

硅藻土对含钒废液中钒的吸附性能研究

孙 宁, 李俊翰

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:湿法提钒工艺中会产生大量含钒废水, 直接排放会造成环境污染和资源浪费。硅藻土具有比表面积大、孔隙多、密度小、吸附性能及渗透性较强等优点, 广泛应用于环境治理领域。以硅藻土为吸附剂, 采用静态吸附试验研究吸附时间、污染液初始浓度、pH 值和硅藻土投入量对钒的吸附效果; 对试验数据进行吸附热力学和动力学拟合, 探究了吸附机理及特征。研究表明: 硅藻土的主要成分是 SiO_2 , 含有少量蒙脱石和绿泥石, 硅藻壳体为圆盘状, 壳体表面有数量众多的微孔结构。热力学拟合中, 硅藻土的吸附过程更符合 Freundlich 模型, R^2 为 0.901 0, 属于多分子层吸附和表面吸附; 动力学拟合中, 准二级动力学模型的相关系数比准一级动力学模型高, R^2 为 0.995 4, 说明吸附过程以化学吸附为主导。当吸附时间 24 h, 钒污染液初始浓度 1 mg/L, 污染液用量 50 mL, pH 值 5, 硅藻土投加量 2 g 时, 去除率最优, 达到 98.21%。硅藻土对污染液中钒的吸附效果较好, 可作为吸附剂治理钒污染。

关键词: 含钒废液; 硅藻土; 吸附; 钒; 去除率

中图分类号: X703, TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0111-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.016

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research on adsorption properties of vanadium in vanadium-containing waste liquid by diatomite

Sun Ning, Li Junhan

(School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: A large amount of vanadium containing wastewater is produced in the wet process of vanadium extraction, and its direct discharge causes serious environmental pollution and resource waste. Due to the advantages of large specific surface area, many pores, low density, strong adsorption performance and permeability of the diatomite, it has been widely used in environmental management fields. Using diatomite as an adsorbent, the effect of adsorption time, initial concentration of polluted liquid, pH value and diatomite dosage on the vanadium adsorption was conducted by static adsorption experiments. The adsorption thermodynamics fitting and kinetics fitting were researched according to the experimental data, and the adsorption mechanism and characteristics was analyzed. The results show that the main component of diatomite is SiO_2 , with a small amount of montmorillonite and chlorite. The shape of diatom shell is discoid, the surface of the shell has numerous microporous structures. In the thermodynamic fitting, the adsorption process of diatomite is more in line with the Freundlich model, and the R^2 is 0.901 0, which belongs to the multi-molecular layer adsorption and surface adsorption. In the kinetic fitting, the correlation coefficient of the quasi-second-order kinetic model is higher than that of the quasi-first-order kinetic model, the R^2 is 0.995 4, indicating that the adsorption process is dominated by chemisorption. When the adsorption time is 24 h, the initial concentration of contaminated vana-

收稿日期: 2022-05-30

基金项目: 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室开放基金 (GHBK-2020-009); 四川大学-攀枝花市科技合作专项资金项目 (2019CDPZH-6); 攀枝花大学科技园种子资金项目 (2019-23)。

作者简介: 孙宁, 1985 年出生, 男, 讲师, 硕士, 主要从事矿物材料科学的研究, E-mail: sunning11512@163.com。

dium solution is 1 mg/L, the amount of contaminated solution is 50 mL, the pH is 5, and the dosage of diatomite is 2 g, the removal rate of vanadium can reach 98.21%. Therefore, diatomite has a good adsorption effect on vanadium in vanadium-containing waste liquid, and can be used as an adsorbent to treat vanadium pollution.

