

活性氮化硼对水中铜离子的吸附性能研究

韩 非¹ 宗 悦¹ 邸 松² 王少坡³

(1.河北工业大学土木与交通学院,天津 300401;2.中国汽车工业工程有限公司,天津 300113;
3.天津市水质科学与技术重点实验室,天津 300384)

摘 要 以硼酸和三聚氰胺为原料,制备出活性氮化硼(ABN),对其进行表征,并考察了 ABN 对水中铜离子的吸附性能。结果表明:ABN 微观结构呈棒状,直径为 $1\sim 4\mu\text{m}$ 不等,表面存在多种化学基团。ABN 对铜离子的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,吸附过程以化学吸附为主,可用拟二级动力学模型描述。当铜离子浓度为 10mg/L 、投加量为 0.7g/L 、 $\text{pH}=7.0$ 、吸附时间为 40min 时,铜离子的去除率可达到 99.56% 。

关键词 活性氮化硼,铜离子,吸附等温线,吸附动力学

Adsorption of copper ion in aqueous solution by activated boron nitride

Han Fei¹ Zong Yue¹ Di Song² Wang Shaopo³

(1.School of Civil Engineering and Transportation,Hebei University of Technology,
Tianjin 300401;2.China Automotive Engineering Corporation,Tianjin 300113;
3.Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology,Tianjin 300384)

Abstract Activated boron nitride (ABN) was synthesized by using boric acid and melamine as raw material. The obtained ABN was characterized and the adsorption property of copper in water were investigated. The results showed that ABN exhibited rod shaped microstructure with the diameter of $1\sim 4\mu\text{m}$, and various functional groups existed in the surface of ABN. The adsorption performance of copper by ABN was more fits to the Langmuir isotherm model, and the adsorption process was mainly based on chemical adsorption, which can be described by the pseudo-second order kinetics model. The removal rate can reach to 99.56% when the initial copper concentration was 10mg/L , the dose of ABN was 0.7g/L , the initial pH was 7.0 and the adsorption time was 40min .

Key words activated boron nitride, copper ion, adsorption isotherm, adsorption kinetics

电镀、采矿、金属加工等行业的发展,带来了含铜废水的大量排放。重金属不仅严重污染环境,而且会通过食物链富集进入人体,对人类健康造成危害^[1-2]。含铜废水的处理方法主要有化学沉淀法、吸附法、膜处理法和离子交换法等^[3-5]。其中,吸附法具有高效、成本低等优点,尤其适用于低浓度的废水处理。吸附剂的选择是吸附法应用的关键,活性氮化硼(ABN)具有比表面积大、孔隙度高、表面存在大量的官能团等特征,并且具有良好的化学稳定性和热稳定性,适宜作为理想的吸附剂,逐渐成为国内外研究的热点^[6-8]。本研究利用常见化工原料制备出了 ABN,考察了其在水中铜离子的吸附性能,为采用新型吸附剂处理重金属废水提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硼酸、三聚氰胺、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123),天津市风帆化学试剂科技有限公司;硝酸铜、盐酸、硝酸、氢氧化钠,天津光复科技发展有限公司;以上试剂均为分析纯。

含铜废水由硝酸铜溶于去离子水配制而成,废水中铜离子的浓度为 1g/L ,使用前稀释至所需浓度。

酸度计(PP-25E 型),德国 Sartorius 公司;高温管式实验炉(GSL-1600X 型),沈阳科晶自动化设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet

380 型),美国尼高力仪器公司,电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PRODIGY XP 型),美国 TELEDYNE 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 ABN 的制备

将 3.71g 硼酸和 3.78g 三聚氰胺溶于 200mL 蒸馏水中,用 0.1mol/L 硝酸调节溶液 pH=6.5;然后边搅拌边加入 5g P123。将混合液加热到 85℃,6h 后自然降温至出现白色絮状物沉淀,经过滤并干燥得到白色纤维状固体。将所得白色纤维状固体放入管式炉中,在流速为 200mL/min 的 N₂ 保护下,以 5℃/min 速率升温到 1100℃,3h 后自然降温至室温,所得白色粉末即为 ABN。

