

李凝玉,傅庆林,郭彬,等. 2012. 改性明矾浆吸附剂的制备及其除镉性能研究[J]. 环境科学学报, 32(4): 808-814

Li N Y, Fu Q L, Guo B, et al. 2012. Alum plasma modification and its adsorption characteristics of cadmium[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(4): 808-814

改性明矾浆吸附剂的制备及其除镉性能研究

李凝玉,傅庆林*,郭彬,李华,丁能飞,刘琛,林义成,景金富

浙江省农业科学院 环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021

收稿日期:2011-06-08 修回日期:2011-08-16 录用日期:2011-08-25

摘要:以明矾生产中产生的废弃物明矾浆为原材料,采用热酸改性、热碱改性、焙烧改性和巯基化改性 4 种方法进行活化处理,得到新型除镉(Cd)吸附剂.同时,考察了 Cd^{2+} 初始浓度、pH 值和吸附剂投加量对改性明矾浆吸附去除 Cd^{2+} 的影响,并采用扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)、用红外光谱(IR)等仪器对吸附剂进行表征.结果表明,热碱改性明矾浆具有较好的吸附 Cd^{2+} 的性能,其饱和吸附量为 $5.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而原明矾浆的饱和吸附量仅为 $0.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;热酸改性、焙烧改性和巯基化改性 3 种明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附性能与原明矾浆相比没有显著差异.改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附规律符合 Langmuir 等温方程式,其吸附机制主要为表面吸附.溶液 pH 值会显著影响改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量和吸附率.综合而言,在 $\text{pH}\geq 7$ 时,热碱改性明矾浆具有较好的去除 Cd^{2+} 能力.

关键词:明矾浆;改性;除镉;吸附;废水

文章编号:0253-2468(2012)04-808-07 中图分类号:X703.1 文献标识码:A

Alum plasma modification and its adsorption characteristics of cadmium

LI Ningyu, FU Qinglin*, GUO Bin, LI Hua, DING Nengfei, LIU Chen, LIN Yicheng, JING Jinfu

Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021

Received 8 June 2011; received in revised form 16 August 2011; accepted 25 August 2011

Abstract: This research was devised to modify alum from alum production so that the cadmium removal adsorbents can be obtained. First, Alum plasma, a waste tailing of alum production, was employed as raw materials and processed via four experimental approaches, which include heat acid activation, heat alkali activation, heat activation and thiol modified activation sorbents. Then, the obtained Cd removal sorbents were examined, and their impacts on pH values, input of alum plasma and initial Cd^{2+} concentration on the sorption capacity were assessed. Furthermore, the modified alum plasmas were characterized using scanning electron microscopy microanalysis (SEM), specific surface area (BET) and infrared spectra (IR). The research outcomes demonstrated that the heat alkali activation alum plasma enhanced Cd^{2+} removal capacity substantially, with the maximum Cd^{2+} adsorption capacity of the alum plasma of $5.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a lot higher than the original alum plasma of $0.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Moreover, the Cd^{2+} adsorption capacity of the heat alkali activation alum plasma complied with the Langmuir isotherm, showing as surface complexation. Likewise, solution pH significantly affected the sorption capacity and the removal efficiency. To summarize, heat alkali activation alum plasma has great advantages in dealing with the wastewater of high Cd^{2+} concentration when $\text{pH}\geq 7$.

Keywords: alum plasma; activation; cadmium removal; adsorption; wastewater

1 引言(Introduction)

重金属离子是机械加工、矿山开采、钢铁及有

色金属冶炼和部分化工企业排放废水中常见的污染物,且它们在水中的性质比较稳定,很难移除,因而对环境的危害比较大.如 Cd^{2+} 等重金属元素已

基金项目: 国家博士后科学基金(No. 20100481446);浙江省科技厅公益性项目(No. 2010C33158, 2011C23054);国家自然科学基金(No. 41001184, 40901111);农业部公益性行业(农业)科研专项(No. 200903001-1-7);环保部水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2008ZX07101-006);浙江省科技计划面上项目(No. 2009C33121)

Supported by the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (No. 20100481446), the Project of Department of Science and Technology of Zhejiang Province, China (No. 2010C33158, 2011C23054), the National Natural Science Foundation of China (No. 41001184, 40901111), the Special Research Foundation of Department of Agriculture Industry Public Welfare (No. 200903001-1-7), the Water Pollution Control, Senator with the Management of Science and Technology Major Projects (No. 2008ZX07101-006) and the Surface Project of Science and Technology Plan of Zhejiang Province, China (No. 2009C33121)

作者简介: 李凝玉(1981—),女,博士,E-mail: liningyu259@126.com; *通讯作者(责任作者), E-mail: fuql161@yahoo.com.cn

