯丙基胺硅胶材料对铜和铅离子具有较大的吸附容量和较长的使用寿命。但是这些聚胺电解质价格昂贵,造成合成的聚胺硅胶功能材料价格高,在一定程度上限制了这些材料的工业应用。为了开发新型廉价的吸附材料,本工作以氯丙基三氯硅烷为偶联剂,将价廉的乙二胺偶联接枝到硅胶表面,合成一类对重金属离子具有螯合特性和优良机械性能的乙二胺硅胶复合材料(EDA/SiO₂),探讨了该复合材料对废水中 Zn^{2+} 金属离子的吸附条件和吸附性能。

1 实验部分

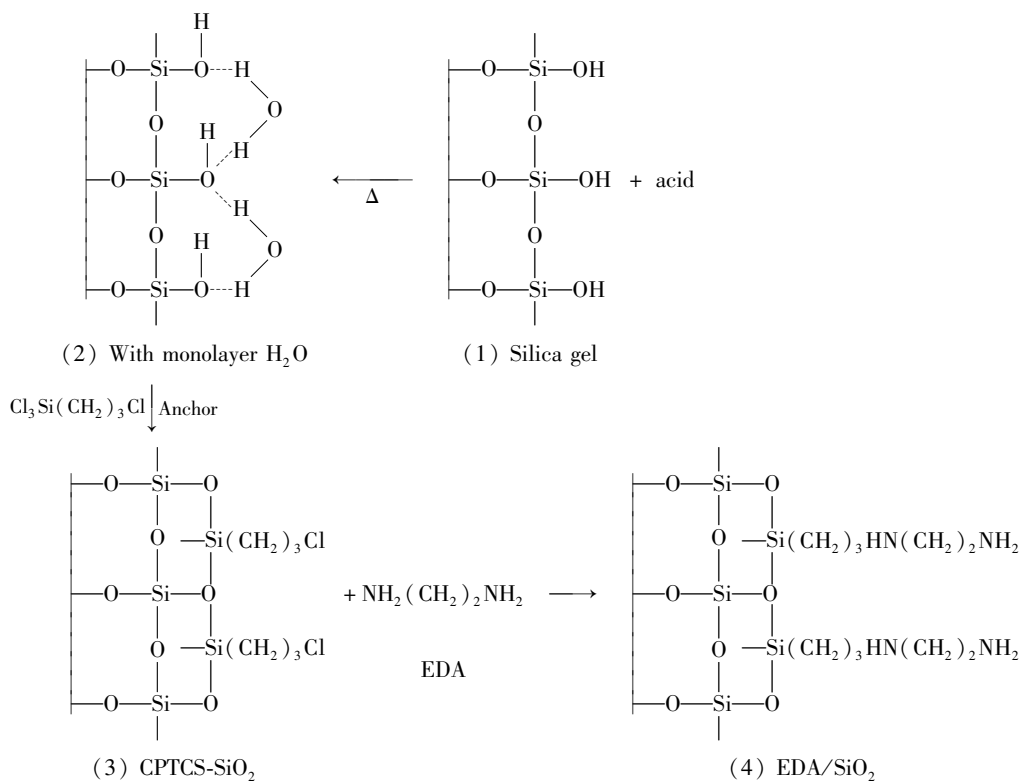
1.1 试剂和仪器

硅胶(粒径 0.25 ~ 0.35 mm,青岛美晶化工有限公司);氯丙基三氯硅烷(CPTCS,曲阜市华莱化工新材料有限公司);乙二胺(分析纯,天津华东试剂厂);硝酸锌、甲醇等试剂均为分析纯。

UV-2102PC 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司);PHS-3C 型酸度计(上海大分分析仪器厂)。

1.2 EDA/SiO₂ 的制备

用 1 mol/L 的硝酸对硅胶进行活化处理,洗涤干燥后在室温下和氯丙基三氯硅烷反应 16 h,生成 CPTCS-SiO₂,洗涤并烘干。然后将 15 g CPTCS-SiO₂ 置于一定浓度的甲醇和乙二胺混合液中,333 K 反应 16 h 合成复合材料 EDA/SiO₂。制备 EDA/SiO₂ 的反应过程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route toward EDA/SiO₂ materials

