

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017.05.2016090501

钱翌,李少权,武洋.脂肪胺-硅胶的制备与其吸附 Pb(Ⅱ)性能[J].环境化学,2017,36(5):1140-1147.

QIAN Yi, LI Shaoquan, WU Yang. Synthesis of silica modified with aliphatic amine and its adsorption for Pb(Ⅱ) [J].Environmental Chemistry, 2017,36(5):1140-1147.

脂肪胺-硅胶的制备与其吸附 Pb(Ⅱ)性能^{*}

钱 翌^{**} 李少权 武 洋

(青岛科技大学, 环境与安全工程学院, 青岛, 266042)

摘 要 该研究以二氧化硅、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸甲酯和乙二胺为原料合成了脂肪胺-硅胶树脂,并利用 FTIR、TG 对其结构及官能团接枝率进行分析;利用所制备的脂肪胺-硅胶材料进行了重金属离子 Pb(Ⅱ)的吸附研究,考察了吸附时间、温度、pH 值及重金属离子对吸附的影响,并利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程进行拟合.结果表明,该材料对 Pb(Ⅱ)的吸附量达到 $1.67\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$;合成树脂对 Pb(Ⅱ)的吸附过程可用 Langmuir 吸附等温方程进行拟合,根据 G.E.Boyd 方程可知,吸附过程符合液膜扩散控制机理.

关键词 硅胶, 脂肪胺, 改性, 吸附, Pb(Ⅱ).

Synthesis of silica modified with aliphatic amine and its adsorption for Pb(Ⅱ)

QIAN Yi^{**} LI Shaoquan WU Yang

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, 266042, China)

Abstract: Silica modified with aliphatic amine was prepared using silica gel, (3-aminopropyl) triethyloxysilane, ethylenediamine and methyl methacrylate as raw materials. Its structure and grafting ratio of functional groups were characterized by Fourier-transform infrared spectra (FTIR) and thermogravimetry (TG). The adsorption properties of the modified silica gel for Pb(Ⅱ) was investigated, and the effects of the adsorption time, pH, temperature and initial concentration on the adsorption were studied by the single factor experiments. Furthermore, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to analyze the experimental data. The result exhibited that the maximum adsorption capacity for Pb(Ⅱ) was $1.67\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. The adsorption isotherms were obtained and were fitted to Langmuir equation. In addition, the adsorption process conformed to G.E. Boyd equation, showing that the process followed liquid membrane diffusion mechanism.

Keywords: silica gel, aliphatic amine, modification, adsorption, Pb(Ⅱ).

目前我国水体污染呈日趋严重的趋势,据相关文献报导,环保部监控的大江大河和湖泊 V 类及劣 V 类水体污染占 18%左右,水体污染物主要包括重金属、有机物、抗生素等,特别是重金属突发环境事件呈高发态势^[1].

2016 年 9 月 5 日收稿(Received: September 5, 2016).

^{*} 国家自然科学基金(51372129,51572138),山东省自然科学基金(ZR2013DQ002)和青岛市民生科技计划(14-2-3-70-nsh)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(51372129, 51572138), the Natural Science Foundation of Shandong Province of China(ZR2013DQ002)and the Science and Technology Program of Qingdao, China(14-2-3-70-nsh).

^{**} 通讯联系人, Tel:13969715208, E-mail:qianyi1962@126.com.

Corresponding author, Tel:13969715208, E-mail:qianyi1962@126.com

目前,重金属废水处理的方法大致可以分为三大类:物理处理法^[2-3]、化学处理法^[4-6]、生物处理法^[7-9].而吸附法作为重金属离子废水处理中重要的物理化学方法,由于成本低、效果好、可操作性强而被广泛应用.而且只有具有很大比表面积和相应活性的多孔材料才有明显的吸附作用,可作为吸附剂^[10-13].已有文献报道以硅胶为基体进行化学修饰合成新型吸附材料,并研究其对重金属的吸附性能^[14-17].硅胶是一种重要的无机材料,具有其他同类材料难以取代的优势,以硅胶为载体,通过化学修饰制备含络合片段的键合硅胶,可以作为一种理想的重金属离子吸附剂,与其他天然或合成的吸附材料相比,键合硅胶具有吸附容量高、吸附速度快、选择性好、无溶胀等优点^[18].因此利用硅胶合成新型吸附材料以去除重金属离子值得探讨研究.