Biography: LI Ningyu (1981—), female, Ph. D., E-mail: liningyu259@126.com; *Corresponding author, E-mail: fuql161@yahoo.com.cn

被证实对人类和哺乳动物具有致癌作用(仲维科等,2001)。由于废水中所含重金属离子的浓度较低,因而给回收和处理带来了一定的难度。目前,常见的重金属废水处理方法主要有化学沉淀法、氧化还原法、吸附法、电解法、电渗析法、浓缩法、生物法等。而国内外当前运用不同吸附材料吸附重金属的研究较为活跃,吸附法的关键在于高效经济吸附剂的选择与制备(钱勇,2011)。近年来,研究发现一些富含铁铝物质的工业副产品在钝化重金属方面有卓越的表现(Nadaroglu *et al.*, 2010; Santona *et al.*, 2006; 王林江等,2004; Liu *et al.*, 2007)。由于铁铝氧化物能对重金属产生化学专性吸附,课题组前期的研究表明,富含铁铝氧化物的明矾浆对重金属同样具有很强的固持作用。

明矾浆是利用水浸法生产明矾时的副产物经过干燥后所得白色块状固体。经测定,明矾浆富含 Al、Si、K 等活性离子和植物有益、必需元素,化学性质基本稳定,磨碎后具有粒度细、分散性好、比表面积大等特点(金春华等,2005)。金春华等(2004)的研究表明,明矾浆具有优良的阳离子交换性能和吸附性能。同时,明矾浆还是在生产钾明矾过程中排放的废料,由于生产厂一般集中排放,这就造成了附近地区的污染,研究发现,浙江省温州市矾矿及附近生产钾明矾的乡镇企业,每年会排放大量矾浆,严重污染环境,危害农业生产及近海水产养殖业,成为浙南闽北地区的一大公害(陆开宏等,2002)。如果能够对明矾浆合理加以利用,则既可实现废弃资源的再生利用,又能为环保技术领域提供新型廉价吸附材料。

因此,本研究以明矾浆为原料,采用热酸改性、热碱改性、焙烧改性和巯基化改性 4 种方法进行活化处理,利用改性明矾浆作为新型吸附剂用于吸附去除水中微量 Cd^{2+} 污染物,研究考察改性明矾浆吸附剂吸附 Cd^{2+} 的效能,以及明矾浆投加量和 pH 值等因素对 Cd^{2+} 吸附效果的影响,并对改性明矾浆吸附剂的结构特性进行表征,探讨其吸附去除 Cd^{2+} 的机制,以期获得高效的去除重金属 Cd^{2+} 的材料,并为明矾浆这类廉价矿物吸附剂的进一步开发和利用提供科学依据。

2 材料方法(Materials and methods)

2.1 材料

明矾浆样品采自温州矾矿,具体组成(质量分

数)见表 1。明矾浆干燥后呈结块状,将其磨碎,过 100 目筛,水洗至中性,60 °C 烘干后备用。

表 1 明矾浆组成

Table 1 The basis of alum plasma

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺
24.26%	46.20%	4.66%	0.48%	12.04%	2.78%	2.86%	6.18%

2.2 研究方法

明矾浆改性方法分为热酸改性、热碱改性、焙烧改性和巯基化改性 4 种。

热酸改性明矾浆制备:将粉碎后过 100 目筛的明矾浆和 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液按 1:10 的固液比(g·mL⁻¹)配制成明矾浆溶液,在 80 °C 水浴中加热 2 h。加热结束后,用蒸馏水洗涤数次,除去氯离子,直至用 AgNO₃ 检测溶液中无白色沉淀为止。室温下静置沉淀,待明矾浆沉淀在杯底后倒出上清液,将烧杯放入烘箱,于 65 °C 烘干备用(贾娜等,2006。).

热碱改性明矾浆制备:将粉碎后过 100 目筛的明矾浆和 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液按 1:10 的固液比(g·mL⁻¹)配制成明矾浆溶液,在 80 °C 水浴中加热 2 h。加热结束后,用蒸馏水将明矾浆的 pH 洗至中性,室温下静置沉淀,待明矾浆沉淀在杯底后倒出上清液,将烧杯放入烘箱,于 65 °C 烘干备用(李燕中等,2006。).

