

Synthesis of Thiol-Functionalized Mesoporous Calcium Silicate and Its Adsorption Characteristics for Pb²⁺

Lihua Liu^{1,2*}, Tong Li¹, Jinyan Liu¹, Boqiang Hu¹, Zhihua Zhou^{1,2}, Anping Tang^{1,2}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

²Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, Xiangtan Hunan

Email: *liulihualj@sina.com.cn, 1546044226@qq.com, 870512305@qq.com, 501306287@qq.com, zhou7381@126.com, anpingxt@126.com

Received: Oct. 7th, 2017; accepted: Oct. 18th, 2017; published: Oct. 27th, 2017

Abstract

Thiol-functionalized mesoporous calcium silicate (MCS-SH) was synthesized by post-grafting method using calcium nitrate tetrahydrate and sodium metasilicate nonahydrate as raw materials, cetyl trimethyl ammonium bromide as template, and (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane as modifying agent, and its structures were characterized. The adsorption performance of MCS-SH for Pb²⁺ was investigated, and the adsorptive thermodynamics were explored. The results show that MCS-SH has still maintained mesoporous slit-pore structure in the modification process, with a specific surface area of 129.32 m²·g⁻¹ and pore size mainly distributed in 5-49 nm. The amount of substance of -SH grafted to MCS-SH is calculated to be 0.4594 mmol·g⁻¹ according to the sulfur content determined. The equilibrium adsorption data of MCS-SH for Pb²⁺ fitted to Langmuir model, and fitted better to Redlich-Peterson model. The adsorption of MCS-SH towards Pb²⁺ is an endothermic reaction and spontaneous process driven by an increase in entropy, and there exists both physical and chemical adsorption. The maximum adsorption capacity for Pb²⁺ deduced from the Langmuir model was 618.09 mg·g⁻¹, which is much higher than those of adsorbents in the literature. MCS-SH exhibited an excellent adsorption performance for Pb²⁺ in the pH range of 5.0-7.5.

Keywords

Thiol-Functionalized Mesoporous Calcium Silicate, Lead Ion, Adsorption Performance, Thermodynamics for Adsorption

巯基化介孔硅酸钙的合成及其对Pb²⁺的吸附特性

刘立华^{1,2*}, 李童¹, 刘金燕¹, 胡博强¹, 周智华^{1,2}, 唐安平^{1,2}

*通讯作者。

文章引用: 刘立华, 李童, 刘金燕, 胡博强, 周智华, 唐安平. 巯基化介孔硅酸钙的合成及其对 Pb²⁺的吸附特性[J]. 材料科学, 2017, 7(7): 655-665. DOI: 10.12677/ms.2017.77087

¹湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭

²理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭

Email: *liulihualj@sina.com.cn, 1546044226@qq.com, 870512305@qq.com, 501306287@qq.com, zhou7381@126.com, anpingxt@126.com

收稿日期: 2017年10月7日; 录用日期: 2017年10月18日; 发布日期: 2017年10月27日

摘要

以硝酸钙和硅酸钠为原料, 十六烷基三甲溴化铵为模板剂, (3-巯基丙基)三甲氧基硅烷为改性剂, 采用后接枝法制备巯基化介孔硅酸钙(MCS-SH), 并对其结构进行了表征。考察了其对 Pb^{2+} 的吸附性能, 探讨了吸附热力学特征。结果表明, MCS-SH在改性后仍维持较稳定的介孔结构, 为夹缝孔, 比表面积和孔径范围分别为 $129.32 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5\sim 49 \text{ nm}$, 接入的-SH量为 $0.4594 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; MCS-SH对 Pb^{2+} 的吸附符合Langmuir模型, 更符合Redlich-Peterson模型; MCS-SH对 Pb^{2+} 吸附是一个熵增自发进行的过程, 为吸热反应, 存在物理吸附和化学吸附。根据Langmuir吸附模型, 在 293 K 下MCS-SH对 Pb^{2+} 的最大吸附容量为 $618.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远大于文献报道的吸附剂。MCS-SH在 $\text{pH } 5.0\sim 7.5$ 的范围内对 Pb^{2+} 具有优异的吸附性能。

关键词

巯基化介孔硅酸钙, 铅离子, 吸附性能, 吸附热力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铅是一种具有神经毒性的重金属, 可通过呼吸道、消化道等多种途径进入人体, 并在体内积蓄, 对人的中枢神经系统、消化系统, 特别是肝、肾产生较大危害[1] [2]。并且铅有致突变作用, 长期食用含铅量高的食品, 细胞癌变的危险性增加。因此, 亟需研发高效价廉的处理方法治理铅的污染。虽然迄今已研发了化学沉淀法、离子交换法、电化学方法、纳米过滤和吸附法等处理方法[1] [2], 但这些方法都存在一些缺点[3], 难以在实际重金属废水处理中推广应用。在这些方法中, 吸附法因其处理效率高、操作简便、吸附材料来源广、处理成本较低等优点[4], 在重金属废水的处理中得到广泛关注和重视。采用吸附法处理含铅废水关键在于吸附剂的性能。在已报道的吸附剂中, 天然吸附剂具有价廉、无毒、易得等优点, 如天然沸石-高岭土-膨润土等[5], 但由于本身结构上的缺陷, 对重金属离子的吸附容量较小, 选择性低, 再生困难, 易产生大量含重金属的废弃物而造成二次污染。通过改性虽然有利于提高天然吸附材料对 Pb^{2+} 的吸附效能, 但由于增加了改性步骤, 提高了材料制备成本和废水处理成本, 如功能化膨润土[6]和多孔淀粉[7]等。合成吸附材料由于可通过结构设计和可控制备实现吸附功能上的需要, 逐步成为研发的重点和热点, 如有序介孔炭、超支化聚氨酯树脂、氧化石墨烯、多孔聚合物和介孔二氧化硅及其改性材料等[8]-[13]。多孔硅酸钙是由氢氧化钙或钙盐与硅酸盐在一定条件下合成得到的多孔无机硅酸盐材料, 由于具有较高白度、高比表面积、高孔隙率和负电荷强度等与众不同的品质特征[14], 并且制备原

