

乙二胺硅胶材料固定床吸附铜离子的研究

范忠雷, 查会平, 王玲慧

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 合成了胺基含量为 1.35 mmol/g 的乙二胺硅胶材料(EDA/SiO₂), 考察了溶液流速、初始浓度、装填量对其动态吸附性能的影响, 研究了该体系 Thomas 模型参数与操作条件的关系. 结果表明 EDA/SiO₂ 能有效除去水中的铜离子, 随着溶液初始浓度的增大、流速的加快, 使穿透时间缩短, 实验发现溶液初始浓度和吸附剂装填量对 Thomas 模型参数的平衡吸附容量 q_0 影响显著, 流量 Q 对 k_{th} 的影响显著. 通过离子吸附剂比强度建立了模型参数 q_0 与 C_0/m 呈线性关系, 其方程式为: $q_0 = 0.0234C_0/m + 0.257$. 该关联方程能够描述吸附操作条件与穿透曲线的关系, 为该材料的应用提供一定的实验依据.

关键词: 乙二胺硅胶材料; 固定床吸附; Cu²⁺; Thomas 模型

中图分类号: TQ424.24

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.01.016

0 引言

工业生产中常产生大量的含铜废水, 不加治理则会对环境和生物体造成严重危害. 根据含铜废水的特点, 目前处理方法主要有化学沉淀、电解法、铁置换法、铁氧体法及其它综合的处理方法, 但这些方法后处理普遍复杂, 操作费用高, 有些方法对铜资源不能有效回收, 甚至会产生二次污染或难以处理低浓度的重金属废水^[1-3]. 多胺型硅胶材料由于表面负载大量的氨基, 可与低浓度重金属离子螯合而显示出优良的吸附性能和机械稳定性, 正被广泛应用于重金属离子的分离、富集及环境保护等方面^[4-8]. 如 Rosenberg 课题组^[5-6] 和 Gao 等^[7] 将聚乙烯亚胺接枝到硅胶表面合成的螯合材料对 Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺ 等重金属离子表现出优良的吸附和选择性能. 范忠雷等^[8] 合成的聚烯丙基胺硅胶材料对 Cu²⁺ 具有高的吸附容量和良好的稳定性, 但是这些聚胺电解质价格昂贵, 在一定程度上限制了这些材料的应用. 为了开发廉价的吸附材料, Sales 等^[9] 以含环氧基团的三甲氧基硅烷为偶联剂, 先用乙二胺对该偶联剂功能化, 再通过烷基化对硅胶表面进行改性, 合成了一类乙二胺改性硅胶材料. 其后, 笔者以氯丙基三氯硅烷为偶联剂, 通过先烷基化后接枝的方法将乙二胺接枝到硅胶表面(EDA/SiO₂)^[10-11]. 笔者在此基础上, 通过固定床系统对 EDA/SiO₂ 材料进行

了动态吸附实验, 考察了吸附操作条件对材料穿透曲线的影响, 利用离子/吸附剂比强度对 Thomas 模型的模型参数进行了关联, 得到该吸附体系的动态模型参数与操作条件的关系, 为其应用提供一定的实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙二胺硅胶材料(EDA/SiO₂) 自制; 硫酸铜等所用试剂均为分析纯; 铜溶液由 CuSO₄ 与去离子水配制, 其 pH 值通过盐酸和氢氧化钠溶液调至 4.0 ± 0.1.

UV-2102PC 型紫外可见分光光度计, 上海尤尼柯仪器有限公司; PHS-3C 型酸度计, 上海大中分析仪器厂; BT-100-2J 恒流蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司.

1.2 EDA/SiO₂ 的制备

按照文献[10]的方法, 用 1 mol/L 的硝酸对硅胶进行活化处理, 洗涤干燥后在室温下和氯丙基三氯硅烷反应 16 h 生成 CPTCS-SiO₂. 然后将 15 g CPTCS-SiO₂ 置于乙二胺甲醇溶液中, 333 K 反应 16 h 合成 EDA/SiO₂ 材料. 按照文献[10-11]的方法, 测定 EDA/SiO₂ 材料的胺基含量为 1.35 mmol/g.