高温焙烧改性明矾浆制备:在马福炉完成,明矾浆在 800 °C 下焙烧 2 h,焙烧结束后冷却至室温,经水洗至中性并烘干、研磨,过 100 目筛备用。

巯基化改性明矾浆制备:在具塞锥形瓶中先加入 200 mL 巯基乙酸和 140 mL 乙酸酐,再加 5 滴硫酸,混匀,然后加入 200 g 过 100 目筛的明矾浆,搅拌均匀,加盖,放入 80 °C 恒温烘箱中 8 h 后取出,过滤,水洗至中性,除去残留的巯基乙酸,于避光处自然干燥,之后放在避光密封的容器中保存备用(张瑾等,2005)。

以 4 种改性明矾浆和原明矾浆共 5 种材料作为吸附剂,采用静态法进行试验,具体操作为:称取 0.5000 g 样品,置于 50 mL 塑料离心管中,按照固液比为 1:50 (g·mL⁻¹) 加入不同浓度 (0、2、5、10、20、40、80、100 mg·L⁻¹, 背景溶液为 0.01 mmol·L⁻¹ KNO₃) 的 Cd^{2+} 溶液,调节 pH 为 7。然后将离心管放入恒温振荡器中于 25 °C 平衡 12 h。平衡结束后,高速离心 10 min,上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,由火焰原子吸收分光光度法测定滤液中 Cd^{2+} 浓度,由初

始浓度与平衡浓度之差计算吸附量和吸附率,同时做空白样品. 根据平衡前后溶液 Cd^{2+} 浓度之差,计算各种钝化剂对 Cd^{2+} 的吸附量. 同样用此方法分别测定不同 pH 和改性明矾浆投加量条件下对 Cd^{2+} 的吸附量. 平衡吸附量 Q 根据式(1)计算,吸附率 Y 根据式(2)计算.

$$Q = V(C_0 - C_e) / m \quad (1)$$

$$Y = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q 为吸附平衡后单位质量干物质上所吸附的 Cd^{2+} 质量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Y 为溶液中 Cd^{2+} 的吸附率, C_0 为溶液 Cd^{2+} 的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为溶液中 Cd^{2+} 的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为含 Cd^{2+} 溶液的体积 (mL), m 为吸附剂质量 (g).

2.3 测试项目及方法

对改性后所得明矾浆进行粒度和比表面积等结构表征. 样品的显微照片观察采用 30 kV HITACHI S23000N 型扫描电镜 (SEM), 比表面积采用 BET 氮气吸附法测定 (ASAP2000), 红外光谱分析由傅里叶变换红外光谱仪测定 (Vector 22), 样品 pH 用 Orion pH 计检测. 所有试剂均采用分析纯, 所用器皿在使用前经稀盐酸浸泡 12 h, 经水洗干净后, 去离子水冲洗 4 次, 烘干使用. 设计平行实验 (3 次), 并取平均值进行数据分析.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 钝化剂对 Cd^{2+} 的等温吸附

当反应达到平衡后, 不同吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附量和等温吸附曲线如图 1 所示. 由图 1a 可知, 随着溶液中 Cd^{2+} 浓度的增大, 改性明矾浆对其吸附量也逐渐增大, 其中, 热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量呈急剧增加趋势, 其等温曲线斜率最大. 当溶液中 Cd^{2+} 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其等温曲线仍呈上升趋势, 说明热碱改性明矾浆还没有达到吸附饱和, 此时的吸附量为 $4.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 由于改性明矾浆吸附点位不同, 随着平衡液中 Cd^{2+} 浓度的增大, 不同改性明矾浆趋于饱和和吸附量也有所不同. 而原明矾浆、热酸改性明矾浆、高温焙烧和巯基化明矾浆在溶液中 Cd^{2+} 浓度大于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cd^{2+} 吸附量的增加趋势明显减缓, 趋于吸附饱和, 其饱和吸附量分别为 0.55 、 0.41 、 0.35 和 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 因此, 热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附效能优于其它明矾浆.

从吸附率的变化曲线 (图 1b) 可以看出, 热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附率较高, 在试验的 Cd^{2+} 浓

度范围内, 热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附率为 $48.9\% \sim 100\%$, 说明热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附能力较强. 热碱改性明矾浆对溶液中 Cd^{2+} 的吸附率不同于其它明矾浆, 当溶液中 Cd^{2+} 浓度小于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中的 Cd^{2+} 基本上全部被热碱改性明矾浆所吸附; 当溶液中 Cd^{2+} 浓度大于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着溶液中 Cd^{2+} 浓度的增加, 吸附率逐渐降低. 而另外 4 种明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附率随着溶液中 Cd^{2+} 浓度的增大而显著降低. 在 Cd^{2+} 浓度大于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附率趋于稳定. 但随着 Cd^{2+} 浓度的进一步增大, 吸附率还会继续减小, 这是因为随着吸附的不断进行, 吸附位点不断减少, 尽管吸附量会随着吸附质浓度的增大而增大, 但由于吸附质浓度增幅更大, 因而导致吸附率减小.