近年来,有关利用改性硅胶处理重金属废水的报道较多,但涉及本文研究思路及方案的文献却很少.本文以乙二醇胺、硅胶等为原料,制备脂肪胺修饰硅胶,并用 FTIR、TG 等手段对其结构进行表征,并探讨脂肪胺修饰硅胶对 Pb(Ⅱ) 的吸附性能,目的是探究脂肪胺改性后的硅胶处理实际重金属废水的可行性,为实现含重金属离子工业废水的达标排放以及为突发性重金属污染事件的应急处理提供有效的科学依据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验原料

硅胶:青岛勝海精细硅胶化工有限公司,粒径 20 nm,孔容 0.35—0.45 L·g⁻¹,比表面积 650—800 m²·g⁻¹.硅烷偶联剂:γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),Aladdin Chemistry Co. Ltd in Shanghai;乙二醇胺,甲醇,四氢呋喃,丙烯酸甲酯,硝酸铅,均为分析纯.

1.2 实验仪器

红外光谱分析仪,IRAffinity-1,日本岛津公司;热分析仪,DSC,法国赛特拉姆公司;原子吸收分光光度计,TAS-986,北京普析通用仪器有限责任公司.

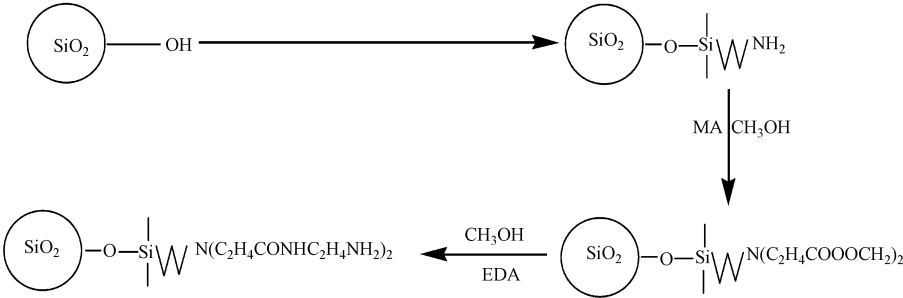
1.3 脂肪胺-硅胶的制备

硅胶的活化:将 SiO₂ 置于 1:1 盐酸溶液中,110 ℃ 冷却回流 3 h,并搅拌.然后过滤,用 18% 盐酸浸泡 6 h,再过滤,用蒸馏水洗涤至中性.将活化后的 SiO₂ 置于马弗炉中 200 ℃ 干燥 10 h.对硅胶预处理活化,目的是增加硅胶表面可以用于化学键合的羟基数目.

硅烷化反应:将硅烷偶联剂 KH-550 溶于乙二醇中,室温下用超声波清洗器处理 10 min,按 $m(\text{KH550}):m(\text{SiO}_2)=4\%$ 的比例加入 SiO₂,混匀,超声波处理 30 min.于三颈烧瓶中,升温至 78 ℃ 油浴,改性 2 h,静置 4 h,过滤,于真空干燥箱中 110 ℃ 干燥 2 h,制得样品 A:SiO₂+ KH-550,备用.

接枝丙烯酸甲酯(MA):向 250 mL 三颈烧瓶中,分别加入样品 A、丙烯酸甲酯和甲醇,常温下,N₂ 氛围中,电动搅拌 5 d,及时补充甲醇溶液.过滤,置于索氏提取器中,依次用甲醇 72 ℃ 回流萃取 11 h,用四氢呋喃 80 ℃ 回流萃取 11 h,真空干燥得样品 B:SiO₂+ KH-550+MA.

接枝乙二醇胺(EDA):将样品 B、甲醇、乙二醇胺置于 250 mL 三颈烧瓶中,在 N₂ 保护下,50 ℃ 电动搅拌 5 d,及时补充甲醇溶液.过滤,置于索氏提取器,依次用甲醇 72 ℃ 回流萃取 11 h,用四氢呋喃 80 ℃ 回流萃取 11 h,真空干燥,得到脂肪胺-硅胶:SiO₂+ KH-550+MA+EDA.其理论反应式如下所示^[19]:



1.4 材料的表征

1.4.1 红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱测试,观察各阶段样品的红外谱图的变化;KBr 压片,样品质量为 KBr 质量的 1%.用 KBr 粉末制备空白样.

1.4.2 热重分析

采用热分析仪对各阶段样品的热稳定性进行分析.测试温度为 20—800 ℃,升温速率为10 ℃·min⁻¹,氮气氛围.