1.3 固定床吸附实验

吸附柱为内径 12.5 mm、长约 60 mm 的带橡

收稿日期:2013-09-20; 修订日期:2013-11-20

基金项目:河南省重点科技攻关计划资助项目(112102210237); 郑州大学研究生教育支持基金

作者简介:范忠雷(1972-), 男, 河南沁阳人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事吸附功能材料研究, E-mail: zhlfan@zzu.edu.cn.

胶活塞的聚丙烯柱.采用干法装柱,吸附前用去离子水冲洗吸附柱赶去气泡.吸附过程中为减少溶液沟流,柱底部入口加装筛板和滤纸,柱上部出口垫一层脱脂棉.吸附操作时,用恒流泵将一定浓度的铜溶液自下而上通过吸附床,环境温度处于 15℃~20℃.定时取样,测定流出液中 Cu^{2+} 的浓度.规定流出液中铜浓度为进料液浓度的 10% ($C_t/C_0=0.1$) 时对应的时间为穿透时间 (t_a),具体数值通过线性内插法确定;50% 时对应的时间用 t_b 表示;90% 时对应的时间为耗竭时间 (t_c).

1.4 吸附模型

Thomas 吸附动力学模型^[12-13]常用来描述吸附柱的穿透曲线,并能计算出饱和吸附容量及吸附速率常数,其表达式为

$$C_t/C_0 = \frac{1}{1 + \exp[k_{Th}(q_0m - C_0V_{eff})/Q]} \quad (1)$$

式中: k_{Th} 是 Thomas 速率常数, $\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mmol})$; q_0 是平衡时单位吸附剂吸附金属离子的量, mmol/g ; m 是柱中吸附剂的质量, g ; C_0 是吸附质的初始浓度, mmol/L ; C_t 是吸附质的流出浓度, mmol/L ; V_{eff} 是流出体积, L ; Q 是柱流速, L/min .

把 Thomas 模型线性化,化简后得到

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = k_{Th}q_0m/Q - k_{Th}C_0V_{eff}/Q = k_{Th}q_0m/Q - k_{Th}C_0t. \quad (2)$$

其简化形式为

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = At + B. \quad (3)$$

式中: $t = V_{eff}/Q$, 为流出时间, min ; 在给定的实验条件下, $A = -k_{Th}C_0$ 和 $B = k_{Th}q_0m/Q$ 为常数.

通过 Thomas 模型预测的吸附操作时间 t_{theo} 与实验吸附时间 t 的误差通过下式计算:

$$\varepsilon = \frac{t - t_{theo}}{t} \times 100\%. \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 溶液流量对穿透曲线的影响

在其他条件相同(固定床吸附剂装填量 1.0 g、操作温度室温、初始浓度为 5 mmol/L、pH 为 4.0 的硫酸铜溶液),改变铜溶液流量进行动态吸附试验,并以吸附时间 t 为横坐标,相对浓度 C_t/C_0 为纵坐标,绘制系统的穿透曲线,结果见图 1.以吸附时间为自变量, $\ln(C_0/C_t - 1)$ 为因变量,通过 Thomas 线性化模型对图 2 中数据进行拟合,得到拟合线性方程系数 A 和 B ,由此计算 EDA/SiO₂ 材料平衡吸附容量和吸附速率常数,结果见表 1(实验 1~4).

