

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.031

中孔硅镁胶对水溶液中磷酸根的吸附性能*

杨华** 孙宝维

(中国海洋大学化学化工学院,海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,青岛,266100)

化肥、农药、含磷洗涤剂以及粪便,是废水中磷的主要来源,而磷浓度超标是引起水体中富营养化的主要原因之一。目前,国内外除磷的方法中主要有化学沉淀法、物理吸附法、离子交换法和微生物降解法等,吸附法因其工艺简单、运行可靠、操作灵活和无二次污染等特点备受关注。

硅酸镁为多孔结构,属两性化合物,具有酸碱两种吸附性能,在聚醚精制过程中用于脱酸、脱臭、脱色及脱钾,在煎炸油处理和生物柴油加工过程中用于降低酸价;此外,硅酸镁还广泛地应用于脱除废水中的金属离子和染料。目前,国内外对三硅酸镁和六硅酸镁的报道较多,对其它镁硅配比的硅酸镁报道较少。本课题组系统地研究了不同镁硅物质的量之比的硅酸镁(由于其形态在湿态时呈胶状,故固化后又称为硅镁胶),并考察了其对水中的染料和重金属离子的吸附性能。

本研究合成了一种高比表面、中孔的硅镁胶($\text{MgO} \cdot 0.9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),利用 BET、FT-IR 对其进行了表征,重点研究了其对水溶液中磷酸根的吸附性能,通过对吸附动力学和热力学分析,计算了吸附速率常数和热力学参数,初步探讨了 pH 对吸附机理的影响,期望为废水中除磷提供新的理论依据和实践方法。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

六水氯化镁、九水硅酸钠($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 模数为 1)、磷酸钠;722s 可见分光光度计(上海精密科学有限公司);ASAP 2020 全自动比表面及孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司);Thermo Nicolette 380 傅立叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司)。

1.2 硅镁胶合成和表征

室温下一定浓度的氯化镁和硅酸钠反应 3h 后转入反应釜中在 120 °C 继续反应 12 h,反应完毕冷却至室温,抽滤洗涤至无 Cl^- 后在 110 °C 下烘干。利用 ASAP 2020 全自动比表面及孔隙度分析仪对硅镁胶进行比表面及孔结构分析,实验条件:温度 77.35 K 和 $P/P_0 \cdot 10^{-6}$ —1 范围;利用红外光谱仪在 400—4000 cm^{-1} 波长范围内确定硅镁胶表面的功能基团。

1.3 吸附实验

吸附溶液振荡一定时间后抽滤分离。根据 GB11893—89 钼酸铵分光光度法在最大吸收波长($\lambda = 710 \text{ nm}$)处测量滤液中磷酸根的吸光度。根据工作曲线计算剩余磷酸根的浓度。每组实验做 3 个平行样,取平均值。脱除率(E)由下式计算。

$$E = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中, C_0 和 C_t 为磷酸根初始浓度和吸附后溶液中剩余浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硅镁胶中 MgO 和 SiO_2 含量的测定

EDTA 络合滴定法和氯化铵法分别测定硅镁胶中 MgO 和 SiO_2 的含量,结果分析得知硅镁胶的化学式为 $\text{MgO} \cdot 0.9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 Mg^{2+} 在水中的溶出率很低,说明硅镁胶具有很好的稳定性。

2.2 BET 分析

从硅镁胶的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布图可知硅镁胶的 N_2 吸附脱附曲线属于典型的 IV 型,且具有明显的滞后环,表明硅镁胶是中孔结构。随着相对压力(P/P_0)增大,吸附量先缓慢上升,在相对压力达到 0.8 时,突然急剧升高,当相对压力接近 1 时,吸附量达到最大值,为 330 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。BET 计算的比表面积为 576.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,BJH 计算的单个点吸附的总孔容为 0.398 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 2.76 nm。脱附曲线得到的硅镁胶孔径分布较窄,主要集中在 2—5 nm 范围内,也进一步说明了硅镁胶是中孔结构。

2.3 FT-IR 分析

硅镁胶吸附磷酸根前后的红外光谱图中可以看出,吸附前后吸收峰的位置没有发生变化。3406.14 cm^{-1} 附近宽峰是

2012 年 11 月 26 日收稿。

* 教育部博士点专项基金(2009013211009)资助。

** 通讯联系人, Tel:15192546728; E-mail: xueyiyang10@126.com

硅镁胶结构内和表面上羟基($\cdot\text{OH}$)的伸缩振动峰, 1635.56 cm^{-1} 处尖而窄的峰是沸石水的特征峰. 1002.9 cm^{-1} 宽峰对应 $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 640.34 cm^{-1} 尖峰对应 $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 的弯曲振动峰. 451.68 cm^{-1} 尖峰对应 $\text{Mg}-\text{O}$ 振动峰. 1382.90 cm^{-1} 附近的多个小峰归因于 $\text{Si}-\text{ONa}$ 和 $\text{Mg}-\text{ONa}$ 振动峰. 吸附后, 1060 cm^{-1} 磷酸根的特征峰被遮盖, 1002.9 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 处吸收峰强度略有降低, 3400 cm^{-1} 处吸收峰强度略有增强, 其它峰没有变化, 说明磷酸根的吸附是物理吸附过程.