Key words: vanadium-containing waste liquid, diatomite, adsorption, vanadium, removal rate

0 引言

钒是一种银灰色的稀有金属,拥有非常优异的理化性能,被誉为“现代工业味精”,钒及其化合物被广泛应用于冶金、化工、航空航天和生物医药等领域^[1],在钢中添加少量的钒后,综合性能可以得到极大改善^[2]。我国是钒资源大国,钒资源储量占世界钒储量的 11.6%,四川攀枝花的钒资源储量占我国钒资源总量 63% 以上,是中国的“钒钛之都”^[3]。攀枝花地区绝大部分钒都伴生在钒钛磁铁矿中,将钒钛磁铁矿碎磨、分选处理后得到精矿,精矿通过高炉熔炼成含钒铁水,用转炉吹炼成钒渣,钒渣再经焙烧、浸出、沉淀、煅烧等一系列工艺处理,最终得到钒产品^[4]。在提钒工艺过程中,会产生大量的含钒废液,直接排放会造成环境污染和资源浪费^[5]。

目前,对废液中的重金属污染治理技术常用的方法有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离技术法^[6-9]等。吸附法具有吸附能力强、吸附效率高、使用成本低和操作流程少等优点被广泛认可,而针对特定目标选择恰当的吸附剂是该方法的关键。硅藻土具有比表面积大、质量轻、松散、孔隙多、密度小、细腻、吸水性能及渗透性能较强等物理性质,是理想的吸附剂材料^[10]。干燥高纯度硅藻土的相对密度为 0.4~0.9 g/cm³,松散密度为 0.3~0.5 g/cm³,莫氏硬度为 1~1.5,孔隙率达到 80% 以上,孔半径约为 50~800 nm,孔体积约为 0.54~0.98 cm³/g,比表面积约为 40~65 m²/g^[11]。

结合硅藻土优异的理化特性,笔者以米易硅藻土作为吸附剂,用偏钒酸铵配置成钒污染液,采用静态吸附试验,研究在不同条件下,硅藻土对钒的吸附效果,探究硅藻土的吸附机理及特征,为治理含钒废液中的钒提供数据支持和理论参考。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及仪器设备

硅藻土:产地四川米易。主要试剂:偏钒酸铵、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯。主要仪器设备:DZF-

2B 型真空干燥箱,北京市永光明医疗仪器有限公司;SHZ-D (Ⅲ) 型循环水式真空泵,荥阳市科瑞仪器厂;BK-20C 超纯水机,东莞市仟净环保设备公司;DT5-1 台式离心机,北京时代北利离心机有限公司;扫描电镜,捷克 PLSCAN 有限公司;X'Pert3 Powder X 射线衍射仪,荷兰帕纳科仪器公司;ICAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 试验过程

1.2.1 钒污染液配制

用电子天平准确称取 100 mg 偏钒酸铵至清洁干燥的烧杯中,加入适量去离子水充分溶解偏钒酸铵,待烧杯底部无固体残留,将溶液移至 1 000 mL 容量瓶中定容,最后配制得到 100 mg/L 标准钒污染液备用。

1.2.2 吸附时间对吸附效果的影响

称取 2 g 硅藻土置于锥形瓶中,稀释钒污染液浓度至 2.5 mg/L,取 50 mL 溶液至锥形瓶中,调整溶液 pH 值为 5,静置时间分别为 4、6、8、10、18、24、36、48 h。

1.2.3 初始浓度对吸附效果的影响

称取 2 g 硅藻土置于锥形瓶中,稀释钒污染液浓度分别至 0.25、0.5、1、2.5、4、5、10、20、50、80 mg/L,取 50 mL 溶液至锥形瓶中,调整溶液 pH 值为 5,静置时间 24 h。

1.2.4 pH 值对吸附效果的影响

称取 2 g 硅藻土置于锥形瓶中,稀释钒污染液浓度至 2.5 mg/L,取 50 mL 溶液至锥形瓶中,调整溶液 pH 值分别为 3、5、7、9、11,静置时间 24 h。

1.2.5 硅藻土投入量对吸附效果的影响

分别称取 0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3 g 硅藻土置于锥形瓶中,稀释钒污染液浓度至 2.5 mg/L,取 50 mL 溶液至锥形瓶中,调整溶液 pH 值为 5,静置时间 24 h。