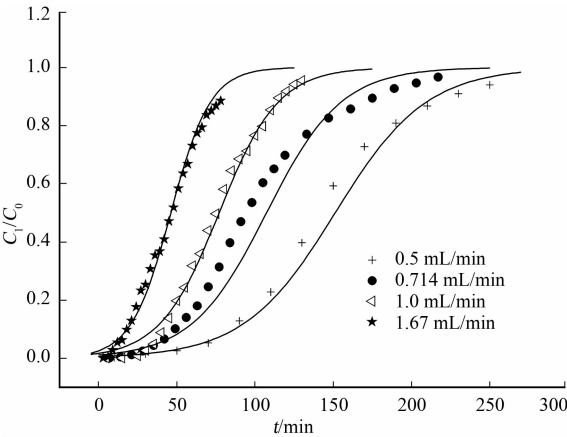


图 1 不同流速下的动态吸附曲线
Fig. 1 Breakthrough curves of Cu^{2+} at different flow rates

由图 1 可以知道,铜溶液流量为 0.5,0.714,1.0,1.67 mL/min 时,其穿透曲线的穿透时间 (t_a) 为 82.5,49,41.2 和 18.2 min,这表明 EDA/SiO₂ 材料对 Cu^{2+} 的穿透时间随着溶液流量的增加而缩短.表 1 则说明溶液流量增大,Thomas 速率常数逐渐增加,而饱和吸附量基本维持不变.分析认为增加流速,能有效减小材料表面液膜阻力,提高材料表观整合速率常数.由于 EDA/SiO₂ 材料以大孔硅胶为基体,且对铜离子整合的官能团全部位于基体表面,能迅速捕获靠近其表面的铜离子,因此其吸附量主要由材料表面官能团数量决定,即流速对材料吸附量的影响不显著.

2.2 溶液初始浓度对穿透曲线的影响

控制吸附剂量 1.0 g、溶液流量为 0.714 mL/min,考察铜溶液初始浓度对 EDA/SiO₂ 材料穿透曲线和吸附参数的影响.结果见图 2 和表 1 (实验 5~7).

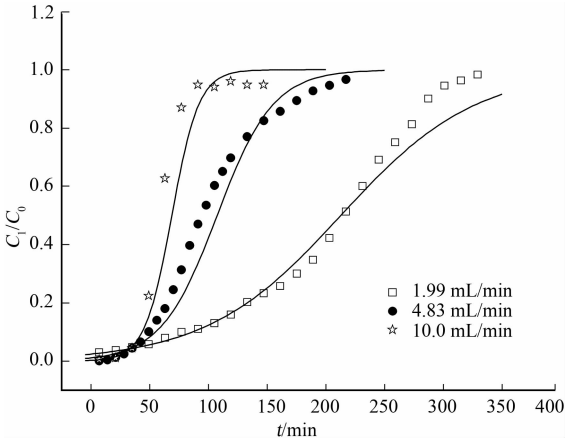


图 2 不同初始浓度铜溶液的穿透曲线
Fig. 2 Breakthrough curves of Cu^{2+} at different influent concentrations

表 1 不同操作条件下的 Thomas 动态吸附模型参数

Tab.1 The dynamic adsorption parameters of Thomas model at different operating conditions

编号	$Q/$ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	$C_0/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	m/g	A	B	R	$K_{\text{Th}}/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$q_0/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0.5	4.93	1.0	-0.032 7	4.951	0.992	0.006 6	0.373
2	0.714	4.83	1.0	-0.036 3	3.946	0.975	0.007 5	0.375
3	1.0	4.8	1.0	-0.064 0	5.068	0.981	0.013 3	0.380
4	1.67	4.8	1.0	-0.075 3	3.568	0.991	0.015 7	0.379
5	0.714	1.99	1.0	-0.021 1	4.048	0.978	0.010 6	0.272
6(2)	0.714	4.83	1.0	-0.036 3	3.946	0.975	0.007 5	0.375
7	0.714	10.0	1.0	-0.084 3	5.625	0.972	0.008 4	0.476
8(2)	0.714	4.83	1.0	-0.036 3	3.946	0.975	0.007 5	0.375
9	0.714	4.87	1.5	-0.038 7	5.945	0.987	0.007 9	0.356
10	0.714	4.86	2.0	-0.043 6	8.271	0.975	0.009 0	0.329
11	0.714	4.88	3.0	-0.029 7	7.070	0.965	0.006 1	0.277

从图 2 看出,在相同流速下,铜初始浓度为 1.99、4.83 和 10.0mmol/L 时,其穿透曲线的穿透时间为 77、49 和 39.3 min,而且穿透曲线在穿透至饱和阶段的曲线随初始浓度的增加而变得更为陡峭,这表明 EDA/SiO₂ 材料对 Cu²⁺ 的穿透时间随着溶液初始浓度的增加而缩短,材料对铜离子的吸附速度随溶液初始浓度的增加而增加. 表 1 的拟合结果表明,随着铜初始浓度增加,EDA/SiO₂ 材料的平衡吸附量逐渐增大.

