栗婷, 闫金婷, 彭囿凯, 等. 吸附材料吸附解吸重金属元素 Cd、Ni 试验[J]. 黑龙江农业科学, 2019(12): 61-64.

吸附材料吸附解吸重金属元素 Cd、Ni 试验

栗 婷,闫金婷,彭囿凯,汪庆华

(西安市农产品质量安全检验监测中心,陕西 西安 710077)

摘要:为优化重金属吸附材料的稳定性,通过对比分析,探讨了 pH 条件、吸附材料加入量、吸附时间对吸附材料吸附效果的影响及 pH 条件、时间对吸附材料解吸效果的影响。结果表明:吸附效果随着 pH 的升高而升高,之后趋于平衡;吸附材料吸附率随吸附材料加入量(固液比)的增加而增加,当固液比达到 1:150 左右时吸附效果最好;吸附材料对镉、镍元素的吸附速率很快,在 5 min 之内吸附率基本达到最大值,在 2 h 之内基本趋于稳定;吸附材料分别经过再生处理,吸附效果变化不大;溶液 pH 的及解吸时间对解吸率影响不大,吸附材料具有相当好的稳定性,重复利用率高。

关键词:吸附材料;重金属;吸附效果;解吸效果

随着社会工业化的快速发展,环境污染问题 日趋严重,重金属废弃物数量超过了环境的自净 能力。污水灌溉、金属矿场废弃物、交通运输等是 土壤重金属元素的主要来源[1]。土壤是农业生产 的主要载体,部分重金属经过作物积累、富集进入 食物链,重金属 Cd、Pb、Hg、As、Ni 等具有显著的 生物毒性。镉米、砷毒、血铅等重金属污染危害近 年来时有发生,土壤重金属污染已经成为土壤污 染中倍受关注的公共问题之一[2],土壤重金属污 染修复技术也得到长足发展,重金属钝化剂由于 原料来源方便,价格便宜,操作简单,适合大面积 土壤改良等优点而广泛使用。本研究中使用的修 复材料为有机/无机复合材料,经再生可多次循环 使用,其是以硅胶为无机刚性骨架,经过活化,改 性处理,接枝聚胺脂类有机物,得到聚胺脂/硅胶 复合吸附材料,是一种新型有机/无机复合功能材 料[3]。本试验主要研究吸附材料的吸附解吸机 理,优化吸附材料最佳吸附条件、吸附量,吸附时 间及吸附材料的稳定性。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 标准溶液 100 mg·L¹ Cd²+ 及 100 mg·L¹ Ni²+标准储备液,由农业部环境保护科研监测所

收稿日期:2019-07-28

基金项目:西安市科技创新支持计划项目[NC1504(5)]。

第一作者简介: 栗婷(1982-), 女, 硕士, 农艺师, 从事农业环境及农产品质量安全检测工作。 E-mail: 109431624@qq. com。

通迅作者:汪庆华(1974-),男,学士,高级畜牧师,从事农业环境及农产品质量安全检测工作。E-mail: 109431624@qq.com。

研制的有证标准物质。

1.1.2 吸附材料 陕西厚亿节能环保新材料科 技有限公司生产。

1.1.3 试验仪器 原子吸收分光光度计:美国 VARIAN 公司,型号 EL06073267;酸度计: METTLER TOLEDO 公司,型号 FE28。

1.2 方法

1.2.1 吸附试验 取一定量已知浓度的重金属离子溶液放入烧杯中,加入一定量的新型吸附材料。按设计要求调节溶液酸碱度,室温下振荡一定时间,取出过滤,蒸馏水洗涤,用原子吸收分光光度 法测定 滤液中 Ni²⁺、Cd²⁺的浓度,计算 Ni²⁺、Cd²⁺的吸附率。

吸附量计算公式:吸附量(q) = V(Co - C)/M,单位为 mg·kg⁻¹。式中,V 为重金属溶液的体积,单位为 mL;Co 为重金属溶液起始浓度,单位为 mg·L⁻¹;C 为吸附后重金属溶液浓度,单位为 mg·L⁻¹;M 为吸附材料用量,单位为 g。吸附率= $100 \times (Co - C)/Co$;固液比=吸附材料(g)/吸取的溶液体积(mL)。