1.3 数据分析

1.3.1 吸附量计算

溶液吸附达到平衡时,单位质量硅藻土对钒的

吸附量计算公式为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{G} \times V_w \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡时硅藻土的吸附量, mg/g; C_0 为钒污染液初始浓度, mg/L; C_e 为平衡时溶液中钒的浓度, mg/L; G 为硅藻土质量, g; V_w 为污染液体积, L。

1.3.2 去除率计算

溶液吸附达到平衡时, 单位质量硅藻土对钒的去除率 Y 的计算公式为:

$$Y = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.3 吸附热力学模型

用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程, 对吸附热力学进行研究, 其公式分别见式(3)、(4)。

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg kf \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{kl \times Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

式中, Q_e 为平衡时钒的吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中钒的浓度, mg/L; K_f 为 Freundlich 方程式平衡参数; n 为 Freundlich 方程式常数; Q_m 为样品最大吸附量, mg/g; kl 为 Langmuir 方程式平衡参数。

1.3.4 吸附动力学模型

用准一级动力学方程和准二级动力学方程对吸附动力学进行研究, 其公式分别见式(5)、(6)。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

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

式中, Q_e 为平衡时样品的吸附量, mg/g; Q_t 为 t 时刻时样品的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为吸附时间, min。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土表征

2.1.1 XRD 物相分析

图 1 是硅藻土的 XRD 衍射图谱, 可知米易硅藻土主要含 SiO_2 和 Al_2O_3 。此外应该还含少量黏土矿物如绿泥石和蒙脱石, 由于检测限度未体现出来。根据峰的宽度来看, 样品中无论是 SiO_2 还是 Al_2O_3 , 峰的表现都很尖锐, 且峰与峰之间都是彼此独立存在, 说明该硅藻土结晶效果好, 属于较好的晶态物质。从峰的相对强度来看, SiO_2 较强, 说明 SiO_2 的含量远高于 Al_2O_3 的含量。

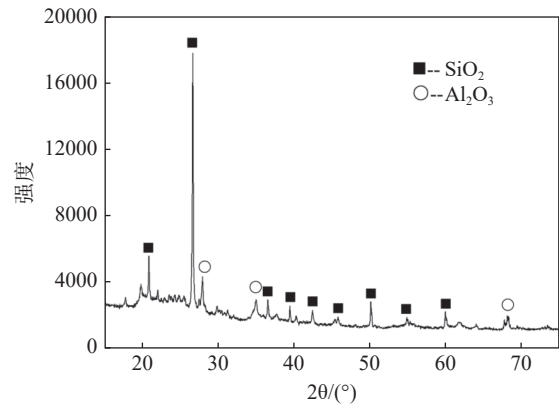


图 1 硅藻土的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of diatomite

2.1.2 SEM 微观形貌分析

图 2 是硅藻土在不同倍数下的扫描电镜图片。在 800 倍数下可以看到, 硅藻土中硅藻的壳体为圆盘状, 硅藻壳体结构大多保存完整, 分布较为均匀, 硅藻土中除有硅藻壳体外, 其他矿物杂质、表面碎屑较多。硅藻壳体表面孔洞清晰, 有少量杂质堵塞了硅藻的孔洞上。在 5 000 倍数下, 能更加清晰地看出, 硅藻壳体表面有明显的微孔结构, 微孔数量众多, 大小不一, 大量的孔道结构使硅藻土比表面积大, 吸附能力较强。