按照文献[7]方法,将 1.0 g 样品和 50 mL 0.1 mol/L 的盐酸标准溶液置于锥形瓶中,摇匀,在冷却条件下于 323 K 水浴中浸泡一定时间,取出冷却,用 0.05 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定上清液,通过测量与—NH₂反应的 HCl 的量来确定胺基含量。测定复合材料的胺基含量为 1.35 mmol/g。

1.3 复合材料吸附特性的测定

称取一定量 EDA/SiO₂ 材料,加入 25 mL 待吸附 Zn²⁺ 溶液,摇动并置于恒温水浴中于一定温度(298 ~ 343 K)下进行吸附,吸附结束后分离吸附液,用紫外可见分光光度计测定吸附液中金属离子的浓度。用下式计算复合材料吸附 Zn²⁺ 的吸附量。

$$Q = \frac{V(c_0 - c_t)}{m}$$

式中, Q 为 EDA/SiO₂ 材料的吸附量 (mmol/g), V 为 Zn²⁺ 溶液体积 (L), c_0 为溶液中 Zn²⁺ 的初始浓度 (mol/L), c_t 为 t 时间吸附液中 Zn²⁺ 的浓度 (mol/L), m 为 EDA/SiO₂ 材料的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 EDA/SiO₂ 吸附容量的影响

在 EDA/SiO₂ 材料用量 0.25 g、吸附温度 298 K、Zn²⁺ 溶液浓度 0.005 mol/L、体积 25 mL 时,复合材料对 Zn²⁺ 的吸附量随 pH 值的变化见图 1。从图 1 可以看出,pH < 2.0 时,EDA/SiO₂ 材料吸附量为零;pH > 2.0 时吸附量开始迅速增加;当 pH ≥ 3 时,复合材料的吸附量达到最大值并基本保持不变,分析认为 EDA/SiO₂ 材料对溶液中 H⁺ 和 Zn²⁺ 是一对相互竞争的吸附,当溶液 pH 值较低时,H⁺ 浓度较高,先与材料中—NH₂形成—NH₃⁺,使 Zn²⁺ 丧失与—NH₂配合的机会;当溶液 pH 值升高时,H⁺ 浓度降低,这时 Zn²⁺ 在吸附过程中占优势,从而使吸附量增加。当溶液 pH > 6 时,Zn²⁺ 易水解沉淀而影响吸附操作,因此,Zn²⁺ 被吸附的最佳 pH 值范围在 3 ~ 5.5。其它实验中,溶液 pH 值控制在 4.0。

2.2 吸附等温线

EDA/SiO₂ 材料用量 0.25 g、Zn²⁺ 溶液体积 25 mL、pH = 4.0 条件下,复合材料在不同温度下的吸附

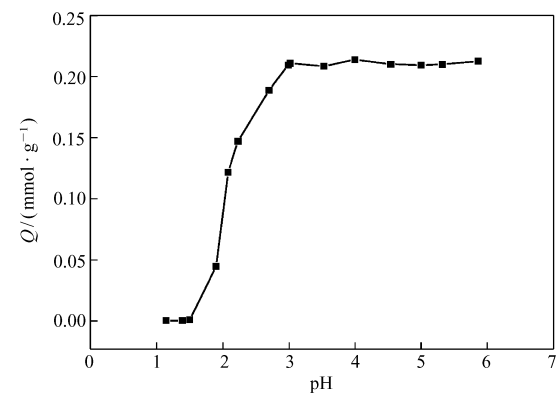


图 1 pH 值对 EDA/SiO₂ 吸附量的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption capacity of Zn²⁺ on EDA/SiO₂

$T=298\text{ K}$, $m=0.25\text{ g}$, time = 24 h,
 $V=25\text{ mL}$, $c_0=0.005\text{ mol/L}$