料来源广, 工艺简单, 成本较低, 在水处理中逐渐引起了人们的重视, 目前主要用于含磷废水[15]、低浓度营养素(N, P) [16]和焦化废水[17]等吸附处理, 对重金属废水的处理尚少[18] [19]。

本研究以硝酸钙和硅酸钠为原料, 十六烷基三甲溴化铵为模板剂, (3-巯基丙基)三甲氧基硅烷为改性剂, 采用后接枝法制备巯基化介孔硅酸钙(MCS-SH)。采用 XRD、FT-IR、SEM、EDX 和 BET 表面分析等对其结构进行了表征, 考察了其含 Pb^{2+} 废水的吸附性能, 探讨了吸附热力学, 取得了较好的结果。本研究为含 Pb^{2+} 废水的处理提供了一种性能优异的吸附材料。

2. 实验

2.1. 主要试剂和仪器

四水硝酸钙(天津市风船化学试剂科技有限公司)、九水硅酸钠(汕头西陇化工股份有限公司)、十六烷基三甲溴化铵(CTMAB, 国药集团化学试剂有限公司)、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS, 阿拉丁试剂)、无水乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司)、三乙烯四胺(天津市福晨化学试剂厂)和九水硝酸铅(湘中地质实验研究所)等试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

DZF-6050 型真空干燥器(上海精宏实验设备有限公司)、DF-101 型磁力搅拌器(巩义市予博仪器设备有限公司)、KYC-111 型恒温水浴摇床(上海福玛实验设备有限公司)、TGL-16G 型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)。

2.2. 巯基化介孔硅酸钙的制备

准确称取 18.5 g 九水硅酸钠加入到 500 mL 蒸馏水中, 搅拌 1 h 使其完全溶解, 再按质量比 $m(\text{CTMAB}):m(\text{九水硅酸钠}) = 0.05:1$ 缓慢加入 0.925 g CTMAB, 硅酸钠溶液中逐渐出现白色凝胶, 继续搅拌 1 h。然后按物质的量比 $n(\text{Ca}):n(\text{Si}) = 1:1$ 称取 15.4 g 四水硝酸钙, 溶解到 40 mL 蒸馏水中, 缓慢滴加到硅酸钠溶液中, 溶液中逐步出现白色粘稠物。反应 8 h 后过滤, 用蒸馏水洗涤 3~4 次, 再用无水乙醇在 100℃ 下抽提 24 h, 然后置于 50℃ 真空干燥箱中干燥 24 h, 即得介孔硅酸钙(MCS)。

取 2.5 g MCS 加入到 40 mL 甲苯溶液中, 充分搅拌 1 h 后, 用恒压滴液漏斗缓慢滴加 5 mL MPTMS, 在 120℃ 下反应 24 h; 然后过滤, 依次用乙醇和蒸馏水洗涤 3 次, 置于 40℃ 真空干燥箱中干燥 12 h, 即得巯基化介孔硅酸钙(MCS-SH)。

2.3. 吸附等温实验

分别准确称量 10 mg MCS-SH 于不同三角烧瓶中, 依次加入 50 mL 浓度分别为 25、50、75、100、125、150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液(未加酸碱调溶液 pH 值, 其 pH 分别为 5.46、5.44、5.41、5.39、5.36、5.32), 分别置于 293、303、313 和 323 K 下的恒温水浴摇床中, 在 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下振荡 10 h; 然后置于高速离心机上离心, 取上层液用原子吸收光谱测定残留的 Pb^{2+} 浓度。根据吸附前后 Pb^{2+} 的浓度变化计算 Pb^{2+} 的吸附量, 以吸附平衡时 Pb^{2+} 的吸附量 q_e 对溶液中 Pb^{2+} 的平衡浓度 c_e 作图, 得到不同温度下的吸附等温曲线。

2.4. pH 值对 Pb^{2+} 吸附的影响

分别准确称量 10 mg MCS-SH 于不同三角烧瓶中, 加入 50 mL 离子浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液, 以 0.1 mol/LHNO_3 或 NaOH 调节 Pb^{2+} 溶液的初始 pH 值在 3.5~7.5。将三角烧瓶置于 293 K 的恒温水浴摇床中, 在 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下振荡 10 h; 然后离心沉降取上层液, 用原子吸收光谱测定残留 Pb^{2+} 浓度, 绘制吸附曲线, 考察初始 pH 值对 Pb^{2+} 吸附的影响。