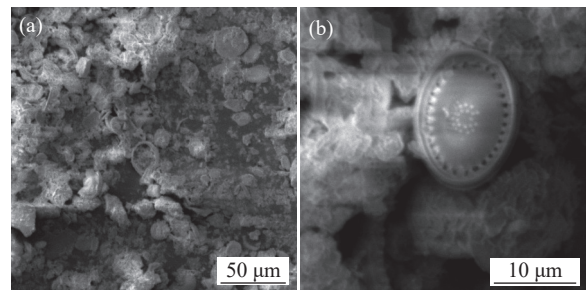


图 2 硅藻土的 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of diatomite

2.2 吸附时间对吸附效果的影响

由图 3 可知, 吸附时间在 4 ~ 18 h 时, 吸附量和去除率随吸附时间增长呈明显增加的趋势, 硅藻土对钒的吸附量从最开始的 0.022 mg/g 增加到 0.026 mg/g, 去除率从 80.32% 增加到 96.31%。吸附时间超过 18 h 后, 吸附量和去除率趋于稳定。这是因为在刚开始吸附时, 硅藻土的表面吸附点位充足, 对钒的吸附性较强, 随着吸附时间的推移, 钒能逐渐占据活性较强的吸附点位, 在吸附反应发生一定时间后, 硅藻土的吸附点位减少, 去除率趋于平稳。

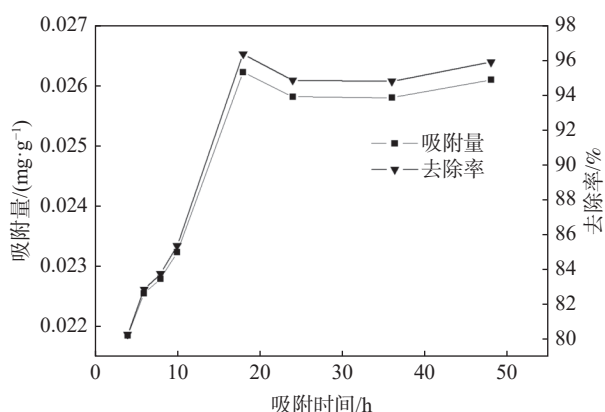


图3 吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on adsorption properties

2.3 初始浓度对吸附效果的影响

由图4可知,硅藻土的吸附量随着钒污染液初始浓度升高而逐渐增加,从吸附量最开始的0.002 mg/g增至0.368 9 mg/g,去除率呈现出先增加后降低的趋势,在污染液初始浓度为1 mg/L时,去除率达到98.21%。这是因为随着钒污染液浓度增大,污染液与硅藻土之间会产生较大的浓度差,浓度差使二者之间存在较强的传质推动力,促进吸附反应进行。同时,硅藻土表面附着的羟基会与钒发生离子交换,污染液初始浓度增加,离子交换吸附作用增大。

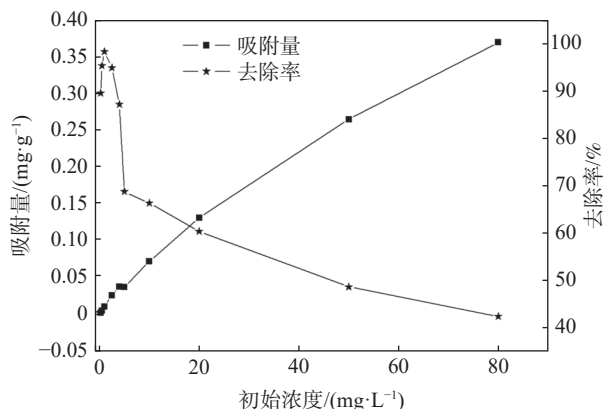


图4 初始浓度对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on adsorption properties

2.4 pH 值对吸附效果的影响

由图5可知,硅藻土在酸性条件下对钒的去除效果明显优于碱性环境,当pH值为5,吸附量为0.026 3 mg/g,去除率为96.81%,达到试验范围内的峰值。这是由于硅藻土化学稳定性好,不与除氢氟酸外的酸反应,但不能稳定存在于强碱中。在碱性环境下,硅藻土的结构可能会遭到破坏,导致吸附性