1.2.2 吸附实验

取 100mL 一定质量浓度的含铜废水,加入一定质量的 ABN,25℃下以 200r/min 搅拌一段时间,过滤后测定滤液中铜离子的质量浓度。

1.2.3 分析方法

采用 SEM 对 ABN 表面形态和结构特征进行观察,采用 FT-IR 对 ABN 颗粒在 400~4000cm⁻¹ 范围进行扫描;采用 ICP-OES 测定铜的浓度,采用去除率和平衡时的吸附量 q_e 来评价 ABN 对铜离子的吸附效果,去除率和平衡时的吸附量 q_e 分别按式(1)和式(2)计算。

$$\text{去除率} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为废水处理前后水中铜离子的浓度,mg/L; V 为含铜废水的体积,L; m 为加入 ABN 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

ABN 的 SEM 图见图 1。由图可见,ABN 颗粒具有清晰的几何形状,微观结构呈纤维状,直径为 1~4μm 不等,各纤维状结构间存在大量的空隙。



图 1 ABN 的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

ABN 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可见,1378cm⁻¹处的吸收峰属于 B—N 键的伸缩震动,3373cm⁻¹处的吸收峰属于分子间 O—H 键的伸缩震动;3160cm⁻¹处的吸收峰属于 N—H 键的伸缩震动;1100cm⁻¹处的吸收峰属于 C—H 键面外伸缩震动;1024cm⁻¹处的吸收峰属于 C—O 键的伸缩震动;922cm⁻¹处的吸收峰属于 B—N—O 键的伸缩震动;776cm⁻¹处的吸收峰属于 B—N—B 键的弯曲震动^[6]。由此可知,ABN 含有羟基、羧基等多种活性官能团,这些官能团能够提供大量的吸附位点,增强 ABN 的吸附性能。

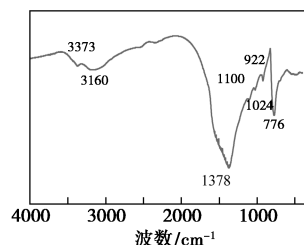


图 2 ABN 的 FT-IR 谱图

2.3 ABN 加入量对铜离子吸附效果的影响

当废水 pH=5.2、温度为 25℃、铜离子浓度为 10mg/L,吸附时间为 90min 时,ABN 加入量对水中铜离子吸附效果的影响见图 3。

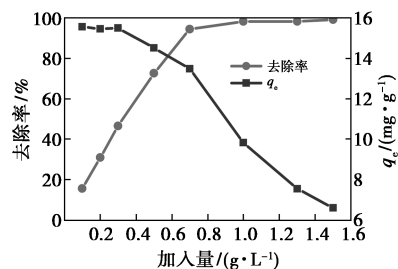


图 3 ABN 加入量对铜离子吸附效果的影响

由图可见,随着 ABN 投加量的增加,铜离子的去除率逐渐增大,当加入量为 0.7g/L 时,去除率达到 94%。此后,去除率增加缓慢并逐渐达到稳定。这是因为随着 ABN 加入量的增加,吸附剂的表面积和活性位点不断增加,因此铜离子去除率逐渐增加。但当吸附剂用量达到一定值时,由于废水中铜离子的浓度已经很低,继续增加吸附剂的用量,没有足够的铜离子与吸附剂表面的活性位点结合,使得去除率变化缓慢。同时,由图还可见,随着 ABN 加入量的增加,铜离子的吸附量逐渐减小。这是因为加入量较小时,ABN 对铜离子的吸附量迅速达到饱和,继续增大加入量,ABN 不能达到吸附饱和,吸附

量逐渐减小,可以近似得出 ABN 对铜离子的饱和吸附量为 15.55mg/g。

2.4 吸附时间对铜离子吸附效果的影响

当废水 pH=5.2、温度为 25℃、铜离子浓度为 10mg/L,ABN 加入量为 0.7g/L 时,吸附时间对铜离子去除率的影响见图 4。

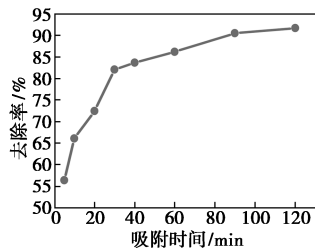


图4 吸附时间对铜离子去除率的影响

由图可见,在 30min 内,铜离子的去除率随着吸附时间的延长迅速增大,30~90min 去除率增速变缓。原因可能是刚开始吸附时,ABN 表面吸附位点比较充足,并且废水中铜离子的浓度较高,其与 ABN 表面基团结合的几率较大,吸附速率较快,这一阶段主要是铜离子向 ABN 表面扩散和发生表面吸附的过程。随着吸附反应的进行,吸附过程变为铜离子向 ABN 内部孔隙的扩散,故吸附速率变小,铜离子的去除率变缓。90min 后吸附基本达到平衡,铜离子的去除率达到 90% 以上。