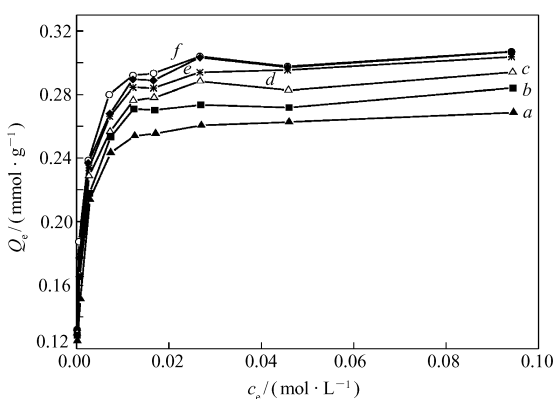


图 2 EDA/SiO₂ 材料对 Zn²⁺ 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Zn²⁺ on EDA/SiO₂

$\text{pH}=4.0$, $m=0.25\text{ g}$, time = 24 h, $V=25\text{ mL}$
 T/K : a. 298; b. 303; c. 313; d. 323; e. 333; f. 343

等温线如图 2 所示。从图 2 和等温吸附实验可知,在同一温度下,随着锌溶液初始浓度的增加,Zn²⁺ 平衡浓度相应的增加,而 EDA/SiO₂ 的平衡吸附量先增加后逐渐趋于恒定值。在同一浓度下,随着吸附温度的升高,复合材料的吸附量增加,表明吸附过程是一吸热过程。从图 2 也可看出,EDA/SiO₂ 对 Zn²⁺ 的吸附等温线符合 I 型等温线,因此可用 Langmuir 吸附等温式进行拟合。Langmuir 吸附等温式^[8]为:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{c_e}{Q_m}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量 (mmol/g), c_e 为吸附质平衡浓度 (mol/L), Q_m 为单分子层吸附的饱和吸附容量 (mmol/g), K_L 为 Langmuir 吸附系数 (L/mol)。按照 Langmuir 吸附等温式,将 EDA/SiO₂ 对 Zn²⁺ 的吸附等温线数据进行处理,以不同温度下 c_e/Q_e 对 c_e 作图拟合得到系列直线,根据直线方程的斜率 (Q_m^{-1}) 和截距 ($K_L^{-1} \cdot Q_m^{-1}$) 可计算出不同温度下的 Q_m 和 K_L ,计算结果见表 1。计算结果显示 Lnagmuir 方程的吸附系数 K_L 和饱和吸附容量 Q_m 随着吸附温度的升高而增大,表明 K_L 和 Q_m 是温度的函数。同时计算结果也表明 EDA/SiO₂ 对 Zn²⁺ 的吸附符合 Langmuir 模型,为单分子层吸附。

表 1 不同温度下 EDA/SiO₂ 吸附 Zn²⁺ 的 Langmuir 参数和热力学参数

Langmuir equation and parameters					Thermodynamic parameters			
T/K	Fitting equation	$Q_m/$ (mmol·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mol ⁻¹)	R^2	$\Delta H^0/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta G^0/$ (kJ·mol ⁻¹)	$T\Delta S^0/$ (kJ·mol ⁻¹)
298	$Y=3.707X+0.0028$	0.270	96.353	0.9999	5.643	57.058	-11.360	17.003
303	$Y=3.516X+0.0028$	0.284	101.579	0.9996			-11.646	17.289
313	$Y=3.393X+0.0027$	0.295	109.170	0.9997			-12.216	17.859
323	$Y=3.281X+0.0027$	0.305	112.880	0.9998			-12.787	18.430
333	$Y=3.248X+0.0024$	0.308	128.296	0.9998			-13.358	19.001
343	$Y=3.250X+0.0023$	0.308	133.792	0.9998			-13.928	19.571

2.3 吸附热力学

由表 1 可见,吸附温度在 298 ~ 343 K 时,EDA/SiO₂ 对 Zn²⁺ 的吸附符合 Langmuir 模型;随着温度的升高,模型参数饱和吸附容量 Q_m 和吸附系数 K_L 均逐渐上升,其中 K_L 随温度 $T(\text{K})$ 的变化可由 van't Hoff 等式^[8-9] 给出:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

式中, ΔH^0 (kJ/mol) 和 ΔS^0 (J/(mol·K)) 分别为标准状态下吸附过程的焓变和熵变,处理数据时认为在

实验温度变化范围内吸附过程的焓变和熵变不变; T 为绝对温度(K); $R(8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$ 为理想气体常数。 $\ln K_L$ 随 $1/T$ 变化曲线见图 3。由图 3 可见, $\ln K_L$ 随 $1/T$ 的变化呈线性关系,其线性拟合方程为 $\ln K_L=6.864-678.686/T,R=0.988$ 。由方程的斜率($-\Delta H^0/R=-678.686$)和截距($\Delta S^0/R=6.864$)可得到吸附过程的焓变和熵变,计算结果列于表 1。 ΔH^0 为正,表明吸附为吸热过程,温度升高有利于吸附。