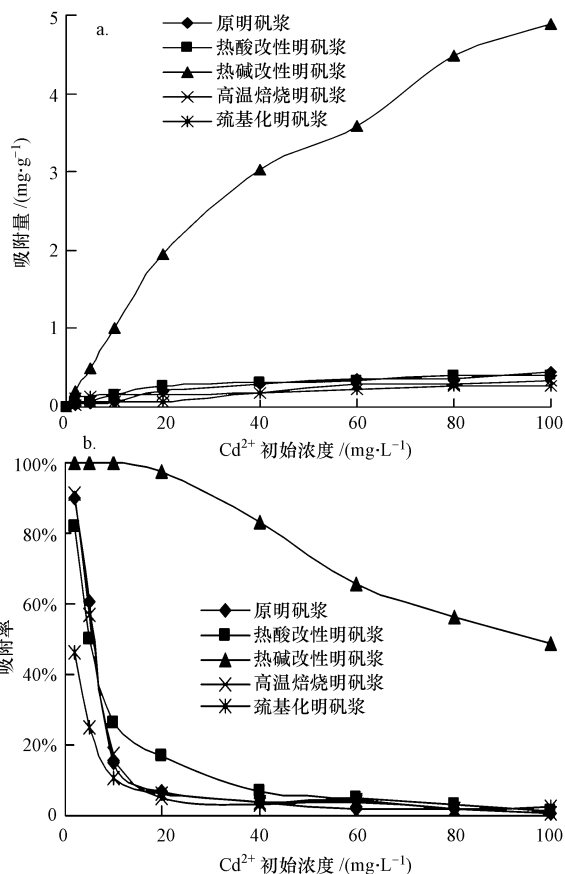


图 1 原明矾浆和改性明矾浆对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线和吸附率曲线 ($\text{pH} = 6$, 25°C)

Fig. 1 The isothermal adsorption of Cd^{2+} removal by the modified alum plasma ($\text{pH} = 6$, 25°C)

明矾浆主要为无定形态铁铝氧化物, 对明矾浆热碱改性后, 由于氢氧化钠的“清理”作用, 使得原来被其他离子占据的铁铝氧化物微孔结构释放出

来,因而增加了比表面积. 通过扫描电镜分析得到,经过热碱改性后,明矾浆颗粒平均粒径与改性前相比显著降低,比表面积也显著增加. 通过比较不同处理可以发现,热碱改性能显著提高明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附容量($p < 0.01$). 这可能是由于热碱改性的过程中,明矾浆中铁铝氧化物结构遭到一定程度的破坏,使部分吸附位点暴露出来,同时增大了与 Cd^{2+} 的接触面积,从而增大了对 Cd^{2+} 的吸附容量. 研究还发现,与原明矾浆相比,热酸改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量略微增加. 这可能是由于在酸洗过程中,一些金属阳离子被溶解释放出来,并在一定程度上改变了明矾浆的矿物结构,增加了 Cd^{2+} 的吸附位点. 而高温焙烧改性和巯基化改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量与原明矾浆相比均有所降低,但降幅不大.

3.2 等温吸附模型

在静态实验中,吸取不同初始浓度的 Cd^{2+} 溶液(0.2、5、10、20、40、80、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)进行等温吸附实验,考察当反应达到平衡状态时 Cd^{2+} 在固液相之间分布情况. 实验数据用 Langmuir 吸附等温线拟合,其等温吸附方程为:

$$X = Q_m k C_e / (1 + k C_e) \quad (3)$$

式中, X 为吸附到吸附剂上的 Cd^{2+} 量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_m 为饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e 是平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k 为系数.

Langmuir 吸附等温线拟合及数据计算结果见表 2,结果表明,热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附等温线与 Langmuir 吸附等温式拟合度最好($R^2 = 0.98$),这说明热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附相对符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附. 其对 Cd^{2+} 的饱和吸附量为 5.41 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是原明矾浆饱和吸附量的 13.5 倍. 这也反映了经过热碱改性处理后,由于比表面积的增加,可提供的活性吸附位也随之增加,从而引起 Cd^{2+} 去除量的增加. 尹奇德等(2008)利用污泥灰作为 Cd^{2+} 吸附剂的研究表明,当 pH 值约为 6.0 ~ 6.5 时,污泥灰对 Cd^{2+} 的饱和吸附量为 1.21 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 孙道兴等(2008)的研究表明,利用赤泥作为处理废水重金属的吸附剂时,赤泥对 Cd^{2+} 的饱和吸附量为 0.24 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 饱和吸附量是衡量吸附剂吸附能力的一个重要指标,因此,将本研究中的热碱改性明矾浆应用于废水中 Cd^{2+} 的去除具有很大的潜力.