2.5 初始铜离子质量浓度对铜离子吸附效果的影响

当 ABN 投加量为 0.7g/L、温度为 25℃、吸附时间为 90min 时,铜离子初始浓度对铜离子吸附效果的影响见图 5。

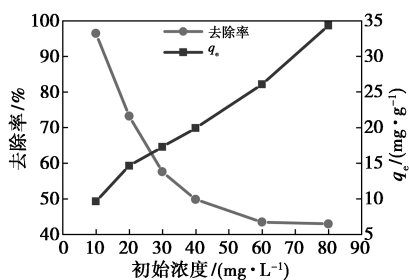


图5 铜离子初始浓度对铜离子吸附效果的影响

由图可见,随着铜离子初始质量浓度的增大,去除率逐渐下降,其原因主要是铜离子的浓度越高,处理负荷越大^[9],导致铜离子去除率降低。吸附量随着铜离子浓度的增加而不断增大,这是因为初始浓度的增大,使得水中的铜离子与吸附剂上吸附位点接触的几率增大,有利于充分发挥吸附剂的吸附容量,从而表现为吸附量的增大。当实际含铜废水浓度较高时,一般先预处理至较低浓度,然后采用吸附

法以获得理想的处理效果。故本研究中含铜废水的浓度采用 10mg/L。

2.6 废水 pH 对铜离子吸附效果的影响

当铜离子初始浓度为 10mg/L、温度为 25℃、ABN 加入量为 0.7g/L,吸附时间为 40min 时,废水 pH 对铜离子去除率的影响见图 6。

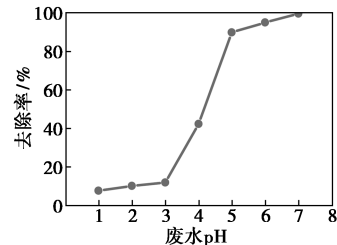


图6 废水 pH 对铜离子去除率的影响

由图可见,当 pH<3 时,铜离子的去除率较低;当 pH 从 3 增加到 7 时,铜离子的去除率急剧增加,最高可达到 99.56%,此时溶液中铜离子的质量浓度仅为 0.044mg/L,可达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中铜的一级排放标准^[10]。这是因为在酸性条件下,水中的氢离子可与铜离子进行竞争吸附,H⁺被吸附于 ABN 表面,故对铜离子的吸附效果变差。

2.7 吸附等温线

通过吸附等温线的变化规律,可以探索吸附过程的吸附机理,了解吸附剂与吸附质的结合过程及其作用的强弱,通常用等温方程来描述吸附等温线。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对不同 ABN 加入量下的吸附数据进行拟合,模型表达式分别见式(3)和式(4):

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中, b 为 Langmuir 等温吸附模型常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 等温吸附模型吸附能力常数, (mg/g)·(L/mg)^{1/n}; n 为 Freundlich 等温吸附模型常数; Q_m 为平衡时的吸附量, mg/g; C_e 为吸附质平衡浓度, mg/L。

拟合结果见图 7,相关参数见表 1。

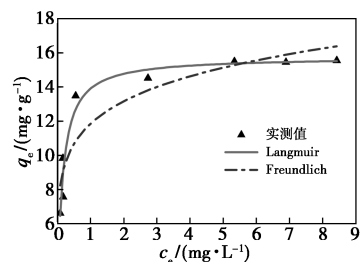


图7 吸附等温线拟合图

表 1 等温吸附方程的拟合参数

Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
$Q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_F/[(\text{mg}/\text{g})\cdot$ ($\text{L}/\text{mg})^{1/n}]$	n	R^2
15.76	7.43	0.9530	11.83	6.55	0.8316