2.4 溶液 pH 对吸附性能的影响

由图 1 可知, 随着 pH 增大脱除率从 83.2% 减小到 80%, 说明 pH 对磷酸根的吸附影响不大. 磷酸根的吸附量为 $41\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (P 计为 $7.74\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 与凹凸棒土对磷酸根的吸附量相近 ($8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). pH 影响硅镁胶表面电荷, 电荷的变化对磷酸根的吸附没有影响, 说明磷酸根在硅镁胶上的吸附是一个物理吸附. 在中性溶液中经过两次再生吸附后, 硅镁胶对磷酸根的吸附量仅为 $8.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.5 吸附动力学和热力学

由图 2 可知, 随着时间的延长, 磷酸根的脱除率逐渐增大, 最后趋于平衡, 不同吸附温度下的动力学曲线变化趋势相似. 吸附前 45 min 内, 脱除率达到 79%, 说明吸附是一个快速吸附过程. 伪二级动力学模型能很好地描述磷酸根在硅镁胶上的吸附行为, 说明液膜扩散为主要的控速步骤, k_2 随着吸附温度的升高而降低, 在 0.0962—0.0500 范围, R^2 为 1 或 0.9999. 在不同的吸附温度下, 吸附曲线的变化趋势相同, 随着吸附温度的升高, 脱除率略有增大, 说明吸附过程是一个吸热过程. Freundlich 吸附模型能够很好地拟合磷酸根在硅镁胶上的吸附 ($R^2 > 0.99$), 平衡吸附常数随着吸附温度的升高而增大 (K 在 6.202—6.886 范围). 不同吸附温度下的 ΔH 均为正值, ΔG 均为负值, ΔS 均为正值, 说明该吸附为吸热过程, 是自发进行的不可逆过程.

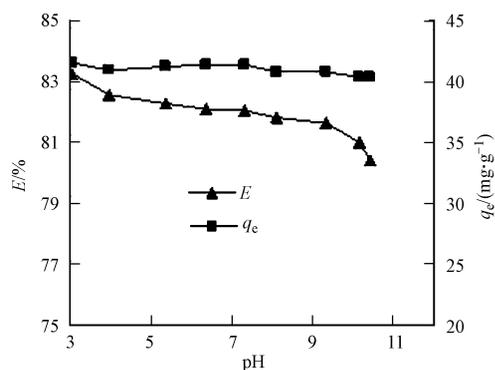


图 1 溶液初始 pH 对硅镁胶吸附的影响

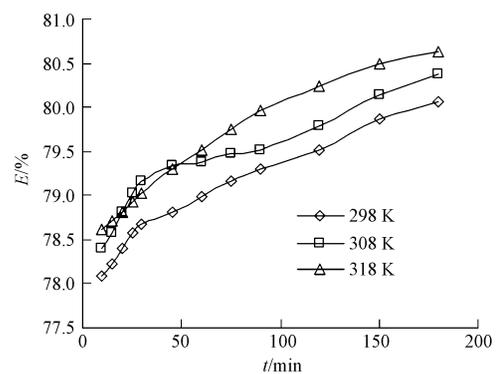
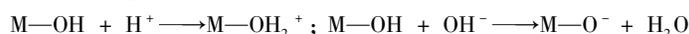


图 2 磷酸根的吸附动力学曲线

2.6 初步探讨 pH 对吸附机理的影响

以 $\text{M}-\text{OH}$ 代表硅镁胶, 在不同的 pH 下可发生下面反应:



pH 值较低时, $\text{M}-\text{OH}$ 与 H^+ 结合生成带正电荷的 $\text{M}-\text{OH}_2^+$; pH 值较高时, $\text{M}-\text{OH}$ 失去一个 H^+ 生成带负电荷的 $\text{M}-\text{O}^-$. 分析硅镁胶吸附磷酸根前后的 FT-IR 谱图发现没有新峰出现, 只是峰强略有变化. 溶液 pH 值对磷酸根的脱除率影响不大, 证明了硅镁胶表面电荷的变化对磷酸根的吸附没有影响, 所以磷酸根在硅镁胶上的吸附是物理吸附过程.

3 结论

(1) 合成了非晶态的中孔硅镁胶 ($\text{MgO} \cdot 0.9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), N_2 吸附脱附曲线证明其具有较高的比表面积 ($576.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和较窄的孔径分布 (2—5 nm), 单个点吸附的总孔容为 $0.398\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 2.76 nm; 溶液初始 pH 对硅镁胶吸附磷酸根的影响不明显, 平衡吸附量为 $41\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 不同镁硅配比的硅镁胶对磷酸根的吸附影响不大.

(2) 伪二级动力学吸附模型能很好地描述硅镁胶对磷酸根的吸附行为, 吸附速率常数 k_2 随着吸附温度的升高而降低. 硅镁胶对磷酸根的吸附符合 Freundlich 等温线吸附模型, 热力学数据表明 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 说明吸附过程是自发进行的、吸热的熵增加过程, 焓变 ΔH 值较小, 说明磷酸根和硅镁胶的作用力较弱, 主要为物理吸附.

关键词: 硅镁胶, 磷酸根, 吸附, 吸附动力学, 热力学.

参 考 文 献

[1] 潘敏, 陈天虎, 黄晓鸣, 等. 凹凸棒石/氢氧化物纳米复合材料对磷的吸附热力学[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1673-1677