1.2.2 pH 对吸附材料吸附 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响取 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的初始浓度分别为 $30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的水样各 50.00 mL,分别加入 0.50 g 吸附材料,调节溶液的 pH 为 4.0.5.0.5.5.6.0.6.5.7.0.7.5.8.0,按 <math>1.2.1 试验方法进行吸附试验。计算不同 pH 条件下吸附材料对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附率。

1.2.3 吸附材料加入量对吸附材料吸附 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响 取 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的初始浓度分别为 $100~mg \cdot L^{-1}$ 的水样各 50.00~mL,pH 控制在6.0左

右,吸附材料/溶液(g·mL⁻¹)分别为 1:500、1:300、1:250、1:200、1:150、1:100、1:50。按 1.2.1试验方法进行吸附试验。计算不同加入量的吸附材料对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附率。

1.2.4 吸附时间对吸附材料吸附 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响 取 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的初始浓度分别为 $30~mg \cdot L^{-1}$ 和 $50~mg \cdot L^{-1}$ 的水样各 50.00~mL,加人 0.50~g 吸附材料调节溶液的 pH 为 6.0,吸附时间分别设置为 5.15.30.60.90.120.240.360~min。按 <math>1.2.1试验方法进行吸附试验。计算吸附材料加入不同时间对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附率。

1.2.5 吸附材料饱和吸附量的确定 分别取初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^1$ 的 $\text{Cd}^{2+} \cdot \text{Ni}^{2+}$ 溶液 100.00 mL, pH 控制在 6.0 左右,吸附材料/溶液 $(\text{g} \cdot \text{mL}^1)$ 分别为 $1:200 \cdot 1:190 \cdot 1:180 \cdot 1:170 \cdot 1:160 \cdot 1:150$ 。接 1.2.1 试验方法进行吸附试验。计算不同加入量的吸附材料对 $\text{Cd}^{2+} \cdot \text{Ni}^{2+}$ 的吸附率。

1.2.6 吸附材料再生后的吸附效果 吸附材料按优化过的条件吸附 Cd²+、Ni²+后,离心,倒掉上清液,用超纯水清洗吸附材料,离心,倒掉上清液,重复 3 次。加入 25 moL·L¹的硫酸溶液,离心,倒掉上清液,用超纯水清洗几次,得到再生后吸附材料。按以上处理进行吸附-再生分别处理 1、2、3 次。分别取初始浓度为 100 mg·L¹的 Cd²+、Ni²+溶液 100.00 mL,pH 控制在 6.0 左右,镉元素吸附时吸附材料/溶液(g·mL¹)分别为 1:170、1:150;镍元素吸附时吸附材料/溶液(g·mL¹)分别为 1:170、1:150;镍元素吸附时吸附材料/溶液(g·mL¹)分别为 1:170、1:150;镍元素吸附时吸附材料/溶液(g·mL¹)分别为 1:170、1:180。按 1.2.1 试验方法进行吸附试验。

1.2.7 吸附材料解吸 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 随解吸时间的变化 吸附材料按优化过的条件吸附 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 后,离心,上清液测 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度,向剩余的材料中加入 25.00 mL,pH 为 5.0 的水溶液,测定解吸时间分别为 5、10、15、30、60、120、240 min 时的解吸率。

1.2.8 吸附材料解吸 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 随解吸液 pH 的变化 吸附材料按优化过的条件吸附 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 后,离心,上清液测 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度,用超纯水清洗吸附材料,离心,倒掉上清液,重复 3 次。加入 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0 水溶液 25.00 mL 作为解吸液,测定不同 pH 解吸液条件下材料对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的解析率。

1.2.9 数据分析 试验数据采用 Excel 2007 软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 反应溶液 pH 对吸附率的影响

pH 是影响新型吸附材料吸附重金属离子的主要因素,控制着重金属 Cd 的吸附-解吸、沉淀-溶解平衡等过程。由图 1 可知,吸附材料对 Cd²+、Ni²+的吸附先是随着 pH 的升高而升高,之后趋于平衡。pH 由 4.0 上升到 6.5 的过程中,材料对 Cd²+的吸附大幅度上升,pH 大于 6.5 后吸附趋于平衡;pH 由 4.0 上升到 6.0 的过程中,材料对 Ni²+的吸附大幅度上升,pH 大于 6.0 后吸附趋于平衡。