吸附过程的吉布斯自由能 ΔG^0 由下述公式计算:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

不同温度下 ΔG^0 和 $T\Delta S^0$ 值也列在表 1 中, ΔG^0 为负,表明吸附过程可自发进行。随温度升高, ΔG^0 略有降低,表明吸附温度升高有利于吸附的自发进行。在吸附温度 298 ~ 343 K 范围内, $|\Delta H^0| < |T\Delta S^0|$,表明吸附由熵变控制,而不是由焓变控制。

2.4 吸附动力学

在吸附动力学实验时,为排除吸附剂浓度效应等因素对吸附的影响,实验固定复合材料在 Zn^{2+} 溶液中的浓度为 10 g/L,溶液 $\text{pH}=4.0$,吸附温度 298 K,研究了 3 个初始浓度时 EDA/ SiO_2 对 Zn^{2+} 的吸附,测定的动力学曲线如图 4 所示。

根据文献^[10-11]提出的拟二级动力学方程为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

式中, t 为吸附时间(min), Q_t 和 Q_e 分别为相应锌离子浓度下,功能材料在时间 t 时的吸附量和平衡吸附容量(mmol/g); k_2 为拟二级吸附速率常数($\text{g}/(\text{mmol}\cdot\text{min})$)。用此方程来拟合不同 Zn^{2+} 初始浓度下 EDA/ SiO_2 对 Zn^{2+} 的吸附动力学数据,可得到不同浓度下的线性拟合方程,根据拟合直线的斜率和截距可求得吸附动力学参数,计算结果见表 2。

从表 2 可以看出,吸附动力学数据可以用拟二级吸附动力学方程描述,但是分析速率常数 k_2 时发现,吸附温度一定时 k_2 与溶液的初始浓度有关。文献^[12]曾报道用吸附动力学方程拟合得到的吸附动力学常数的大小并不直接反映吸附速度的大小,因为该常数不仅是温度的函数,也是初始浓度的函数,实验结果也验证了这一现象。此外,吸附温度一定时提高溶液初始浓度,材料的平衡吸附容量 Q_e 随之增加,这些均与实验值 $Q_{e,\text{exp}}$ 变化情况一致。

表 2 不同初始浓度时 EDA/ SiO_2 对 Zn^{2+} 吸附的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for Zn^{2+} adsorption by EDA/ SiO_2 at different concentrations

$c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Equation *	R^2	$Q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
0.005	$Y=4.651X+345.56$	0.9924	0.213	0.215	0.0001
0.010	$Y=4.045X+137.90$	0.9996	0.244	0.247	0.0004
0.020	$Y=3.909X+55.10$	0.9999	0.253	0.256	0.0012

* Psuedo second-order kinetics equation.