1.5 吸附性能的测定

称取一定质量的脂肪胺-硅胶于锥形瓶中,加入一定体积的金属离子溶液,用六次二甲基四胺—硝酸缓冲溶液调节溶液 pH,置于恒温振荡中一定温度下振荡至反应时间后取出样品,过滤并测定吸附前后金属离子浓度的变化.根据式(1) 计算金属离子的吸附量(Q , mg·g⁻¹).

$$Q=\frac{V(C-C_e-C_0)}{M}$$

(1)

式中, V 为溶液体积,L; C 、 C_e 分别为重金属的初始质量浓度和吸附后滤液中质量浓度, mg·L⁻¹; C_0 为空白实验测得金属离子浓度, mg·L⁻¹; M 为脂肪胺-硅胶的质量,g.

1.6 分析方法

Pb(Ⅱ) 浓度按《水质铜、锌、铅、镉的测定—原子吸收分光光度法》GB/T7475—1987 测定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 脂肪胺-硅胶的表征

图 1 为脂肪胺-硅胶的红外光谱图.由图 1 可知,谱线 SiO₂ 在 3434 cm⁻¹ 处有较强的吸收峰,为硅醇基的伸缩振动吸收峰,1634 cm⁻¹ 处为 H—O—H 的弯曲振动吸收峰,说明在未改性硅胶表面存在硅羟基.谱线在 3434 cm⁻¹ 处的峰变窄,表明随着反应的进行,硅胶表面的硅羟基数目减少.在 2900 cm⁻¹ 左右出现亚甲基的伸缩振动吸收峰,由谱线可知,γ-氨丙基三乙氧基硅烷连接到硅胶表面,产物为硅烷化硅胶,但因为硅胶容易变潮,所以此峰会受到干扰,亚氨基的振动峰比较难分辨.谱线中 1737 cm⁻¹ 处的酯羰基的伸缩振动吸收峰已明显变小但是未完全消失,说明羰基尚未完全反应,丙烯酸甲酯只有部分连接到树脂表面,原因可能是分子产生分子内和分子间的交联产物^[19].1630—1690 cm⁻¹ 处是酰胺键中 C=O 伸缩振动吸收峰,峰值较小,由此可知乙二胺已接枝到硅胶表面.

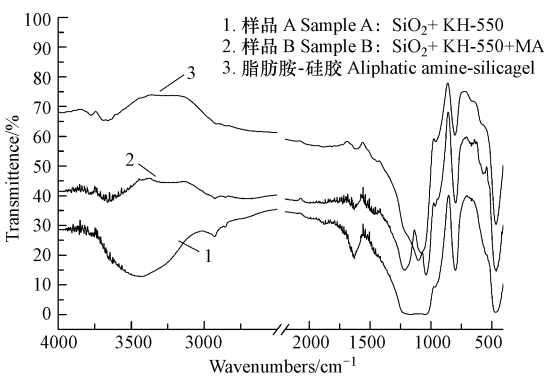


图 1 脂肪胺-硅胶树脂的红外光谱图
Fig.1 The FTIR spectra of the silica gel modified with aliphatic amine

图 2 为脂肪胺-硅胶的热重分析曲线图,当温度升至 200 ℃ 左右,硅胶表面通过氢键的形成而吸附的水分减少,材料失重约 7.95%.当温度加热至 500 ℃ 左右时,硅胶表面的硅醇基开始缩水形成—Si—O—Si—键^[20],材料进一步失重约 8.40%,这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^[21].温度继续升高,键合的有机官能团酰胺键等断裂,导致材料进一步失重,整个失重过程分为

热解阶段和炭化阶段.曲线在 600 °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,因此功能化后的硅胶具有较高的热稳定性.由热重曲线同样可以看出,氨基等有机官能团成功地接枝到硅胶表面,甲基丙烯酸甲酯的接枝率为 5.67%,乙二胺的接枝率为 3.72%.