能降低。同时,硅藻壳的表面和微孔中,含有大量羟基和氢键覆盖,表现为弱酸性。羟基会在水中会解离,随pH值增大,羟基对阳离子的吸附减弱,导致吸附效果下降。

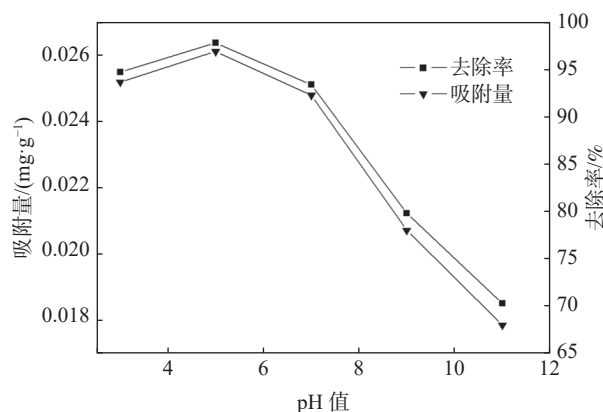


图5 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of pH value on adsorption properties

2.5 硅藻土投入量对吸附效果的影响

由图6可知,去除率随着硅藻土投入量的增加呈递增趋势,吸附量随着硅藻土投入量的增加而逐渐下降。在投加量为2 g时,去除率达到最大值97.97%。这是由于当污染液中钒的含量固定时,随着硅藻土投入量增加,提供的吸附点位也增多,硅藻土表面的硅羟基能也较好地与钒离子交换,都有利于提高去除率。当硅藻土投入量过高后,部分硅藻土会堆积、团聚,有效吸附点位过剩,使吸附量降低。

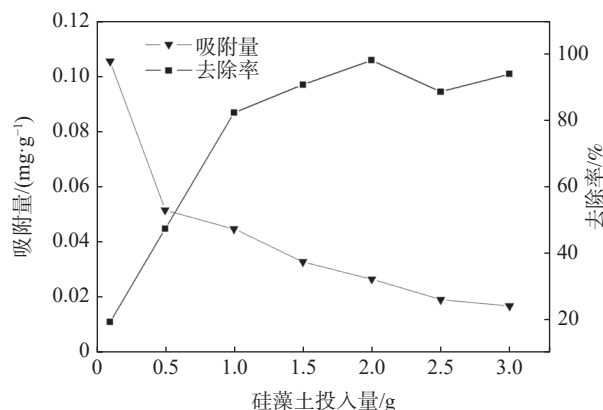


图6 硅藻土投入量对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of diatomite dosage on adsorption properties

2.6 硅藻土对钒的吸附热力学研究

分别选用Langmuir吸附等温方程拟合和Freundlich吸附等温方程对试验数据进行线性拟合。结果表明:Langmuir线性相关系数 $R^2=0.8436$,Freundlich线性相关系数 $R^2=0.9010$,Freundlich线性拟合的效果优于Langmuir方程,说明硅藻土对钒的

吸附更加符合多分子层吸附和表面吸附,这是由于硅藻土比表面积大、微孔结构多、孔隙率高等独特的性质所决定的。

2.7 硅藻土对钒的吸附动力学研究

采用等温方程式、动力学方程式对试验数据进行拟合,拟合结果如图7、8所示。准一级动力学方程的相关系数 $R^2=0.8214$, 准二级动力学方程的相关系数 $R^2=0.9954$, 准二级动力学模型的拟合度优

于准二级动力学模型。这说明硅藻土对钒的吸附更符合准二级动力学模型,准二级动力学模型基本上能对各种吸附过程,如外扩散、表面吸附及内扩散等过程,以及整个吸附机制进行较为完整的描述,可以推测钒在硅藻土上的吸附是一个化学吸附过程,由化学吸附机理控制的,而不是受物质传输步骤控制。这与硅藻土表面覆盖大量硅羧基和氢键有关,吸附速率以化学吸附起主导作用。