表 2 改性明矾浆吸附 Cd^{2+} 的 Langmuir 方程拟合结果

Table 2 The Langmuir parameters of Cd^{2+} adsorption by the activated alum plasma

样品	Q_m /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k	R^2
原明矾浆	0.40	0.055	0.95
热酸改性明矾浆	0.48	0.865	0.91
热碱改性明矾浆	5.41	0.228	0.98
高温焙烧明矾浆	0.41	0.036	0.95
巯基化明矾浆	0.29	0.169	0.84

3.3 吸附剂投加量对吸附 Cd^{2+} 的影响

取 Cd^{2+} 初始浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样 20 mL,背景溶液为 0.01 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 , pH 控制在 6.0 ~ 7.0 之间,温度为 25 $^\circ\text{C}$,在此条件下考察不同改性明矾浆投加量(0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g)对 Cd^{2+} 吸附量和吸附率的影响,结果见图 2. 由图 2 可知,改性明矾浆的投加量对吸附效果有显著影响,随着改性明矾浆用量的增加,改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量和吸附率都明显升高. 热碱改性明矾浆对

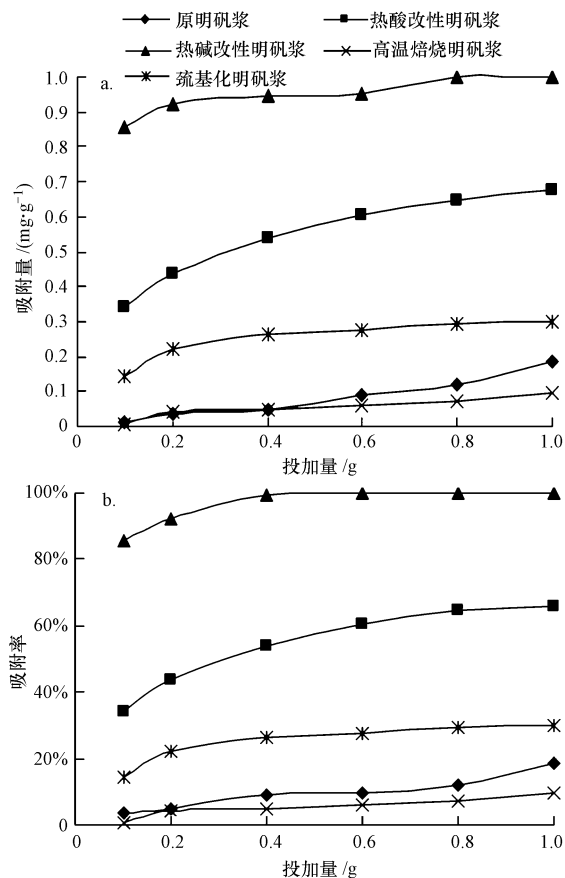


图 2 改性明矾浆投加量对 Cd^{2+} 吸附量和吸附率的影响 ($C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$)

Fig 2 Effect of input dose on the Cd^{2+} removal by the modified alum plasma ($C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$)

Cd^{2+} 的吸附量在投加量为 0.4 g 时达到平衡,即使在最小投加量 0.1g 时其对 Cd^{2+} 的吸附率也可达到 85.7%,投加量大于 0.4 g 时对 Cd^{2+} 的吸附率接近 100%,表现出对 Cd^{2+} 极强的吸附能力.因此,对于热碱改性明矾浆而言,水中 Cd^{2+} 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的最佳投加量为:1 L 废水加入 20 g 较为合适.热酸改性明矾浆在投加量为 0.8 g 时达到吸附平衡,其最大吸附率为 65.6%. 巯基化改性明矾浆在投加量为 0.4g 时就达到吸附平衡,此后随着投加量的增加吸附率的变化幅度并不大. 高温焙烧改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附能力与原明矾浆相似,其饱和和吸附量为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,远低于热碱改性明矾浆.

3.4 pH 值对改性明矾浆吸附 Cd^{2+} 的影响

取 Cd^{2+} 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液 20 mL,背景溶液为 $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$,在 25°C 时,分别考察不同 pH(2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0) 条件下,改性明矾浆对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线和吸附率,结果如图 3 所示.由图 3 可知,pH 值是影响改性明矾浆吸附 Cd^{2+} 的主要因素,不同改性明矾浆对 pH 值的响应也不同,在 pH 值为 3.0~7.0 的