2.5. 吸附热力学参数

分别以 Langmuir (式 1)、Freundlich (式 2)和 Redlich-Peterson (式 3) [20]吸附模型对 2.3 吸附实验数据进行拟合, 获得相关吸附参数, 判断吸附过程符合的模型。

$$q_e = \frac{Qbc_e}{1+bc_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F c_e^n \quad (2)$$

$$q_e = \frac{K_{RP}c_e}{1+\alpha c_e^\beta} \quad (3)$$

式中: Q 为吸附剂表面吸附满单层的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 常数; n 为常数, 通常大于 1; K_{RP} 、 α 和 β 为 Redlich-Peterson 常数, β 介于 0~1。

以吸附过程吸附质的分布系数 K_d (式 4)的对数 $\ln K_d$ 对温度的倒数 $1/T$ 作图, 根据式(5)可从直线的斜率和截距分别求出吸附过程的焓变 ΔH 和熵变 ΔS , 然后按式(6)可求出吉布斯自由能 ΔG , 进而判断吸附反应的类型和反应程度[21]。

$$K_d = \frac{x/m}{y/v} \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

式中: x 、 y 分别为达到吸附平衡时, Pb^{2+} 在吸附剂和吸附溶液中的质量, mg ; m 为吸附剂的质量, g ; v 为吸附溶液的体积, mL 。因此, x/m 和 y/v 即分别为吸附平衡时的 q_e 和 c_e 。

2.6. 分析方法

样品物相采用 D8 advance 型 X-射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司)测定; 红外光谱采用 KBr 压片在 Spectrum One (B) FTIR 红外光谱仪(美国 PE 公司)测定, 波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 硫元素含量采用 Vario EL III 元素分析仪(德国 Elementary Co.)在 950°C 下测定; 氮气吸附-脱附曲线采用 BEL SORP II 型比表面积及孔容分析仪(日本 BELSOKP 公司)在 77 K 测得, 比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller (BET)方法计算得到; 样品形貌采用 S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)测定; 能谱分析采用 Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜(美国 FEI 公司)测定; Pb^{2+} 浓度采用 A-Analyst 300 型原子吸收光谱仪(美国 PE 公司)测定。

3. 结果与讨论

3.1. MCS-SH 的结构表征

图 1~图 5 分别是 MCS-SH 的 XRD、FT-IR、EDX、SEM 和 BET 谱图, 为便于比较将 MCS 的表征结果一并列入。

从图 1 可以看出, MCS-SH 和未改性的 MCS 的衍射峰基本上一样, 都在 $2\theta = 29.5^\circ$ 处出现最强衍射峰, 在其它地方衍射峰都比较弥散, 说明 MCS-SH 和 MCS 的结晶度不高, 基本上都属于无定形态。与 JCPDS 卡片比较, MCS-SH 和 MCS 一样都含有 CaSi_2O_5 (PDF# 51-0092), $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 29-0373), 和 Ca_2SiO_4 (PDF# 49-1672)物相。以上结果表明巯基改性对硅酸钙的结构基本上没有影响。

从图 2 中可见, 改性前后硅酸钙的 FT-IR 光谱发生了明显变化: 经过 MPTMS 改性后, 在图 2(a)中

新出现 3 个较弱的吸收峰, 可分别归属如下[14] [15] [19]: 2935.13 cm^{-1} 和 1349.93 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动峰和弯曲振动峰, 在 2522.43 cm^{-1} 处为 $\text{S}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰。此外, 出现在 3400 cm^{-1} 左右和 1630 cm^{-1} 左右分别代表 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动和弯曲振动的吸收峰强度和峰位发生了变化, 这是硅烷化后硅酸钙表面的羟基部分被巯基取代所致。以上结果表明, 经过改性已将 MPTMS 中的 $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 成功修饰到硅酸钙上。其它代表硅酸钙中 SiO_3^{2-} (1440 cm^{-1} 左右)、骨架中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的对称伸缩振动(970 cm^{-1} 左右)、 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体的特征吸收(870 cm^{-1} 、 670 cm^{-1} 左右)和 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动(450 cm^{-1} 左右)的吸收峰变化很小, 说明改性未改变 MCS 的基本结构。

从图 3 和表 1 能谱分析结果可以看出, 未经改性的 MCS 中不存在 C 和 S, 而改性后的 MCS-SH 能谱分析图中出现了 C 和 S 的吸收峰, 其质量百分比分别为 26.042 和 1.358%, 表明改性后硅酸钙中已接入 $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 基团, 印证了红外光谱分析结果。元素分析测定 MCS-SH 中 S 的质量分数为 1.473%, 据此计算得 MCS-SH 中接入的 $-\text{SH}$ 的量为 $0.4594\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