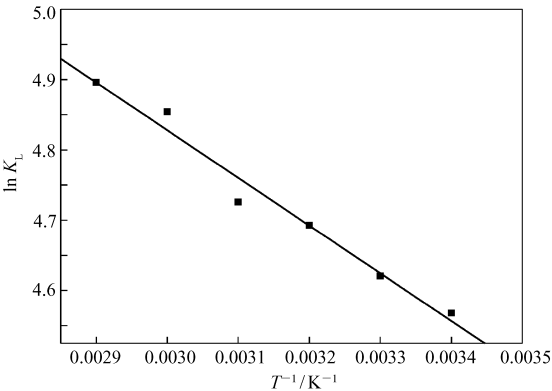


图 3 $\ln K_L$ 随 T^{-1} 变化曲线

Fig. 3 Plot of $\ln K_L$ against T^{-1}

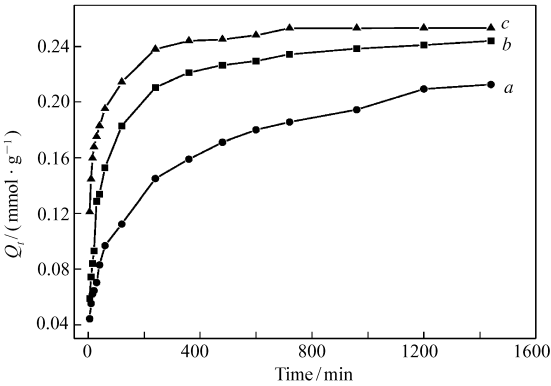


图 4 不同初始浓度下 EDA/ SiO_2 对 Zn^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curves for adsorption of Zn^{2+} on EDA/ SiO_2 at different concentrations
 $m=0.25\text{ g}$, $T=298\text{ K}$, $\text{pH}=4.0$, $V=25\text{ mL}$
 $c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$; a. 0.005; b. 0.010; c. 0.020

参 考 文 献

- 1 ZHU Zai-Sheng(朱再盛), LUO San-Lai(罗三来), ZHONG Na(钟娜), CHEN Bing-Ren(陈炳稔). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2008, **25**(5):617
- 2 WANG Tao(王韬), LI Xin-Gang(李鑫钢), DU Qi-Yun(杜启云). *Environ Prot Chem Ind*(化工环保)[J], 2008, **28**(4):323
- 3 Sales J A A, Airolidi C. *Thermochim Acta*[J], 2005, **427**(1/2):77
- 4 Beatty S T, Fischer R J, Rosenberg E, Pang D. *Sep Sci Technol*[J], 1999, **34**(14):2723
- 5 Hughes M A, Nielsen D, Rosenberg E, Gobetto R, Viale A, Burton S D, Ferel J. *Ind Eng Chem Res*[J], 2006, **45**:6538
- 6 AN Fu-Qiang(安富强), GAO Bao-Jiao(高保娇), LIU Qing(刘青). *Chemistry*(化学通报)[J], 2006, **69**(3):201
- 7 FAN Zhong-Lei(范忠雷), LI Dian-Qing(李殿卿), Rosenberg E. *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2003, **20**(9):867
- 8 ZHONG Li-Min(周利民), LIU Zhi-Rong(刘峙嵘), HUANG Qun-Wu(黄群武). *J Petrochem Univ*(石油化工高等学校学报)[J], 2008, **21**(4):6
- 9 Donia A M, Atia A A, El-Boraey H A, Mabrouk D H. *Sep Purif Technol*[J], 2006, **48**(3):281
- 10 Ho Y S, McKay G. *Process Biochem*[J], 1999, **34**(5):451
- 11 Ho Y S, McKay G. *Water Res*[J], 2000, **34**(3):735
- 12 Saeid Azizian. *J Colloid Interf Sci*[J], 2004, **276**(1):47

The Adsorption of Zn^{2+} Cations on Ethylenediamine-grafted Silica Gel

FAN Zhong-Lei*, WANG Ling-Hui, SHEN Jin-Ge

(College of Chemical and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Ethylenediamine-grafted silica gel materials(EDA/ SiO_2) for the adsorption of Zn^{2+} were prepared with the use of γ -chloropropyltrichlorosilane as coupling reagent and ethylenediamine as a surface-modifying reagent. The adsorption behavior of EDA/ SiO_2 for Zn^{2+} and the effects of pH in Zn^{2+} solution, initial concentration, adsorption temperature and time were studied. The experimental results show that the pH value of Zn^{2+} solution affected the adsorption capacity of EDA/ SiO_2 significantly, and the suitable pH range was pH 3.0 ~ 5.5 for the adsorption of Zn^{2+} . The adsorption equilibrium data for Zn^{2+} could be fitted according to the Langmuir model. The results of the thermodynamic parameters of the adsorption of Zn^{2+} on EDA/ SiO_2 show that this adsorption is an endothermic spontaneous process and increasing temperature is conducive to the adsorption. An interpretation was given for this, adsorption behavior of Zn^{2+} on EDA/ SiO_2 . Adsorption kinetic data could be fitted by the pseudo-second-order kinetic equation, and the fitting kinetic constants were related with the initial solution concentration.

Keywords ethylenediamine-grafted silica gel, adsorption, Zn^{2+}