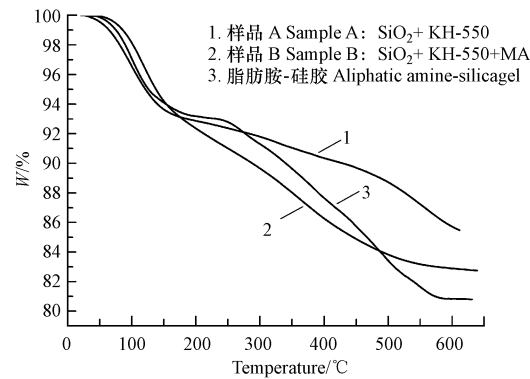


图 2 脂肪胺-硅胶树脂的热重分析曲线

Fig.2 Thermo gravimetric curves of the silica gel modified with aliphatic amine

表 1 是未改性硅胶 SiO₂、SiO₂ + KH-550、SiO₂ + KH-550+MA 和脂肪胺-硅胶的孔结构表征参数.从表 1 中可以看出,硅胶的比表面积为 356.56 m²·g⁻¹,孔容为 0.51 cm³·g⁻¹,而经修饰后,SiO₂ + KH-550、SiO₂ + KH-550+MA 和脂肪胺-硅胶等 3 个样品的比表面积分别减为 221.37、244.37、141.58 m²·g⁻¹,孔容则降低至 0.46、0.49、0.26 cm³·g⁻¹.脂肪胺-硅胶比表面积整体下降,孔容减小以及在等温线中的氮气吸附量降低.原因可能有以下两点^[22]:其一,在反应过程中需要一定温度条件,均高于室温,因而导致孔结构有所变化;其二,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.材料脂肪胺-硅胶表面孔道受阻情况比 SiO₂ + KH-550+MA 更为严重,同时印证了硅胶基吸附材料 SiO₂ + KH-550+MA 和脂肪胺-硅胶的热重曲线分析结果^[23].

表 1 各阶段样品结构表征参数

Table 1 Parameters of porous structure for all samples

	BET 比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	孔容 Pore vdume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore diameter/nm
SiO ₂	356.56	0.51	3.73
SiO ₂ + KH-550	221.37	0.46	5.77
SiO ₂ + KH-550+MA	244.37	0.49	6.57
脂肪胺-硅胶	141.58	0.26	5.82

2.2 吸附动力学分析

投加 0.5000 g 脂肪胺-硅胶于 50 mg·L⁻¹ Pb(II) 溶液中,pH 值调至 6.00±0.01,于 293、298、303 K 下分别振荡 1、2、3、4、5、6、7 h,过滤,测定 Pb(II) 离子浓度.以吸附量 Q 对时间 t 作图,得到动力学吸附曲线,结果如图 3 所示.

吸附动力学曲线中,1—4 h 阶段较陡,说明开始时脂肪胺-硅胶树脂对 Pb(II) 吸附速率较快,且随着时间的增加而逐渐减小;在 6 h 后曲线趋于平缓,说明吸附逐渐达到饱和状态,此时吸附达到平衡.对于图 3 中的数据用液膜扩散 G.E.Boyd 方程进行拟合.液膜扩散模型方程可用式(2) 表示,拟合结果如表 2 所示.

$$\ln(1-\frac{Q}{Q_e})=-kt$$

(2)

式中,Q 为 t 时刻吸附量,Q_e为平衡吸附量;k 为吸附速率常数(min⁻¹).

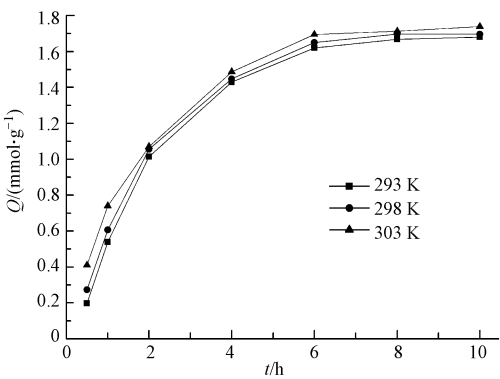


图 3 脂肪胺-硅胶树脂对 Pb(II) 的吸附动力学曲线

Fig.3 Adsorption kinetics curves for Pb(II) adsorption by silica gel modified with aliphatic amine

表 2 脂肪胺-硅胶对 Pb(II) 的吸附速率常数 k 和相关系数 R^2

Table 2 Sorption rate constants k & regression coefficients R^2 of Pb(II) absorbed by silica gel modified with aliphatic amine

T/K	直线 $-\ln(1-Q/Q_e)=kt$	k	R^2
293	$-\ln(1-Q/Q_e)=0.758t+1.1163$	0.758	0.977
298	$-\ln(1-Q/Q_e)=0.804t-0.6607$	0.804	0.979
303	$-\ln(1-Q/Q_e)=0.824t-0.8182$	0.824	0.986

由直线的斜率可求得表观吸附速率常数 k (表 2); $-\ln(1-Q/Q_e)$ 与 t 呈较好的线性关系, $R^2>0.95$, 表明吸附过程符合液膜扩散控制机理. 在吸附的开始阶段, 对 Pb(II) 的吸附主要发生在脂肪胺-硅胶的外表面, 由于外表面的功能基团可以快速与 Pb(II) 螯合, 因而吸附较快^[24].