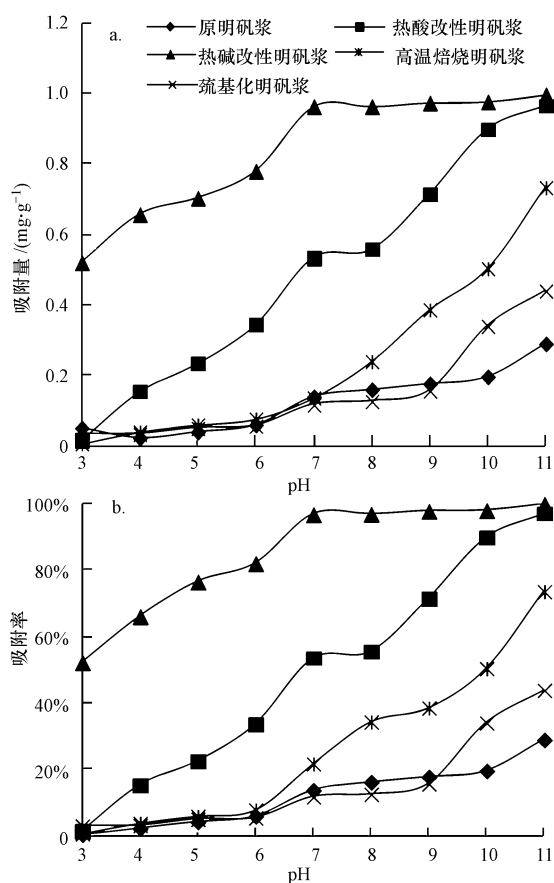


图 3 溶液 pH 值对改性明矾浆吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 3 Effect of pH on the Cd removal by the modified alum plasma

范围内,5 种明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量随 pH 值的升高而显著增大. pH = 7.0 时热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, pH 值 > 7 时热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量和吸附率均不受 pH 值升高的影响;高温焙烧明矾浆和原明矾浆在 pH 为 7.0~9.0 的范围内,对 Cd^{2+} 的吸附量趋于稳定,pH 值 > 9.0 时吸附量随 pH 值的升高而增大;热酸改性明矾浆和巯基化改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附量和吸附率随 pH 值的升高而显著增大. 总体而言,在 $\text{pH} < 6.0$ 的条件下不利于对 Cd^{2+} 的吸附,这可能是由于颗粒表面更多地吸附了 H^+ ,占据了 Cd^{2+} 的吸附位,表面负电荷减少,大大降低了改性明矾浆与 Cd^{2+} 的结合力(彭荣华等, 2006). 随着 pH 值的升高,溶液中的 H^+ 的浓度下降,从而减少了 H^+ 对 Cd^{2+} 竞争吸附的影响,使得 Cd^{2+} 有更多的机会接近表面活性位.

3.5 吸附剂的表征

利用扫描电镜(SEM)观测原状明矾浆及改性明矾浆吸附剂的微观形貌,结果显示,热酸改性明矾浆、高温焙烧明矾浆和巯基化明矾浆的 2000 倍扫描电镜图与原明矾浆相似(因此仅给出原明矾浆的扫描电镜图),而热碱改性明矾浆吸附剂外表面变得粗糙多孔,表面结构与原明矾浆相比变得疏松,粒径变小(图 4),表明在热碱改性过程中发生了明

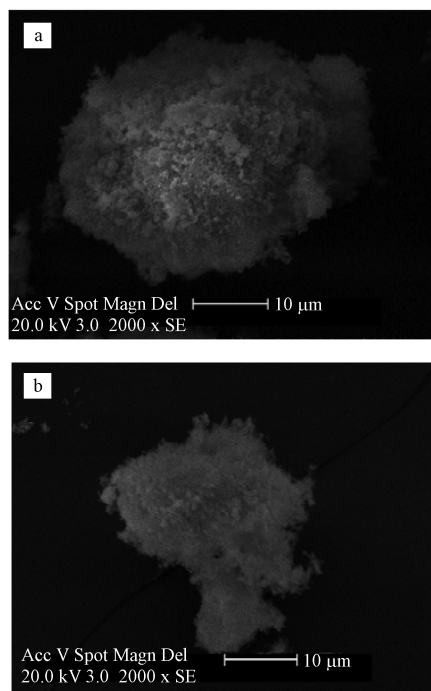


图 4 原状明矾浆 (a) 和热碱改性明矾浆 (b) 扫描电镜图片 (200 kV, 2000 倍)

Fig. 4 SEM micrograph of the particles of the raw (a) and the heat alkali activation (b) alum plasma (200 kV, $\times 2000$)

明矾浆表面侵蚀现象.同时,比表面积测定结果(表 2)表明,热碱改性明矾浆比表面积由改性前(原明矾浆)的 $15.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到改性后的 $35.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,增加了 127.7%,从而提高了吸附能力.