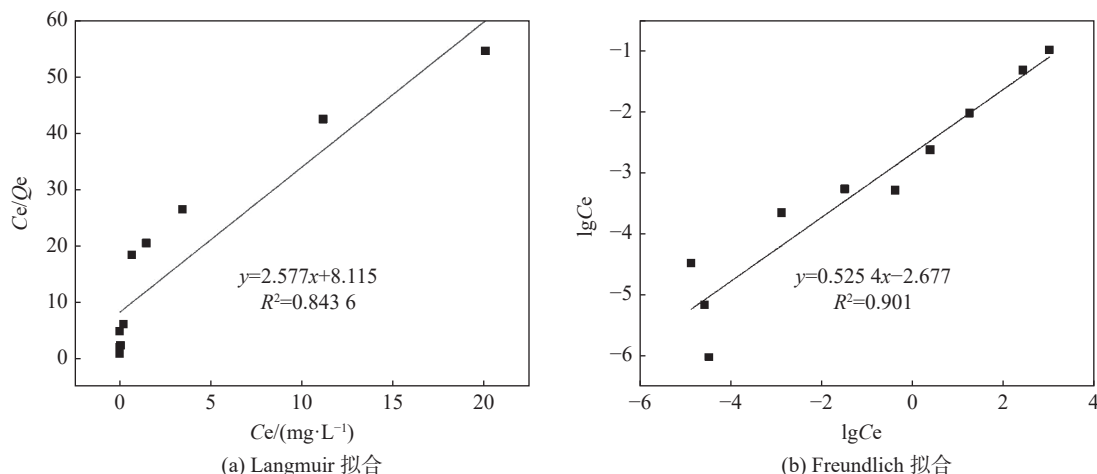


图7 吸附等温方程式线性拟合曲线

Fig. 7 Linear fitting curves of adsorption isothermal equation

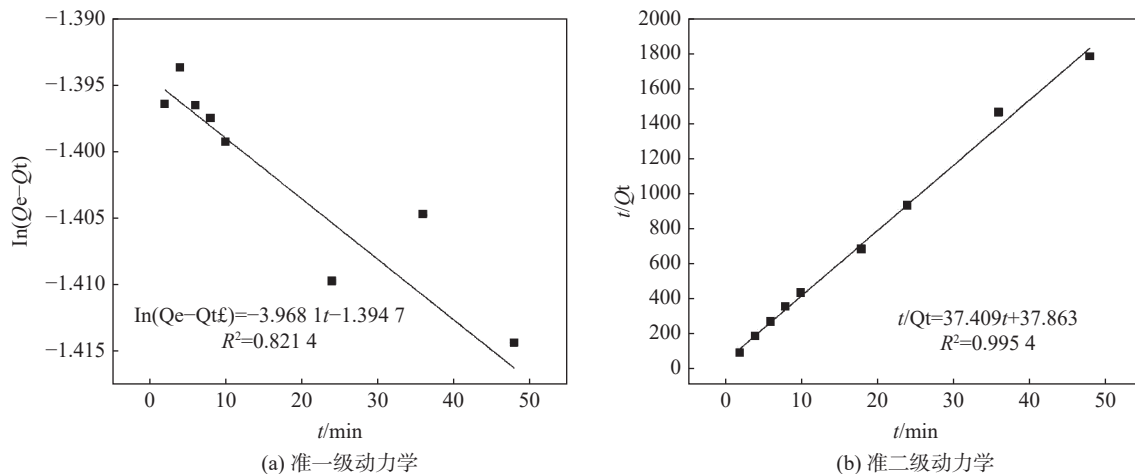


图8 吸附动力学拟合曲线

Fig. 8 Fitting curves of adsorption kinetic

3 结论

1) XRD 分析表明硅藻土的主要组成为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 还有少量的蒙脱石和绿泥石。SEM 分析发现硅藻土的壳体为圆盘状, 结构大多保存完整, 分布较为均匀, 壳体表面有明显的微孔结构, 微孔数量众多, 使得硅藻土比表面积大, 吸附能力较强。