从图 4 MCS-SH(a)和 MCS(b)的 SEM 照片可以看出, 未改性的 MCS 像花瓣密集的花朵, 由薄片堆积

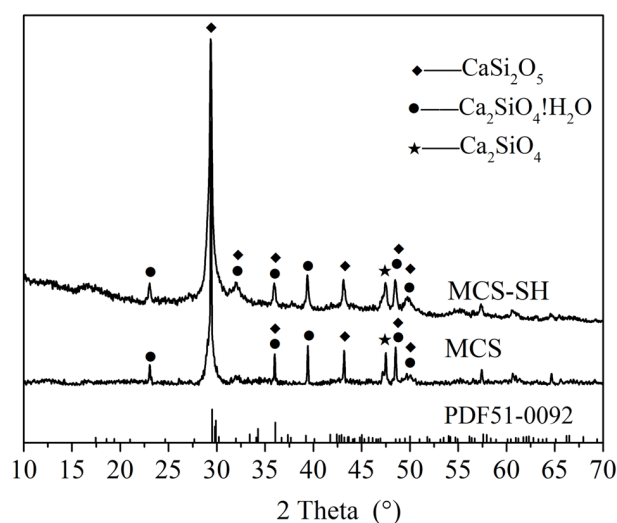


Figure 1. XRD patterns of MCS-SH and MCS

图 1. MCS-SH 和 MCS 的 XRD 谱图

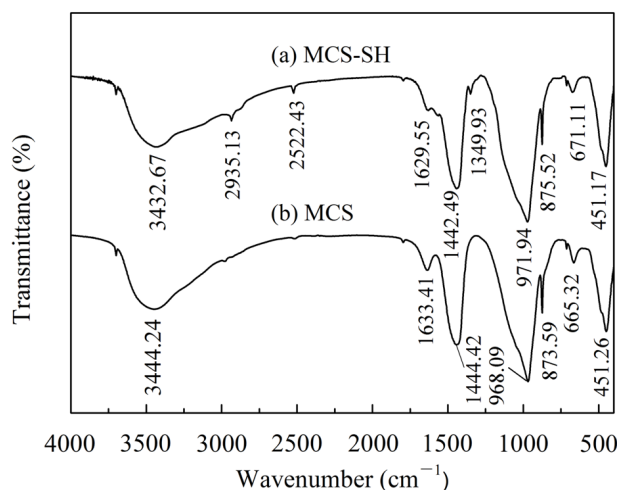


Figure 2. FT-IR spectra of MCS-SH (a) and MCS (b)

图 2. MCS-SH (a)和 MCS (b)的红外光谱图

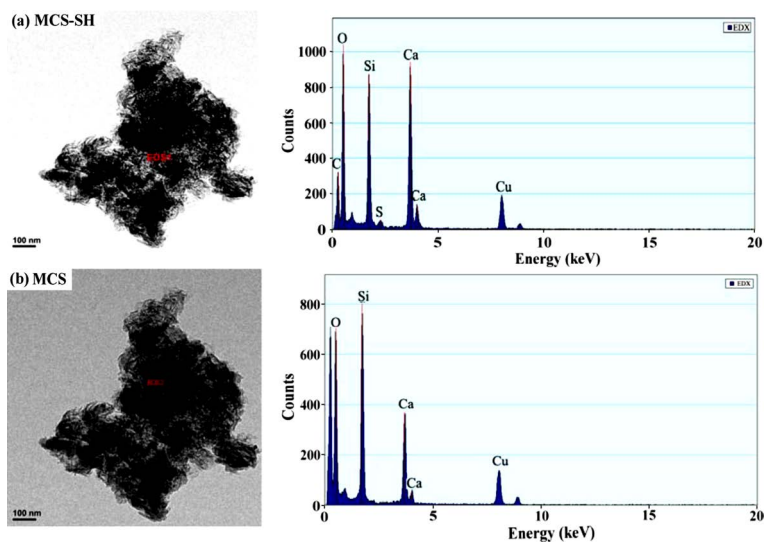


Figure 3. Energy spectrum analysis diagrams of MCS-SH (a) and MCS (b)
 图 3. MCS-SH (a)和 MCS (b)的能谱分析图