表 2 原状明矾浆和不同改性明矾浆的比表面积

明矾浆类型	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
原状明矾浆	15.5
热酸改性明矾浆	19.1
热碱改性明矾浆	35.3
高温焙烧明矾浆	6.9
硫化明矾浆	29.7

对原明矾浆和 Cd^{2+} 吸附效果较好的热碱改性明矾浆样品进行红外光谱(IR)分析,结果见图 5.由图 5 可知,热碱改性明矾浆的红外光谱图与原明矾浆谱图相比有明显差异,主要包括 Si-O 、 O-H 及其它无机物振动.在中红外区,原明矾浆和热碱改性明矾浆的红外光谱图分别在 3481 和 3442 cm^{-1} 两处出现了一个比较宽大的吸收峰,这个宽峰是羟基 O-H 的氧氢伸缩振动,说明两种明矾浆中均含有结晶水;在原明矾浆谱图中 1092 cm^{-1} 处产生了一个峰值,属于 Si-O-Si 的伸缩振动吸收峰,热碱改性后 1083 cm^{-1} 处出现了一个小峰值,热碱改性后

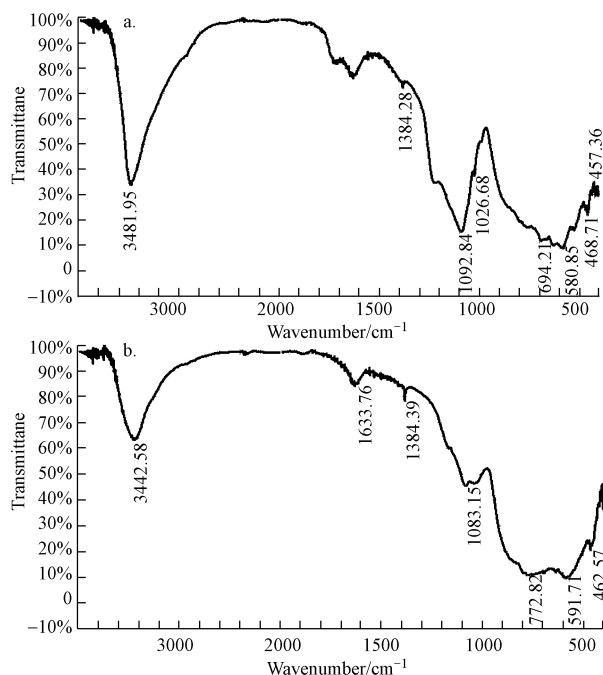


图 5 原明矾浆(a)和热碱改性明矾浆(b)的 IR 吸收图谱

Fig. 5 IR infrared spectrogram of the particles of the raw (a) and the heat alkali activation(b) alum plasma

的明矾浆其矿物结晶度降低,内部结构排列变得不规则,对称性降低,基团振动频率不再是几个固定的值,在光谱上表现为吸收带加宽,谱带数目减少.这个结果与扫描电镜结论一致,热碱改性后的明矾浆表面结构与原明矾浆相比变得疏松,粒径变小,比表面积变大,吸附能力增强.

4 结论(Conclusions)

1) 以生产明矾的副产物明矾浆为原料,采用 4 种改性方法制备得到不同的 Cd^{2+} 吸附剂,结果表明,热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附能力最大,其对 Cd^{2+} 的饱和吸附量为 $5.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是原明矾浆饱和吸附量的 13.5 倍.表明热碱改性明矾浆是一种极具应用潜力的重金属 Cd^{2+} 的吸附剂.

2) pH 值对改性明矾浆吸附 Cd^{2+} 的能力有较大影响,pH 越高, Cd^{2+} 的吸附率越高,但对热碱改性明矾浆而言,当 pH 值 < 7 时,吸附量和吸附率都随着 pH 值的增大而增大,当 pH 值 > 7 时,吸附量和吸附率随 pH 值的增大而趋于稳定.

3) 热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 的吸附率随溶液中 Cd^{2+} 初始浓度的增加而下降,吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,说明热碱改性明矾浆对 Cd^{2+} 吸附是单分子层吸附,饱和吸附量随热碱改性后比表面积的增加而增大.

责任作者简介:傅庆林(1963—),男,博士,研究员,主要从事土壤改良和作物抗逆性研究,发表论文 90 余篇,其中 SCI 和 EI 源收录 7 篇. E-mail: fuql161@yahoo.com.cn.