随着吸附的进行, 树脂外表面趋于饱和, 同时 Pb(II) 向其内部扩散的阻力也逐渐增加, 此时吸附速率主要由扩散控制, 吸附速率逐渐减小; 在吸附最后阶段, 吸附主要发生在内表面, 吸附的推动力越来越小, 基本趋向平衡状态.

2.3 吸附等温线

投加 0.5000 g 脂肪胺-硅胶树脂于 20、40、60、80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II) 溶液中, pH 调至 6.00 ± 0.01 , 于 293 K 振荡 7 h, 立即过滤, 测定 Pb(II) 浓度. 在 298、303 K 下重复上述实验, 结果如图 4 所示.

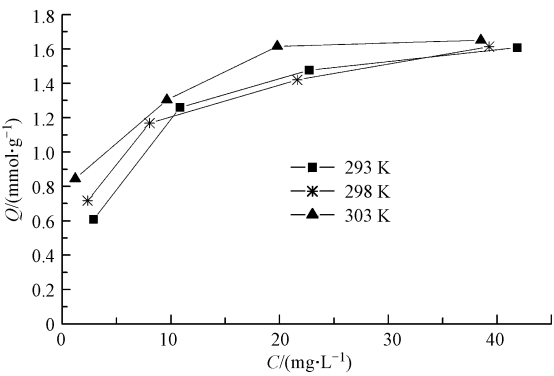


图 4 脂肪胺-硅胶对 Pb(II) 吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of Pb(II) by silica gel modified with aliphatic mine

吸附量随着温度的升高而增加. 可能是脂肪胺-硅胶在较高温时溶胀地较为彻底, 有利于 Pb(II) 向其内部扩散^[25]. 在吸附初期, 脂肪胺-硅胶对 Pb(II) 的吸附量迅速上升, 说明此阶段吸附速度较快. 吸附中后期, 动力学曲线逐渐平缓, 斜率变小, 则表明此阶段吸附速度变慢, 逐步达到吸附平衡. 由于初期 Pb(II) 浓度高, 可以迅速扩散到脂肪胺-硅胶表面形成螯合物, 而此螯合物会对之后的 Pb(II) 扩散进入吸附剂内部产生空间阻碍作用, 从而吸附速度减慢.

将吸附过程用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程进行模拟. 结果如表 3 所示.

Freundlich 等温式可用式(3)表示:

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C + \lg K$$

(3)

其中, Q_e 为平衡吸附量 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C 为平衡浓度 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.一般, $1/n$ 的数值一般在 0 与 1 之间,其值的大小则表示浓度对吸附量影响的强弱. $1/n$ 越小,吸附性能越好. $1/n$ 在 0.1—0.5,则易于吸附; $1/n>2$ 时难以吸附. k 值可视为 C 为单位浓度时的吸附量,一般说来, k 随温度的升高而降低.

Langmuir 等温式可用式(4)表示:

$$\frac{C}{Q_e} = \frac{C}{Q_f} + \frac{1}{bQ_f}$$

(4)

其中, Q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C 为平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_f 为饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); b 为吸附作用的平衡常数,也称为吸附系数,其值大小与吸附剂、吸附质的本性 & 温度的高低有关, b 值越大,则表示吸附能力越强,而且 b 具有浓度倒数的量纲.

表 3 吸附等温方程参数

Table 3 Parameters for adsorption isotherm equations

T/K	Freunglich 吸附等温方程	R^2	Langmuir 吸附等温方程	R^2
	$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C + \lg K$		$\frac{C}{Q_e} = \frac{C}{Q_f} + \frac{1}{bQ_f}$	
293	$\lg Q = 1.156 \lg C - 0.377$	0.986	$1/Q = 2.008/C + 0.026$	0.9954
298	$\lg Q = 1.093 \lg C - 0.184$	0.988	$1/Q = 1.748/C + 0.028$	0.9985
303	$\lg Q = 1.036 \lg C + 0.030$	0.974	$1/Q = 0.965/C + 0.030$	0.9880

由结果可得, $\lg Q$ 与 $\lg C$ 、 $1/Q$ 与 $1/C$ 均具有良好的线性关系,并且后者的相关性更好,线性相关系数均大于 0.95,故可脂肪胺-硅胶对 Pb(II) 的吸附过程可近似地用 Langmuir 吸附等温方程进行拟合.