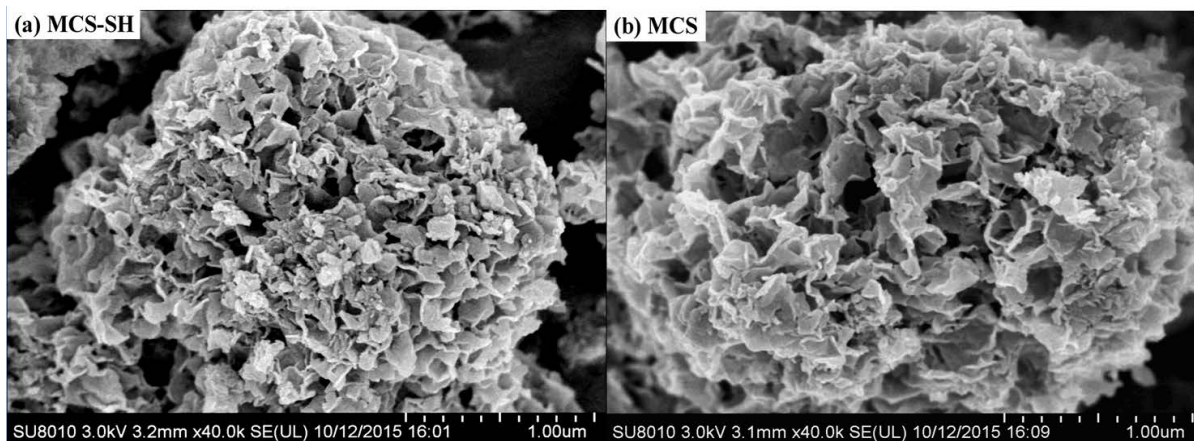


Figure 4. SEM images of MCS-SH and MCS
 图 4. MCS-SH 和 MCS 的 SEM 照片

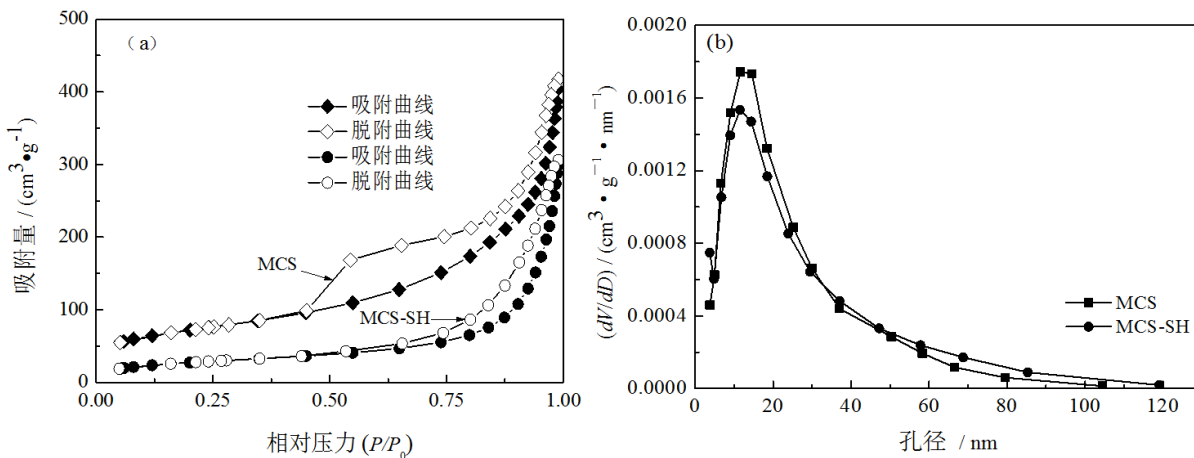


Figure 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of MCS-SH and MCS
 图 5. MCS-SH 和 MCS 的氮气吸附-脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

构成形状各异的孔道，表面凹凸不平；而改性的 MCS-SH 基本结构与 MCS 相似，只是孔道中有些小的颗粒填充；二者都是无定形的，与图 1 的 XRD 分析结果一致。这些丰富的孔道和凹凸不平的表面为重金属离子的吸附提供了丰富的场所。以上结果也表明，在改性过程中虽然有少量小颗粒填充在孔道中，但 MCS 的基本结构保持不变，因此，MCS 在改性过程中能维持稳定的结构，具有较高的稳定性。

从图 5 可以看出，MCS-SH 和 MCS 的吸附/脱附曲线属于 IUPAC 定义的六种吸附曲线中第 V 类吸附曲线，带 H3 型滞后环。结合图 4 的 SEM 照片可知，MCS-SH 和 MCS 的孔道都是由薄片堆积而成的狭缝状孔道。从图 5(b) 的孔径分布可以看出，MCS-SH 和 MCS 的孔径分布均比较集中，其孔径范围分别为 5~49 nm 和 4~50 nm，为介孔。MCS-SH 的比表面积和孔径比 MCS 分别减少了 $28.81 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 2 nm (表 2)。其主要原因可能是：一方面改性后 MCS-SH 中接入了 $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 基团，另一方面是在改性过程中造成了少部分硅酸钙薄片破损而堵塞在原硅酸钙的孔道中(图 4)，使比表面积和孔径减少。

3.2. 温度对吸附性能的影响

图 6 给出了 MCS-SH 对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线。从图 6 可以看出，在相同温度下，当吸附溶液中 Pb^{2+} 浓度低于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (第 4 个实验点)时， Pb^{2+} 的吸附量均随吸附溶液中 Pb^{2+} 浓度的增加而快速增加；当浓度达 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，吸附量的变化趋于平缓，再增加浓度，吸附量增加不大。MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸附等温线均随着温度升高而上移，表明吸附量随温度升高而增加；但温度由 313 K 升高 323 K 时，吸附量增加的幅度明显低于 313 K 以下增加的幅度。由此可见，升高温度对吸附有利，MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸附为吸热反应。造成在较高温度下(323 K)吸附量增加幅度降低的原因可能是，MCS-SH 的吸附不仅是单纯的化学吸附，还有物理吸附；温度升高，物理吸附的 Pb^{2+} 的量减少，而化学吸附的 Pb^{2+} 的量增加；在较低温度下，随温度升高由化学吸附引起的吸附量增加占主导，而在较高温度下，由物理吸附产生的吸附量降低变得更为明显，从而导致吸附量增加幅度明显降低。

采用 Langmuir、Freundlich 和 Redlich-Peterson 模型分别对图 6 数据点进行拟合，结果如表 3 所示。从表 3 可以看出，拟合的相关系数以 Redlich-Peterson 模型最高，Langmuir 模型次之，Freundlich 模型最低。因此，Redlich-Peterson 模型和 Langmuir 模型均能对实验数据进行较好地拟合，MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸

Table 1. Energy spectrum analysis results of MCS-SH (a) and MCS (b)

表 1. MCS-SH (a)和 MCS (b)的能谱分析结果

元素	(a) MCS-SH		(b) MCS	
	质量百分比/%	原子个数百分比/%	质量百分比/%	原子个数百分比/%
O	32.935	37.742	51.813	67.790
Si	18.335	11.969	31.575	23.534
Ca	21.330	9.758	16.612	8.675
C	26.042	39.754		
S	1.358	0.776		