2) 单因素条件试验结果表明, 硅藻土对钒吸附

效果理想, 去除率最优的吸附条件是: 当吸附时间 24 h, 钒污染液初始浓度 1 mg/L, 污染液用量 50 mL, pH 值 5, 硅藻土投加量 2 g 时, 去除率最高, 能达到 98.21%。这是因为硅藻土微孔结构多, 比表面积大, 表面吸附点位充足, 表面和微孔中覆盖大量羟基和氢键, 有利于提高硅藻土的吸附效果。

3) 选用热力学模型和动力学模型对硅藻土吸附钒的过程进行拟合。结果表明, 在热力学模型拟合

中, Freundlich 线性相关系数比 Langmuir 方程的更高, R^2 为 0.901 0, 硅藻土对钒的吸附更加符合 Freundlich 吸附等温方程式, 说明硅藻土对钒的吸附更加符合多分子层吸附和表面吸附。在动力学模型拟

合中, 准二级动力学方程的相关系数比准一级动力学方程的更高, R^2 为 0.995 4, 说明硅藻土吸附钒以化学吸附起主导作用, 是由化学吸附机理控制的。

参考文献

- [1] Du Guangchao. Research progress of vandum materials used in non-steel fields[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(2): 49–56.
(杜光超. 钒在非钢铁领域应用的研究进展[J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(2): 49–56.)
- [2] Li Mei, Wang Qiang, Gao Hongwen, *et al.* Effect of vanadium content on properties of new high strength steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(6): 118–121, 142.
(李梅, 王强, 高宏文, 等. 钒含量对新型高强钢性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(6): 118–121, 142.)
- [3] Peng Kebo, Gao Likun, Rao Bing, *et al.* Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(5): 603–611.
(彭科波, 高利坤, 饶兵, 等. 钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(5): 603–611.)
- [4] Du Weitong, Jiang Congxiang, Chen Zhuo, *et al.* Vanadium extraction by roasting from high chlorine and iron titanium tetrachloride tailings after vanadium removal[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(2): 106–109.
(堵伟桐, 姜丛翔, 陈卓, 等. 高氯高铁型四氯化钛除钒尾渣焙烧提钒工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(2): 106–109.)
- [5] Liu Zishuai, Zhang Yimin, Dai Zilin. Recovery of vanadium from vanadium-bearing wastewater of vanadium-titanium magnetite with solvent extraction by N235[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019, (11): 87–92.
(刘子帅, 张一敏, 戴子林, 等. N235萃取法从钒钛磁铁矿沉钒废水中回收钒[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019, (11): 87–92.)
- [6] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407–418.
- [7] Sun Pengcheng, Huang Zhanbin, Liu Luhan. The application pollution control in soil[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(7): 144–147.
(孙朋成, 黄占斌, 刘陆涵. 石棉尾矿渣在土壤重金属及农药污染治理中的应用[J]. *环境工程*, 2015, 33(7): 144–147.)
- [8] Yuan Yawei, Li Yong. Research progress of ZSM-5 molecular sieve adsorbents used in pollution control[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(10): 18–21.
(袁亚伟, 李勇. ZSM-5分子筛吸附剂应用于污染治理的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(10): 18–21.)
- [9] Kariana Moreno-Sader, Alvaro Garcia-Padilla, Alvaro Realpe, *et al.* Removal of heavy metal water pollutants(Co^{2+} and Ni^{2+}) using polyacrylamide/sodium montmorillonite (PAM/Na-MMT) nanocomposites[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 10834–10844.
- [10] Ling Yulin, Zhou Jianhong, An Junlin, *et al.* Fabrication of BiOBr/RGO/diatomite and its photocatalytic degradation performance of formaldehyde gas under visible light[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(5): 1558–1568.
(令玉林, 周建红, 安俊霖, 等. BiOBr/RGO/硅藻土复合催化剂的制备及其在可见光条件下催化降解甲醛气体[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(5): 1558–1568.)
- [11] Liu Yang. Study on acid leaching purification of diatomite assisted by ultrasonic and microwave[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2016.
(刘阳. 超声波—微波辅助酸浸提纯硅藻土的试验研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2016.)

编辑 邓淑惠