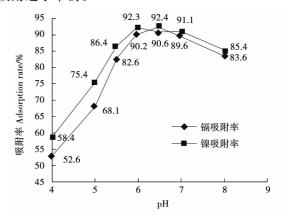


图 1 反应溶液 pH 对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附率的影响 Fig. 1 Effects of pH of reaction solution on the adsorption rate of Cd^{2+} and Ni^{2+}

2.2 吸附材料加入量对吸附率的影响

由图 2 可知,吸附率随吸附材料加入量(固液比)的增加而增加,当固液比达到 1/150 左右时,吸附材料对镍元素的吸附效果较好,之后随着材料投入量的增加变化不大,镉元素情况与镍相似。

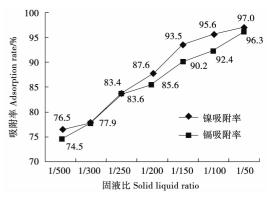


图 2 吸附材料加入量对 Ni²⁺、Cd²⁺吸附率的影响 Fig. 2 Effect of adsorption material addition on adsorption rate of Ni²⁺ and Cd²⁺

2.3 吸附时间对重金属离子吸附率的影响

由图 3 可知,吸附材料对镉、镍元素的吸附速率很快,在 5 min 之内吸附率基本达到最大值,在 2 h 之内基本趋于稳定。

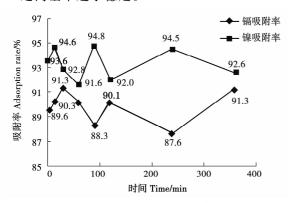


图 3 吸附时间对 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附率的影响 Fig. 3 Effects of adsorption time on adsorption rate of Ni^{2+} and Cd^{2+}

2.4 吸附材料饱和吸附量的确定

进一步将固液比设计细化到 $1/200 \sim 1/150$,结果表明吸附材料投入量在 $1/180 \sim 1/170$ 时吸附材料对镍元素的吸附效果最佳,吸附材料对镍元素的饱和吸附量为 $17 \sim 18~\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;投入量在 $1/170 \sim 1/160$ 时吸附材料对镉元素的吸附效果最佳,吸附材料对镉元素的吸附效果最佳,吸附材料对镉元素的饱和吸附量为 $16 \sim 17~\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 4)。

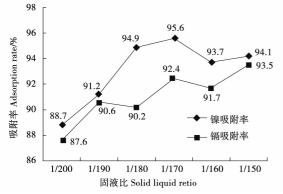


图 4 吸附材料加入量对 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附率的影响 Fig. 4 Effect of adsorption material addition on adsorption rate of Ni^{2+} and Cd^{2+}

2.5 吸附材料再生后的吸附效果

吸附材料分别经过 1、2、3 次再生处理,吸附效果同原材料基本相当,该吸附材料具有相当好的稳定性,重复利用率高(图 5)。

2.6 吸附材料解吸 Cd²⁺、Ni²⁺ 随解吸时间的 变化

随着解吸时间的延长吸附材料的解吸率变化

不大,在解吸到 5 min 时基本达到平衡。证明该吸附材料对镉、镍元素的吸附很稳定,不容易被解吸(图 6)。

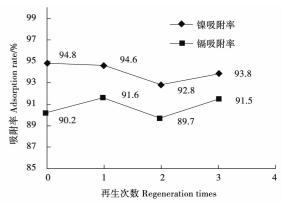


图 5 再生次数对吸附材料吸附率的影响 Fig. 5 Effect of regeneration times on adsorption rate of adsorption materials

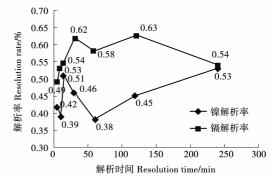


图 6 吸附材料解吸 Cd²⁺、Ni²⁺随解吸时间的变化 Fig. 6 Changes of desorption Cd²⁺ and Ni²⁺ with desorption time of adsorption material