Table 2. The specific surface area and pore size of MCS-SH and MCS

表 2. 样品的比表面积和孔径

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D_{BJH}/nm
MCS-SH	129.32	17
MCS	158.13	19

附更符合 Redlich-Peterson 模型。这是因为 Redlich-Peterson 模型是综合了 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的成功之处, 不受 Langmuir 模型理想单层假定的约束[20], 因此更适于描述不均匀表面的物理吸附和化学吸附。根据 Langmuir 吸附模型, 在 293 K 下, MCS-SH 对 Pb^{2+} 的最大吸附容量为 $618.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 比未改性的 MCS 高($544.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 远高于文献报道的常见吸附剂(见表 4)。

3.3. MCS-SH 对 Pb^{2+} 吸附的热力学特征

图 7 给出了吸附平衡时 Pb^{2+} 的分布系数 K_d 的对数 $\ln K_d$ 对 $(1/T)$ 的关系曲线, 其中实线为 293 K、303 K、

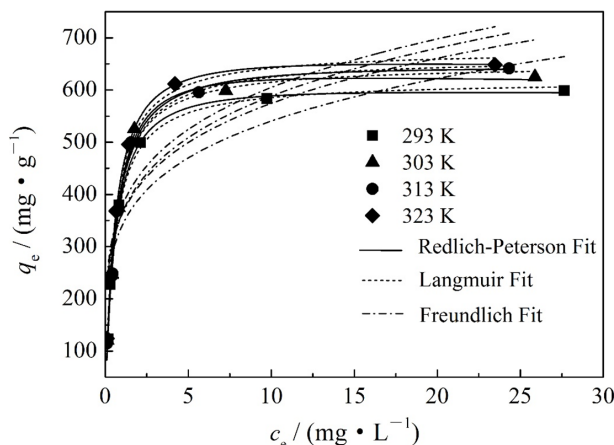


Figure 6. The adsorption isotherms of MCS-SH for Pb^{2+}
图 6. MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸附等温线

Table 3. Nonlinear fitting parameters of MCS-SH for Pb^{2+}
表 3. MCS-SH 吸附 Pb^{2+} 的非线性拟合参数

温度/K	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2	K_{R-P}	α	β	R^2
293	618.09	1.7928	0.9933	344.36	5.0750	0.7702	1116.43	1.7526	1.0119	0.9865
303	637.13	1.7948	0.9885	354.00	4.9915	0.7838	1097.11	1.6706	1.0112	0.9958
313	658.52	1.7112	0.9827	365.26	4.8855	0.7933	1046.95	1.5067	1.0198	0.9880
323	675.27	1.8334	0.9895	376.57	4.8427	0.7536	1106.76	1.5030	1.0335	0.9952

Table 4. The adsorption capacities of adsorbents towards Pb^{2+} in the literatures
表 4. 文献报道的吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量

吸附剂	吸附容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献	吸附剂	吸附容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
天然沸石-高岭土-膨润土	140.9	[5]	氨基功能化磁性石墨烯复合材料	27.95	[10]
功能化膨润土	110.0 (氨基化)	[6]	壳聚糖/聚乙二醇/聚丙烯酸吸附剂	431.7	[11]
	123.3 (羧基化)				
多孔淀粉	109.1 (黄原酸盐)	[7]	氧化石墨烯/介孔二氧化硅	39.97	[12]
	57.6 (柠檬酸盐)				
有序介孔炭	145 (原始)	[8]	修饰磁性介孔二氧化硅	127.24	[13]
	176 (氧化)				
	245 (氨基化)				
超支化聚氨酯树脂	236.5	[9]	MCS	544.84	本工作

313 K 和 323 K 等 4 个温度的拟合曲线, 虚线为前 3 个温度的拟合曲线。根据拟合直线的截距和斜率求得吸附热力学参数 ΔS 、 ΔH 和 ΔG 列入表 5 中。从图 3 可以看出, MCS-SH 对 Pb^{2+} 吸附在前 3 个温度下的线性拟合相关系数高于 4 个温度下拟合曲线的相关系数, 表明在温度低于 313 K 时, 对 Pb^{2+} 的吸附能很好地遵从式(5)所示的关系规律; 当温度达 323 K 时, 对 Pb^{2+} 的吸附明显偏离式(5)所示的关系规律。这是因为 MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸附包含化学吸附和物理吸附, 当温度较高时(323 K), 由物理吸附引起的随温度升高而降低的量比低温下随温度升高而降低的量更多, 从而出现明显偏离。

从表 5 可以看出, MCS-SH 对 Pb^{2+} 吸附过程的 ΔH 和 ΔS 均大于 0, ΔG 均小于 0, 说明对 Pb^{2+} 的吸附为吸热熵增的自发过程。这是因为 MCS-SH 除有较大的比表面积和丰富的孔道外, 表面还有丰富的活性基团, 如-OH、-O 等[14], MCS-SH 还修饰上对 Pb^{2+} 具有更强亲和力的-SH, 对 Pb^{2+} 的吸附以这些活性基团与 Pb^{2+} 发生配位作用的化学吸附为主, 因此需要吸收一定能量克服活化能而表现出吸热现象。由于化学吸附只占吸附的一部分, 因此, 吸热量不大。导致 MCS-SH 对 Pb^{2+} 吸附熵增加的原因可能是 Pb^{2+} 在水溶液中是溶剂化的, 吸附剂在制备过程中总会吸附一定量溶剂分子, 在加入到吸附液中时也会很快被溶剂分子所包围, 当 Pb^{2+} 吸附到吸附剂表面时, 对 Pb^{2+} 而言混乱程度减少, 但 Pb^{2+} 的溶剂化层的溶剂分子以及吸附剂表面的溶剂分子会部分释放出来, 由于后者大于前者, 使整个体系的混乱程度增加。