2.4 pH 对吸附性能的影响

投加 0.5000 g 脂肪胺-硅胶于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II) 溶液中,pH 调至 2、3、4、5、6、7,于 298 K 下振荡 7 h 立即过滤,测定 Pb(II) 离子浓度,结果如图 5 所示.

在 pH=2—7 范围内,脂肪胺-硅胶对 Pb(II) 吸附量的影响并不显著,在 pH=6 时达到最大值,此时最大吸附量为 $1.67\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.因为在 pH 值较低时,溶液中有大量的 H^+ ,氨基会被质子化,脂肪胺-硅胶与 Pb(II) 的配位能力弱,游离的 H^+ 会与 Pb(II) 竞争吸附位,随着 PH 值的升高氮的质子化变弱,使其对 Pb(II) 的结合能力随着 pH 的减小而降低.而 pH>6 时,会因为溶液中 OH^- 的增加而使溶液中游离的 Pb(II) 浓度降低,导致吸附量减小.

2.5 Pb^{2+} 离子浓度对吸附效果的影响

本实验采用单因素法研究了在同一温度下,不同的 Pb^{2+} 初始浓度(5、10、20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 在溶液 pH 值为 6 的条件下脂肪胺-硅胶对 Pb(II) 离子的吸附性能,如图 6 所示.在同一温度条件下,脂肪胺-硅胶对不同 Pb^{2+} 的吸附量随着初始浓度的增加呈现上升趋势,呈正相关性.可见,脂肪胺-硅胶吸附材料对较高浓度的 Pb^{2+} 溶液吸附效果比低浓度 Pb^{2+} 溶液更为理想.

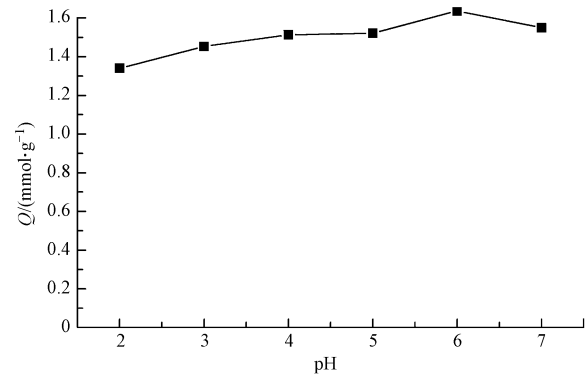


图 5 pH 值对 Pb(II) 吸附量的影响
Fig.5 The effect of pH value on Pb(II) adsorption

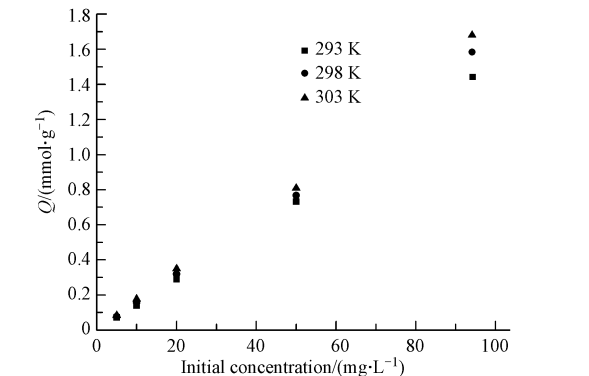


图 6 Pb^{2+} 浓度对 Pb(II) 吸附量的影响
Fig.6 The effect of Pb^{2+} initial concentration on Pb(II) adsorption

2.6 脂肪胺-硅胶吸附材料再生性能研究

本实验采用单因素法研究不同体积的解吸液(5% 硫脲+0.1 mol·L⁻¹ 盐酸)对脂肪胺-硅胶吸附材料再生性能的影响.因为硫脲 CS(NH₂)₂能与金属离子形成络合物,从而将金属离子与吸附剂分离,而一般的解吸液,如盐酸、硝酸、硫酸等解析原理是大幅减小溶液 pH 值,使氮原子质子化,从而脱除重金属离子,但此方法脱除效果欠佳,故选择 5% 硫脲+0.1 mol·L⁻¹ 盐酸作为解吸液,比一般解吸液在实现吸附剂再生方面更具有优势^[26].