2.7 吸附材料解吸 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 随解吸液 pH 的 变化

溶液 pH 在 5.0~8.0 时,吸附材料解吸效果 随溶液 pH 的变化不明显。材料对镉、镍元素的吸附相对稳定(图 7)。

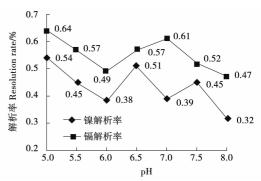


图 7 吸附材料解吸 Cd²⁺、Ni²⁺ 随解吸液 pH 的变化 Fig. 7 Changes of desorption Cd²⁺ and Ni²⁺ with desorption pH of adsorption material

3 结论

pH是影响新型吸附材料吸附重金属离子的主要因素。吸附率随着 pH 升高而升高^[4],在 pH6.0 左右趋于平衡;吸附材料吸附率随吸附材料加入量(固液比)的增加而增加,当固液比达到 1/150 左右时,吸附材料对镉元素的吸附效果较好,之后随着材料投入量的增加变化不大,将固液比细化到 1/200~1/150,当固液比达到 1/170 左右时,吸附材料对镍元素的吸附效果最好,之后随着材料投入量的增加变化不大。吸附材料对镍元素的饱和吸附量为 17~18 mg·g⁻¹,对镉元素的饱和吸附量为 16~17 mg·g⁻¹;吸附材料对镉、镍元素的吸附速率很快,在 5 min 之内吸附率基本达到最大值,在 2 h 之内基本趋于稳定。

吸附材料经过再生处理,吸附效果同原材料基本相当,吸附材料具有相当好的稳定性,重复利用率高;在不同 pH 溶液(pH5.0~8.0)中,或者经过不同解吸时间,吸附材料都表现出良好的稳定性。

参考文献:

[1] 宋伟,陈百明,刘琳.中国耕地土壤重金属污染概况[J].水

- 土保持研究,2013,20(2):293-298.
- [2] 殷飞,王海娟,李燕燕,等.不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报,2015,34(3):438-448.
- [3] 黄东亚,栗婷,任晓姣,等.重金属吸附材料的用量在不同质地土壤中的吸附效果[J].黑龙江农业科学,2018(8):28-31.
- [4] 彭荣华,李晓湘. 酸改性膨润土吸附去除镍镉离子的研究[J]. 材料保护,2006(1):7-8,73-75.
- [5] 蒋秋萍. 渭河西安段沿岸土壤重金属污染特征及镉污染化 学调控研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [6] 石艳玲,王海瑞,张丹,等.改性膨润土处理工业废水研究进展[J].中国资源综合利用,2015,33(5):37-40.
- [7] 陈文娟. 改性膨润土对水中有机污染物和重金属的吸附研究[D]. 南昌:东华理工大学,2013.
- [8] 郑东升. 改性膨润土的制备及其吸附性能的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.
- [9] 罗太安,刘晓东. 改性膨润土对 Cd(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 环境工程,2005(1):80-81.
- [10] 姚诗音,刘杰,王怡璇,等.青葙对镉的超富集特征及累积 动态 研究 [J]. 农业 环境 科学学报,2017,36(8):1470-1476.

Experiment of Adsorption and Desorption of Heavy Metal Elements Cd and Ni in Adsorbed Materials

LI Ting, YAN Jin-ting, PENG You-kai, WANG Qing-hua

(Xi'an Agricultural Product Quality and Safety Inspection and Monitoring Center, Xi'an 710077, China)

Abstract: In order to optimize the stability of heavy metal adsorption materials, the effects of pH condition addition amount of adsorbent material, adsorption time on adsorption effect and pH condition and time on desorption effect of adsorbent material were discussed through comparative analysis. The results showed that the adsorption effect increased with the increase of pH and then tends to balance. The adsorption rate of adsorption material increased with the increase of adsorption material(solid liquid ratio), and the adsorption effect was best when the solid liquid ratio reaches 1:150. The adsorption rate of cadmium and nickel in adsorption materials was very fast, and the adsorption rate basically reached a maximum within 5 minutes, and it was basically stable within 2 hours. Adsorption material was regenerated separately, and the adsorption effect changed little. The pH and desorption time of the solution had little effect on the desorption rate, the adsorption material had a good stability, and the repeated utilization rate was high.

Keywords: adsorption material; heavy metal; adsorption effect; desorption effect