3.4. pH 值得影响

图 8 给出了 MCS-SH 用量均为 10 mg、吸附时间为 10 h 时, 溶液初始 pH 值对吸附效果的影响。可以看出, 当溶液初始 pH 值在 5.0~7.5 时, 对 Pb^{2+} 都有较高的吸附率; 当 pH 值低于 5 时, 吸附率随 pH 值的升高而迅速增加; 当初始 pH 达到 5 以上时, 吸附率开始趋于稳定, MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸附率达 95.46%。在未加酸碱调节溶液 pH 时, 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液初始 pH 值为 5.39, 此时的吸附率为 97.96%; 继续提高初始 pH 值, 吸附率增加不明显, 因此, 适宜的 pH 值范围为 5.0~7.5。

Table 5. The thermodynamic parameters of Pb^{2+} adsorption on MCS-SH

表 5. MCS-SH 吸附 Pb^{2+} 的热力学参数

$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
		293 K	303 K	313 K	323 K
6.479	105.204	-24.346	-25.398	-26.450	-27.502

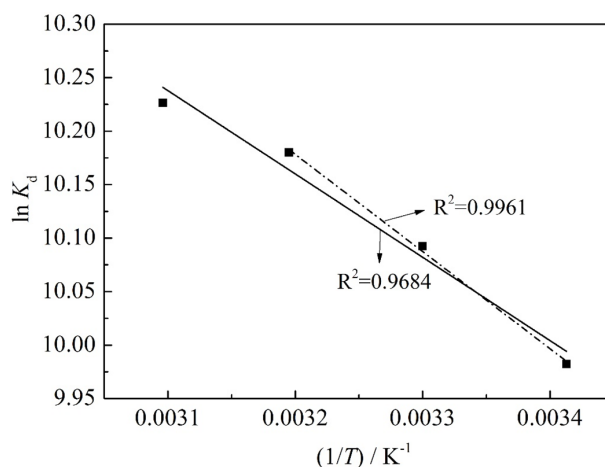


Figure 7. $\ln K_d$ vs. $1/T$ for Pb^{2+} adsorption on MCS-SH

图 7. MCS-SH 吸附 Pb^{2+} 的 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 关系

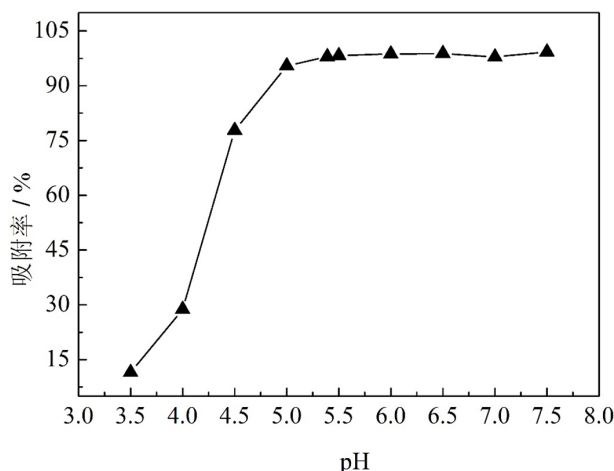


Figure 8. Effects of the initial pH values of Pb^{2+} ion solution on the removal rates for Pb^{2+}

图 8. Pb^{2+} 溶液初始 pH 值对 Pb^{2+} 吸附效果的影响

4. 结论

1) 以硝酸钙和硅酸钠为原料, 十六烷基三甲溴化铵为模板剂, (3-巯基丙基)三甲氧基硅烷为改性剂, 采用后接枝法制备巯基化介孔硅酸钙(MCS-SH)。MCS-SH 在改性中维持了较稳定的介孔结构, 吸附/脱附曲线属于第 V 类吸附曲线, 带 H3 型滞后环, 为夹缝孔; 比表面积为 $129.32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径范围为 5~49 nm, 比 MCS 的表面积减少 $28.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径减少 2 nm; MCS-SH 中接入的-SH 量为 $0.4594 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) MCS-SH 在 pH 5.0~7.5 时对 Pb^{2+} 都具有优良的吸附性能; 在 293 K 下, MCS-SH 对 Pb^{2+} 的最大吸附容量为 $618.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于 MCS 的最大吸附容($544.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 远高于常见文献报道的吸附剂。MCS-SH 对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 模型, 更适合 Redlich-Peterson 模型, 为一个熵增自发进行的过程, 吸热反应, 存在物理吸附和化学吸附。MCS-SH 有望成为一种性能优良的 Pb^{2+} 吸附材料。

基金项目

感谢国家自然科学基金资助(No. 51378201)和湖南省教育厅科学研究重点项目(No. 16A069)对本工作的资助。

参考文献 (References)