如表 4 所示,解吸液(5% 硫脲+0.1 mol·L⁻¹ 盐酸)的体积的增加并不一定能提高吸附剂 SG-1 解吸率.相反,当溶液体积较小时,解吸率普遍高于溶液体积较大时的解吸率.而当解吸液体积为 6 mL 时对 Pb(Ⅱ)离子的解吸率基本能达到 90% 以上.由于脂肪胺-硅胶吸附材料表面带有正电荷和负电荷,当 pH 值较低时,溶液中 H⁺ 浓度较高,H⁺ 容易中和材料表面的负电荷,造成金属离子吸附困难.与此同时,硫脲能与金属离子形成稳定络合物,如硫脲能与铅离子形成 { Pb[CS(NH₂)₂]₄ } Cl,从而吸附质与吸附剂分离.

表 4 解吸液体积对解吸率的影响
Table 4 Influence of desorption solution's volume on desorption efficiency

解吸液	2 mL	4 mL	6 mL	8 mL	10 mL
Pb(Ⅱ) 解吸率/%	87.32	89.99	90.04	86.54	81.75

3 结论(Conclusion)

- (1)脂肪胺-硅胶对 Pb(Ⅱ)的吸附在 6 h 达平衡,最佳吸附 pH 值为 6,其最大吸附量为 1.67 mmol·g⁻¹.
- (2)吸附动力学实验表明,脂肪胺-硅胶对 Pb(Ⅱ)的吸附过程符合液膜扩散控制机理,该吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型,且随着温度的升高,脂肪胺-硅胶对 Pb(Ⅱ)的吸附量增加.并且解析液对 Pb(Ⅱ)离子的解吸率基本能达到 90% 以上,说明脂肪胺-硅胶键合型吸附材料再生性能良好.另外脂肪胺-硅胶吸附材料对较高浓度的金属离子溶液吸附效果比低浓度的金属离子溶液更为理想.
- (3)脂肪胺-硅胶能有效吸附水中 Pb(Ⅱ),具有在处理重金属 Pb(Ⅱ)废水领域应用的潜力.

参考文献(References)

[1] 黄艳超, 武雪芳, 周羽化, 等. 水环境中锑污染及其修复技术研究进展[J]. 南京师大学报:自然科学版, 2015, 38(4):122-128.
HUANG Y C, WU X F, ZHOU Y H, et al. Research Progress of antimony contamination in water environment and remediation techniques [J]. Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition), 2015, 38(4):122-128(in Chinese).

[2] 李义久, 相波, 王作华, 等. 高天然淀粉改性水处理剂的研制及其对重金属、染料的吸附[J]. 化学试剂, 2012, 34(5):385-387, 448.
LI Y J, XIANG B, WANG Z H, et al. Preparaion of modified starch and its adsorption properties for heavy metal ions and dyestuffs[J]. Chemical Reagents, 2012, 34(5):385-387, 448(in Chinese).

[3] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(Ⅱ)的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11):1851-1857.
AN Z L, HOU Y W, CAI C, et al. Lead (Ⅱ) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11):1851-1857(in Chinese).

[4] 高宝玉. 水和废水处理用复合高分子絮凝剂的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(1):337-345.
GAO B Y. Progress in the research of composite polymeric flocculants for water ans waste treatment[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(1):337-345(in Chinese).

[5] WANG Q, GAO W, LIU Y, et al. Simultaneous adsorption of Cu(Ⅱ) and SO₄²⁻ ions by a novel silica gel functionalized with a ditopic zwitterionic Schiff base ligand[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250(250):55-65.

[6] 林建伟, 方巧, 詹艳慧. 镧-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中磷酸盐和铵[J]. 环境化学, 2015, 34(12):2287-2297.
LIN J W, FANG Q, ZHAN Y H. Preparation of lanthanum/magnetite/zeolite composite and its application for phosphate and ammonium removal from aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12):2287-2297(in Chinese).

[7] 刘海波. 生物制剂处理含重金属废水工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(5):53-57.
LIU H B. Study of Heavy Metals Waste Water Treatment with Biological Agent[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(5):53-57(in Chinese).