2.3 吸附剂装填量对穿透曲线的影响

控制溶液流量为 0.714 mL/min,铜初始浓度相同条件下,考察吸附剂装填量对穿透曲线和吸附参数的影响. 结果见图 3 和表 1(实验 8~11).

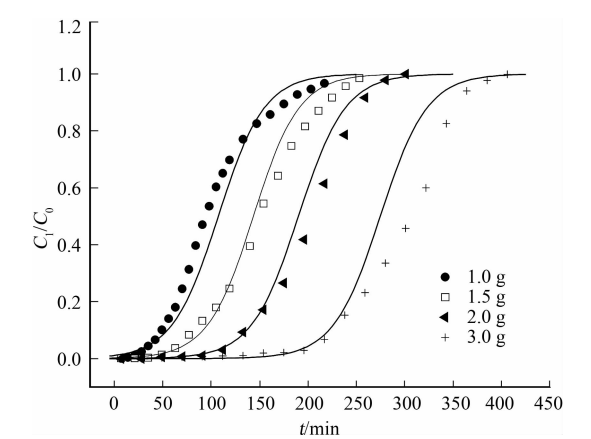


图 3 不同吸附剂装填量的穿透曲线
Fig.3 Breakthrough curves of Cu²⁺ at different amounts of adsorbent

由图 3 可知,EDA/SiO₂ 材料的装填量为 1.0、1.5、2.0 和 3.0 g 时,穿透曲线的穿透时间为 49、81.7、134.9 和 224.9 min,这表明 EDA/SiO₂ 材料对 Cu²⁺ 的穿透时间随着材料装填量的增加而延

长,且穿透时间与材料装填量呈线性相关. 对同一吸附柱,EDA/SiO₂ 装填量的增加也即吸附床高度的增加,这使得该材料吸附 Cu²⁺ 的吸附位点增多、停留时间延长,有利于 Cu²⁺ 的去除.

2.4 EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 动态吸附模型的关联与预测

在给定的实验条件下,Thomas 吸附动力学模型能描述 EDA/SiO₂ 吸附柱的穿透曲线,并能计算出饱和吸附容量及吸附速率常数,拟合方程相关系数在 0.965 以上(见表 1). 从 Thomas 模型可知,式(1)中 m 、 C_0 和 Q 是初始操作条件,已知; C_t 是与吸附时间 t 对应的待测流出液浓度; k_{Th} 和 q_0 与吸附剂种类和操作条件密切相关,吸附剂确定后,二者由吸附操作温度、 m 、 C_0 和 Q 等因素决定. 因此如果能通过动态实验来求取系统的 k_{Th} 和 q_0 ,那么就可以根据 Thomas 吸附动力学模型来预测该动态吸附体系的穿透曲线和动态过程参数.

对 EDA/SiO₂ 固定床体系,由表 1 可见操作条件对模型参数(k_{Th} 和 q_0) 的影响是不同的,其中溶液初始浓度 C_0 和吸附剂质量 m 对 q_0 影响显著,流量 Q 的影响不显著,因此假定 q_0 是 m 和 C_0 的函数;在吸附操作范围内, k_{Th} 的变化范围不大,且流量 Q 对 k_{Th} 的影响最显著,因此假定 k_{Th} 仅是 Q 的函数. 在上述假定前提下,把表 1 数据按离子吸附剂比强度 C_0/m 的大小进行排序,结果见表 2.

由表 2 可以看出 q_0 是 m 和 C_0 的函数,与 Q 无关,且其大小与 C_0/m 呈线性关系,其线性关系式为 $q_0 = 0.023\ 4C_0/m + 0.257$,相关系数 R 为 0.957. 也发现 k_{Th} 随 C_0/m 的变化没有规律性,影响因素较多,但是其大小随 Q 的变化有一定规律性. 因此在假定前提下,仅考虑流量 Q 对 k_{Th} 的影

表 2 离子/吸附剂比对 Thomas 模型参数的影响

Tab.2 The dynamic adsorption parameters of Thomas model at different ion/adsorbent ratios									
编号	7	1	2	3	4	9	10	5	11
C_0/m	9.99	4.93	4.83	4.80	4.79	3.25	2.43	1.99	1.63
$K_{Th}/(L \cdot min^{-1} \cdot mmol^{-1})$	0.0084	0.0066	0.0075	0.0133	0.0157	0.0079	0.0090	0.0106	0.0061
$q_0/(mmol \cdot g^{-1})$	0.476	0.373	0.375	0.380	0.379	0.356	0.329	0.272	0.277

响时,由表 1(实验 1-4)数据可得到 k_{Th} 与 Q 的函数关系为: $k_{Th} = 0.008\ 1Q + 0.002\ 9$,相关系数 $R = 0.934$.