- [1] Shahat, A., Awual, M.R., Khaleque, M.A., *et al.* (2015) Large-Pore Diameter Nano-Adsorbent and Its Application for Rapid Lead (II) Detection and Removal from Aqueous Media. *Chemical Engineering Journal*, **273**, 286-295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.073>
- [2] Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., *et al.* (2009) Removal of Pb (II) Ions from Aqueous Solution by a Waste Mud from Copper Mine Industry: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1480-1487. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.073>
- [3] Gupta, A., Jain, R. and Gupta, D.C. (2015) Studies on Uptake Behavior of Hg(II) and Pb(II) by Amine Modified Glycidyl Methacrylate-Styrene-*N,N'*-methylenebisacrylamide Terpolymer. *Reactive and Functional Polymers*, **93**, 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.05.005>
- [4] Chen, F.Y., Wu, Q.P., Lü, Q.F., *et al.* (2015) Synthesis and Characterization of Bifunctional Mesoporous Silica Adsorbent for Simultaneous Removal of Lead and Nitrate Ions. *Separation and Purification Technology*, **151**, 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.024>
- [5] Salem, A. and Sene, R.A. (2011) Removal of Lead from Solution by Combination of Natural Zeolite-Kaolin-Bentonite as a New Low-Cost Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, **174**, 619-628. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.075>

- [6] Anirudhan, T.S., Jalajamony, S. and Sreekumari, S.S. (2012) Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Amine and Carboxylate Functionalised Bentonites. *Applied Clay Science*, **65-66**, 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.005>
- [7] Ma, X.F., Liu, X.Y., Anderson, D.P., *et al.* (2015) Modification of Porous Starch for the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Food Chemistry*, **181**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.089>
- [8] Barczak, M., Michalak-Zwierz, K., Gdula, K., *et al.* (2015) Ordered Mesoporous Carbons as Effective Sorbents for Removal of Heavy Metal Ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **211**, 162-173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.010>
- [9] Kalaivani, S.S., Muthukrishnaraj, A., Sivanesan, S., *et al.* (2016) Novel Hyperbranched Polyurethane Resins for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Process Safety and Environmental Protection*, **104**, 11-23. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.08.010>
- [10] Guo, X.Y., Du, B., Wei, Q., *et al.* (2014) Synthesis of Amino Functionalized Magnetic Graphenes Composite Material and Its Application to Remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from Contaminated Water. *Journal of Hazardous Materials*, **278**, 211-220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.075>
- [11] Yu, J., Zheng, J.D., Lu, Q.F., *et al.* (2016) Selective Adsorption and Reusability Behavior for Pb²⁺ and Cd²⁺ on Chitosan/Poly(Ethylene Glycol)/Poly(Acrylic Acid) Adsorbent Prepared by Glow-Discharge Electrolysis Plasma. *Colloid and Polymer Science*, **294**, 1585-1598. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3920-9>
- [12] Wang, X.M., Pei, Y.F., Lu, M.X., *et al.* (2015) Highly Efficient Adsorption of Heavy Metals from Wastewaters by Graphene Oxide-Ordered Mesoporous silica Materials. *Journal of Materials Science*, **50**, 2113-2121. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8773-3>
- [13] Anbia, M., Kargosha, K. and Khoshbooei, S. (2015) Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Media by Modified Magnetic Mesoporous silica MCM-48. *Chemical Engineering Research and Design*, **93**, 779-788.
- [14] Mehrali, M., Shirazi, S.F.S., Baradaran, S., *et al.* (2014) Facile Synthesis of Calcium Silicate Hydrate using Sodium Dodecyl Sulfate as a Surfactant Assisted by Ultrasonic Irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**, 735-742.
- [15] Okano, K., Uemoto, M., Kagami, J., *et al.* (2013) Novel Technique for Phosphorus Recovery from Aqueous Solutions using Amorphous Calcium Silicate Hydrates (A-CSHs). *Water Research*, **47**, 2251-2259.
- [16] Li, C.J., Dong, Y., Lei, Y.H., *et al.* (2015) Removal of Low Concentration Nutrients in Hydroponic Wetlands Integrated with Zeolite and Calcium Silicate Hydrate Functional Substrates. *Ecological Engineering*, **82**, 442-450.
- [17] 郭婷, 韩剑宏, 刘派. 硅酸钙吸附法预处理焦化废水中 COD 和 NH₃-N[J]. 环境化学, 2013, 32(1): 168-169.
- [18] Wu, J., Zhu, Y.J. and Chen, F. (2013) Ultrathin Calcium Silicate Hydrate Nanosheets with Large Specific Surface Areas: Synthesis, Crystallization, Layered Self-Assembly and Applications as Excellent Adsorbents for Drug, Protein, and Metal Ions. *Small*, **9**, 2911-2925. <https://doi.org/10.1002/smll.201300097>
- [19] Qi, G.X., Lei, X.F., Li, L., *et al.* (2015) Preparation and Evaluation of a Mesoporous Calcium-Silicate Material (MCSM) from Coal Fly Ash for Removal of Co(II) from Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **279**, 777-787.
- [20] Redlich, O. and Peterson, D.L. (1959) A Useful Adsorption Isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- [21] Ghosh, D. and Bhattacharyya, K.G. (2002) Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Applied Clay Science*, **20**, 295-300.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org