由图 7 可见,实测值与 Langmuir 等温模型计算值吻合较好且平衡质量浓度较低时,平衡吸附量的增速较快,说明 ANB 适宜去除水中较低浓度的铜离子。由表 1 可见,Langmuir 和 Freundlich 等温方程的 R^2 分别为 0.9530 和 0.8316。因此,Langmuir 模型更适于描述 ABN 对铜离子的吸附过程。Langmuir 等温方程是单分子层吸附模拟式^[11],它假定吸附质分子吸附于吸附剂表面具有固定数量的位点上,形成均匀的单分子层^[5]。因此可以推断 ABN 对铜离子的吸附过程中 ABN 表面活性位点是均匀的,吸附过程以化学吸附为主。同时,由表 1 可见,ABN 对铜离子的平衡吸附量 Q_m 为 15.76mg/g,这与投加量实验中近似得到的饱和吸附量 15.55mg/g 相近。

2.8 吸附动力学

吸附动力学可以描述吸附剂对吸附质的吸附速率,可以用来探究吸附机理及其可能的控速步骤。常用的吸附动力学模型有拟一级动力学和拟二级动力学模型,其表达式分别见式(5)和式(6)。

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

式中, t 为吸附时间,min; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时的吸附量,mg/g; k_1 为拟一级动力学模型常数,1/min; k_2 为拟二级动力学模型常数,g/mg·min。

分别采用两种动力学模型对实验数据进行拟合,拟合参数见表 2。由表可见,拟二级动力学的 R^2 为 0.9992,高于拟一级动力学模型,且拟二级动力学模型得到的平衡吸附量与实验数值和吸附等温线拟合得到的吸附平衡量更符合。说明 ABN 对铜离子的吸附过程符合拟二级动力学模型,吸附过程受化学吸附控制^[12]。

表 2 两种动力学模型的拟合参数

拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot$ $\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
0.0224	4.6256	0.9498	0.0150	13.5870	0.9992

3 结论

以硼酸和三聚氰胺为原料,制备出了 ABN。其微观结构呈棒状,且表面存在多种化学基团。在 25℃下,当铜离子浓度为 10mg/L、ABN 加入量为 0.7g/L、废水 pH=7.0、吸附时间为 40min 时,铜离子的去除率可达 99.56%。ABN 对水中铜离子的吸附符合 Langmuir 等温模型,吸附过程可用拟二级动力学模型描述,吸附过程以化学吸附为主。

参考文献

- [1] 张琪,罗琳,张嘉超,等.磁性水滑石快速吸附水体中铜离子[J].环境工程学报,2015,9(9):4339-4344.
- [2] 李世成,薛文平,董晓丽,等.壳聚糖/羟基磷灰石复合材料对 Cu^{2+} 的吸附性能[J].环境科学与技术,2014,37(7):88-91.
- [3] Zhu Q F, Wang L T, An Z H, et al. Hydrothermal synthesis of silico-manganese nanohybrid for $\text{Cu}(\text{II})$ adsorption from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2016, 371: 102-111.
- [4] Zeng G Y, Yi H, Zhan Y Q, et al. Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 60-72.
- [5] 许莹,陈韬宇,蒋金龙.磁性粉煤灰沸石的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附研究[J].非金属矿,2014,37(6):62-65.
- [6] Li J, Huang Y, Liu Z Y, et al. Chemical activation of boron nitride fibers for improved cationic dye removal performance[J]. Material Chemistry A, 2015, 3(15): 8185-8193.
- [7] 蔡晶,袁颂东,陈仕强,等.高比表面氮化硼对氯苯的吸附性能研究[J].武汉理工大学学报,2014,36(12):19-21.
- [8] Lei W W, Portehault D, Liu D, et al. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning[J]. Nature Communications, 2013, 4(2): 216-219.
- [9] 宋娟娟.农业有机废物吸附废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 Cu^{2+} 的研究[D].长沙:湖南大学,2011.
- [10] 原国家环保总局.GB 8978—1996 污水综合排放标准[S].北京:中国标准出版社,1996,7.
- [11] 黄海霞,何春莲,邓小函.环氧氯丙烷交联柚皮粉对 Cu^{2+} 的吸附研究[J].浙江农业科学,2016,57(4):520-522.
- [12] Saeidi N, Parvini M, Niavarani Z. High surface area and mesoporous graphene/activated carbon composite for adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from wastewater[J]. Journal of Environmental Chemistry Engineering, 2015, 3(4): 2697-2706.

收稿日期:2017-01-20