根据 k_{Th} 和 q_0 的拟合方程,建立了 EDA/SiO₂ 材料固定床 Thomas 模型与不同操作条件的联系,以此来预测吸附时流出液浓度与吸附时间的关系.根据拟合方程能求出的不同条件下的固定床系统的 K_{Ththeo} 和 q_{0theo} 值,见表 3.把 K_{Ththeo} 和 q_{0theo} 值和相应的吸附操作参数代入公式 3,可得到具体

吸附操作条件下的 Thomas 模型,利用这些模型可求得流出液浓度 C_t 与吸附操作时间 t 之间的关系,预测结果见图 1-图 3 中的拟合曲线.拟合曲线显示该模型能较好地预测不同溶液流量、溶液初始浓度和吸附剂装填量条件下吸附操作时间与流出液浓度之间的关系.为定量比较,选取流出液中 Cu²⁺ 为进料液浓度的 10%、50%、90% 时对应的时间与模型预测时间进行比较,所得结果见表 3.

表 3 Thomas 动态吸附模型参数与吸附时间预测结果

Tab.3 The dynamic adsorption parameters of Thomas model and predicted breakthrough times								
编号	$K_{Ththeo}/(L \cdot min^{-1} \cdot mmol^{-1})$	$q_{0theo}/(mmol \cdot g^{-1})$	t_a/t_{atheo}	t_b/t_{btheo}	t_c/t_{ctheo}	$\varepsilon_a/\%$	$\varepsilon_b/\%$	$\varepsilon_c/\%$
1	0.007 0	0.373	82.5/87.1	140.5/151.2	225.6/215.4	-5.55	-7.64	4.53
2	0.008 7	0.370	49/55.0	94.2/107.4	177.4/159.8	-12.28	-13.99	9.91
3	0.011 0	0.370	41.2/35.4	75.2/77.0	116.0/118.6	14.06	-2.46	-2.24
4	0.016 4	0.369	18.2/18.3	46.8/46.1	80.7/74.0	-0.66	1.45	8.33
5	0.008 7	0.304	77/86.8	215.0/214.0	287/341.1	-12.75	0.47	-18.86
6(2)	0.008 7	0.370	49/55.0	94.2/107.4	177.4/159.8	-12.28	-13.99	9.91
7	0.008 7	0.491	39.3/43.5	58.6/68.8	82.3/94.1	-10.73	-17.49	-14.36
8(2)	0.008 7	0.370	49/55.0	94.2/107.4	177.4/159.8	-12.17	-13.91	9.95
9	0.008 7	0.333	81.7/91.8	149.8/143.7	220.0/195.7	-12.32	4.06	11.06
10	0.008 7	0.314	134.9/128.9	204.7/181.0	256.4/233.1	4.42	11.60	9.09
11	0.008 7	0.295	224.9/202.4	307.3/254.2	356.7/306.0	10.03	17.27	14.19

由表 3 可知,用上述方法建立的 Thomas 模型能较好地预测吸附操作过程中流出液浓度 C_t 与吸附操作时间 t 之间的关系,预测的穿透时间 t_{atheo} 、 t_{btheo} 、和耗竭时间 t_{ctheo} 与实验测定值比较接近,最大误差小于 18.86%.