- [8] 王洪,李志鹏,王超洋,等.水葫芦重金属吸附性能再利用研究[J].环境科学技术,2012,35(7):33-35,121.
WANG H, LI Z P, WANG C Y, et al. Heavy Metal Adsorption Properties of Eichhornia crassipes[J]. Environmental Science & Technology, 2012,35(7):33-35,121(in Chinese).
- [9] 钱春香,许燕波,胡黎明,等.一种微生物固结污染体系中 Cu^{2+} 的研究[J].环境科学与技术,2011,34(12):33-36.
QIAN C X, XU Y B, HU L M, et al. Study on Cu^{2+} in contaminated system mineralized by bacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2011,34(12):33-36(in Chinese).
- [10] 赵永明,蒙冕武,刘庆业,等.甘蔗渣活性炭的制备及其活化剂的回收利用[J].材料导报,2011,25(6):116-119.
ZHAO Y M, MENG M W, LIU Qingye, et al. Preparation of Activated Carbon from Bagasse and Recycling of Activation Agent[J]. Materials Review, 2011,25(6):116-119(in Chinese).
- [11] 程珊珊,杨锡洪,章超桦,等.壳聚糖对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附作用[J].水产学报,2011,3(35):410-416.
CHEN S S, YANG X H, ZHANG C H, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by chitosan. [J]. Journal of Fisheries of China, 2011,3(35):410-416(in Chinese).
- [12] 杨莉,谢宇,邱贤华,等.花生壳残渣制备活性炭及吸附性能测定[J].花生学报,2010,39(2):16-20.
YANG L, XIE Y, QIU X H, et al. The Activated charcoal prepared by peanut shell residual and the determination of adsorption performance[J]. Journal of Peanut Science, 2010,39(2):16-20(in Chinese).
- [13] 张蕊,葛滢.稻壳基活性炭制备及其对重金属吸附研究[J].环境污染与防治,2011,33(1):41-45,51.
ZHANG R, GE Y. Preparation of rice husk-based activated carbon and its adsorption capacity for heavy metals[J]. Environmental Pollution & Control, 2011,33(1):41-45,51(in Chinese).
- [14] DING J, LI Z, LEFEBVRE J, et al. A hybrid enrichment process combining conjugated polymer extraction and silica gel adsorption for high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWCNT).[J]. Nanoscale, 2015, 38(7):15741-15747.
- [15] ALEXANDRE G S P, B'ARBARA S M, Luiz F Z. Adsorption and thermochemical data of divalent cations onto silica gel surface modified with humic acid at solid/liquid interface[J].Journal of Hazardous Materials, 2005,120(1-3):243-247.
- [16] ZHANG Y, QU R J, SUN C M. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(1):127-135.
- [17] TIAN Y, YIN P, QU R J. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid[J].Chemical Engineering Journal,2010,162(2):573-579.
- [18] JAL P K, PATEL S, MISHRA B K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions[J].Talanta,2004,62(5):1005-1028.
- [19] 王明华,曲荣君,纪春暖,等.含酰胺结构的硅胶键接二乙烯三胺螯合微粒的合成及其吸附性能[J].离子交换与吸附,2008,24(5):408-417.
WANG M H, QU R J, JI C N, et al. Syntheses and adsorption properties of mide-containing SiO_2 -supported diethylenetriamine chelating resin. [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2008,24(5):408-417(in Chinese).
- [20] PEDROSA J, GAMELAS J A F, LOURENCO A F, et al. Surface properties of calcium carbonate modified with silica by sol-gel method [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016,497:1-7.
- [21] NIU Y Z, QU R J, CHEN H, 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.
- [22] HERRERA M. U, ICHII T, MURASE K, et.al. Photochemical grafting of methyl groups on a Si (III) surface using a Grignard reagent [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 411(6): 145-151
- [23] 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(1-3): 115-122.
- [24] 吕慧峰,翟建平,李琴,等.酸性甲醛改性对花生壳吸附重金属离子的影响[J].环境污染与防治,2007,29(11):837-840.
LV H F, ZHAI J P, LI Q, et al. Effects of acidic formaldehyde treatment of peanut hull on its adsorptive capacities for heavy metals[J]. Environmental Pollution & Control, 2007,11(29):837-840(in Chinese).
- [25] 孙昌梅.含亲水性链结构的聚苯乙烯基螯合吸附剂[D].天津:天津大学,2006.
SUN C M. Study of polystyrene-based chelating adsorbents with different hydrophilic chain structure. [D].Tianjin:Tianjin University,2006 (in Chinese).
- [26] 王增娣,殷平,曲荣君,等.氨基磷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.
WANG Z D, YIN P, QU R J, et al. Adsorption of Hg(II) on silica-gel functionalized by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid in ethanol solutions.[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 32(6):588-595(in Chinese).