参考文献(References):

- 贾娜,王海滨,霍冀川. 2006. 改性海泡石对 Zn^{2+} 离子的吸附研究[J]. 中国矿业, 15(4): 70-42
- Jia N, Wang H B, Huo J C. 2006. The Study on adsorption of Zn^{2+} by modified meerschaum [J]. China Mining Magazine, 15(4): 70-42 (in Chinese)
- 金春华,陆开宏,王扬才,等. 2005. 浙江省 3 座饮用水水库的蓝藻控制对策及效果[J]. 水利渔业, 25(3): 50-55
- Jin C H, Lu K H, Wang Y C, et al. 2005. Effects of cyanobacteria pollution and control methods of three drinking water reservoirs of Zhejiang Province [J]. Reservoir Fisheries, 25(3): 50-55 (in Chinese)
- 金春华,陆开宏,王扬才. 2004. 改性明矾浆和滤食性动物控制月湖的蓝藻水华[J]. 宁波大学学报(理工版), 17(2): 147-151
- Jin C H, Lu K H, Wang Y C. 2004. Study on control of blue-green blooms in moon lake by using ameliorated alum plasma and filter-feeding animals [J]. Journal of Ningbo University (NSEE), 17

- (2): 147-151 (in Chinese)
- 李燕中, 刘昌俊, 栾兆坤, 等. 2006. 活化赤泥吸附除磷及其机理的研究 [J]. 环境科学学报, 26(11): 1775-1779
- Li Y Z, Liu C J, Luan Z K, *et al.* 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using activated red mud [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26(11): 1775-1779 (in Chinese)
- 陆开宏, 晏维金, 苏尚安. 2002. 富营养化水体治理与修复的环境生态工作—利用明矾浆和鱼类控制桥墩水库蓝藻水华研究 [J]. 环境科学学报, 22(6): 732-737
- Lu K H, Yan W J, Su S A. 2002. Environmental and ecological engineering on control and remediation of eutrophicated waterbodies: by using ameliorated alum plasma and fishes to control blue-green blooms of qiaodun reservoir [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 22(6): 732-737 (in Chinese)
- Liu Y, Lin C, Wu Y. 2007. Characterization of red mud derived from a combined bayer process and bauxite calcinations method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 255-261
- Nadaroglu H, Kalkan E, Demir N. 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 251: 90-95
- 潘万成, 夏瑞界. 1993. 利用矾浆制备聚合氯化铝铁 [J]. 化学世界, 11: 563-567
- Pan W C, Xia R J. 1993. Using alum plasma preparation of polymeric aluminum ferric chloride [J]. *Chemical World*, 11: 563-567 (in Chinese)
- 彭荣华, 李晓湘. 2006. 酸改性膨润土吸附去除镍镉离子的研究 [J]. 材料保护, 1: 65-67
- Peng R H, Li X X. 2006. The study of adsorption Ni^{2+} and Cd^{2+} using acid modified bentonite [J]. *Materials Protection*, 1: 65-67 (in Chinese)
- 钱勇. 2011. 工业废水中重金属离子的常见处理方法 [J]. 广州化工, 39(5): 130-131
- Qian Y. 2011. The common processing method of heavy metal ion in industrial wastewater [J]. *Guangzhou Chemical*, 39(5): 130-131 (in Chinese)
- 孙道兴, 王馥琴. 2008. 赤泥脱除废水中重金属离子的研究 [J]. 无机盐工业, 40(8): 47-49
- Sun D X, Wang F Q. 2008. Study on removal of heavy metal ions in wastewater by red mud [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 40(8): 47-49 (in Chinese)
- Santona L, Castaldi P, Melis P. 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 324-329
- 王林江, 谢襄漓, 文小年. 2004. 赤泥在环境污染修复中的应用 [J]. 桂林工学院报, 24(3): 381-383
- Wang L J, Xie X L, Wen X N. 2004. Application of red mud in the remediation of environmental pollution [J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 24(3): 381-383 (in Chinese)
- 尹奇德, 夏畅斌, 何湘柱. 2008. 污泥灰对 Cd(II) 和 Ni(II) 的吸附作用研究 [J]. 材料保护, 41: 80-82
- Yi Q D, Xia C B, He X Z. 2008. Adsorption and removal of Cd^{2+} and Ni^{2+} ions in electroplating wastewater by urban sewage sludge ash [J]. *Materials Protection*, 41: 80-82 (in Chinese)
- 张瑾, 李慧芝. 2005. 巯基活性炭分离富集发射光谱法同时测定金、铂、钯和铑 [J]. 稀有金属材料与工程, 34(6): 1005-1008
- Zhang J, Li H Z. 2005. Determinations of Au, Pt, Pd and Ti by atomic emission spectrometry after separation and enrichment of sulfhydryl group carbon powder [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 34(6): 1005-1008 (in Chinese)
- 仲维科, 樊耀波, 王敏健. 2001. 我国农作物的重金属污染及其防止对策 [J]. 农业环境保护, 20(4): 270-272
- Zhong W K, Fan Y B, Wang M J. 2001. Pollution of heavy metals on crops and its countermeasures in China [J]. *Agr-environmental Protection*, 20(4): 270-272 (in Chinese)