3 结论

- (1) 固定床中 EDA/SiO₂材料装填量、铜溶液流量和初始浓度对穿透曲线都有显著影响.在其它条件相同,随着吸附剂装填量的增加,固定床穿透时间延长;随铜溶液初始浓度的增大、流速的加快,穿透时间急剧缩短.
- (2) 用 Thomas 模型处理实验数据,发现流量 Q 对 k_{Th} 的影响显著,溶液初始浓度和吸附剂装填

- 量对平衡吸附容量 q_0 影响显著,且 q_0 与离子吸附剂比强度 C_0/m 呈线性关系,由此建立了 q_0 与操作条件 m, Q 和 C_0 的线性关系式为: $q_0 = 0.023\ 4C_0/m + 0.257$,相关系数 R 为 0.957.
- (3) 建立了 EDA/SiO₂材料在不同操作条件下 Thomas 模型的具体关联方程,方程能够描述该固定床体系操作条件与穿透时间的关系,预测误差小于 18.86%.
- 参考文献:
- [1] 王韬,李鑫钢,杜启云.含重金属离子废水治理技术的研究进展[J].化工环保,2008,28(4):323-326.

[2] 崔玉民,张颖,苏凌浩.从糖精废水中提取金属铜及废水综合利用[J].过程工程学报,2006,6(3):

- 418–422.
- [3] 刘蕾, 李亚林, 刘焕平, 等. 复合硫化法处理工业酸性含铜废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 54–57.
- [4] EI-NAHHAL I M, EI-ASHGAR N M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2007, 692(14): 2861–2886.
- [5] BEATTY S T, FISCHER R J, ROSENBERG E, et al. Comparison of novel and patented silica–polyamine composite materials as aqueous heavy metal ion recovery materials[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(14): 2723–2739.
- [6] HUGHES M A, NIELSEN D, ROSENBERG E, et al. Structural Investigations of Silica Polyamine Composites: Surface Coverage, Metal Ion Coordination, and Ligand Modification [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 6538–6547.
- [7] GAO Bao-jiao, AN Fu-qiang, ZHU Yong. Novel surface ionic imprinting materials prepared via couple grafting of polymer and ionic imprinting on surfaces of silica gel particles[J]. Polymer, 2007, 48(8): 2288–2297.
- [8] 范忠雷, 刘海龙, 慎金鸽. PAA/SiO₂ 材料对含铜废水吸附性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(4): 679–684.
- [9] SALES J A A, AIROLDI C. Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel-thermodynamics of cation-nitrogen interaction at solid/liquid interface[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(1/3): 142–149.
- [10] 范忠雷, 王玲慧, 慎金鸽. 乙二胺接枝硅胶的合成研究[J]. 郑州大学学报:工学版, 2010, 31(2): 83–86.
- [11] 范忠雷, 王玲慧, 慎金鸽. 乙二胺硅胶复合材料对 Zn²⁺ 的吸附特性[J]. 应用化学, 2010, 27(11): 1260–1264.
- [12] HAN Run-ping, ZOU Wei-hua, LI Hong-kui, et al. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite[J]. Journal Hazardous Materials, 2006, 137(2): 934–942.
- [13] FUTALAN C M, KAN C C, DALIDA M L, et al. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 697–704.

Fixed Bed Adsorption of Copper Ions on Ethylenediamine-grafted Silica Gel

FAN Zhong-lei, ZHA Hui-ping, WANG Ling-hui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ethylenediamine-grafted silica gel(EDA/SiO₂), amino content of which was 1.35 mmol/g, was synthesized. The effects of solution flow rate, initial concentration of Cu²⁺ and the adsorbent amount on the breakthrough characteristics were determined and the relationship of Thomas model parameters and operating conditions of the fixed bed system was studied. The results showed that EDA/SiO₂ could remove Cu²⁺ from aqueous solution efficiently. The breakthrough time decreased with the initial concentration and flow rate of Cu²⁺ solution increasing and the adsorbent amount decreasing. It was also found that there were significant impact of initial concentration and the adsorbent amount on Thomas model parameters q_0 , and solution flow rate Q on the model rate constant k_{Th} . A linear equation, $q_0 = 0.0234C_0/m + 0.257$, was established between the model parameter q_0 and the operating conditions by the ratio of initial ion concentration to adsorbent quantity. With the reified Thomas model, the relationship of the operating conditions and the breakthrough curves can be well predicted, which are useful tools for the adsorption process design in fixed bed column.

Key words: ethylenediamine-grafted silica gel; fixed-bed adsorption; Cu²⁺; Thomas model