

## 用硅钛酸盐快速高效清除水中低浓度铅离子

赵旭东<sup>1,2</sup>, 翁汉钦<sup>1</sup>, 盛六四<sup>2</sup>, 於国兵<sup>3</sup>, 林铭章<sup>1,4</sup>

(1. 中国科学技术大学核科学技术学院, 安徽合肥 230027; 2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029;  
3. 安徽省辐射环境监督站, 安徽合肥 230071; 4. 中国科学院核能安全技术研究所, 安徽合肥 230031)

**摘要:** 通过水热法合成了水合结晶硅钛酸钠(Na-CST)和25%铌取代水合结晶硅钛酸钠(Na-Nb/CST), 利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、BET氮气吸附法对其进行了表征, 并用这两种材料对铅开展了吸附实验. 结果显示, 在pH值为4.00~6.50时两种材料有良好的吸附效果, 吸附过程在60 min内达到平衡, 饱和吸附容量分别为 $70.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $70.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 两种吸附剂均表现出良好的水体除铅性能, 在质量浓度为 $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级的铅溶液中对铅的去除率可以达到94%以上, 吸附后水中铅残留量降至 $3 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 符合世界卫生组织规定的饮用水铅含量标准.

**关键词:** 铅; 吸附;  $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  量级; 硅钛酸盐

**中图分类号:** X524 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.04.004

**引用格式:** 赵旭东, 翁汉钦, 盛六四, 等. 用硅钛酸盐快速高效清除水中低浓度铅离子[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 49(4):282-289.

HAO Xudong, WENG Hanqin, SHENG Liusi, et al. Fast and efficient removal of lead from low concentration solutions using silicotitanate[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(4):282-289.

### Fast and efficient removal of lead from low concentration solutions using silicotitanate

ZHAO Xudong<sup>1,2</sup>, WENG Hanqin<sup>1</sup>, SHENG Liusi<sup>2</sup>, YU Guobing<sup>3</sup>, LIN Mingzhang<sup>1,4</sup>

(1. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;  
2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;  
3. Environmental Radiation Surveillance Center, Environmental Protection Department of Anhui, Hefei 230071, China;  
4. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Sodium crystalline silicotitanate (Na-CST) and niobium substituted crystalline silicotitanate (Na-Nb/CST), which were synthesized using the hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction (XRD), BET and scanning electron microscopy (SEM), were used to separate  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions. The adsorption experiments show that their maximum adsorption ability is within pH 4.00~6.50. The adsorption process reaches equilibrium within 60 min, and the maximum adsorption quantity of Na-CST and Na-Nb/CST is  $70.1$  and  $70.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. Both materials are able to remove more than 94% of  $\text{Pb}^{2+}$  from water when  $\text{Pb}^{2+}$  concentration is at  $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  level. Most interestingly, the

收稿日期: 2018-01-28; 修回日期: 2018-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(11775214), 中国博士后科学基金(2016M592069), 安徽省自然科学基金(1708085QA21), 中央高校基本科研基金(WK2140000009)资助.

作者简介: 赵旭东, 男, 1991年生, 硕士生. 研究方向: 水体除镉、铯、铅. E-mail: zhaoxd@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 林铭章, 博士/教授. E-mail: gelin@ustc.edu.cn

concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  could be lower than  $3 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  after adsorption, much lower than the standard set by of the World Health Organization for the quality of drinking water,  $1 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Key words:** lead; adsorption;  $10^{-9}$  concentration level; crystalline silicotitanate

## 0 引言

随着工业发展,重金属污染已经成为当今时代最严重的环境问题之一.铅离子会随着金属电镀、皮革涂饰、电池行业、制造业、采矿及冶矿等领域的废水排放到环境中而造成污染,有毒性强、易迁移、易在生物体内富集的特点,在人体中富集会 对肾脏、肝脏、大脑、神经系统和泌尿系统造成严重损害<sup>[1]</sup>.此外,放射性 $^{210}\text{Pb}$ 会因核事故而进入环境,作为一种 $\text{b}^-$ 放射性核素被摄入后会对组织造成辐照损伤;而天然水中 $^{210}\text{Pb}$ 及其衰变子体 $^{210}\text{Po}$ 通过直接饮用和食物链两种方式进入人体产生的有效剂量占天然辐射照射所致有效剂量的比例达80%以上,因此水体除铅已经成为世界性的难题.

吸附是一种成熟的废水处理技术,具有设备简单、操作便捷的优点.常见的铅吸附材料有生物炭、碳纳米管/带、二氧化硅等<sup>[2-5]</sup>,但这些材料都有成本高、效率低的问题.植物材料如果皮粉末、茶叶煅烧粉末等的应用,成功降低了吸附铅的成本<sup>[6-7]</sup>,但吸附速率和去除效果并没有显著提高,吸附过程往往需要几个小时才能达到平衡,并且只能在质量浓度为 $10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级下进行水体除铅,处理后的含铅水仍未能达到世界卫生组织规定的饮用水标准(铅质量浓度小于 $1 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>.

水合结晶钛硅酸钠( $\text{Na-CST}$ )作为吸附剂具有选择性好、吸附速度快、去除率高的优势,并且自身具有良好的热稳定性、化学稳定性和辐射稳定性,最初被用于放射性废液除铯,后来发现其对铟也有较好的吸附性能.相对于 $\text{Na-CST}$ ,晶格中的钛原子被铌原子取代后形成的铌取代水合结晶钛硅酸钠( $\text{Na-Nb/CST}$ )对铟和铯的吸附速率都有所提高<sup>[9-11]</sup>,并且在以往的实验中我们发现, $\text{Na-CST}$ 和 $\text{Na-Nb/CST}$ 在浓度为 $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级的铟溶液中仍能保持良好的吸附效果,能够将溶液中铟质量浓度降低到 $1 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下.溶液中的铅离子和铟离子通常都为+2价,且离子半径相近,二者在水溶液中的化学行为有一定的相似之处,因此 $\text{Na-CST}$ 和 $\text{Na-Nb/CST}$ 有望应用于质量浓度为 $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级 的水体除铅.

在本文中,我们通过水热法合成了 $\text{Na-CST}$ 和

$\text{Na-Nb/CST}$ ,用其开展了水溶液中铅的吸附实验.探究了pH值对吸附效果的影响,研究了两种吸附剂对铅的吸附动力学、吸附等温线和去除率.与传统吸附剂相比, $\text{Na-CST}$ 和 $\text{Na-Nb/CST}$ 均能在质量浓度为 $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级 的水溶液中快速、高效地去除铅离子,将铅浓度降低至符合饮用水标准,有望在水体除铅领域得到应用.

## 1 实验器材与方法

### 1.1 化学试剂

盐酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)、氯化钾(分析纯)、无水氯化钙(分析纯)、六水合氯化镁(分析纯)、二水合氯化铜(分析纯)、氯化锌(分析纯),国药集团化学试剂公司;四异丙醇钛(97%),阿法埃莎(中国)化学有限公司;氧化铌(99.9%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正硅酸四乙酯(99%),萨恩化学技术(上海)有限公司;氯化铅(99%),上海试四赫维化工有限公司.

### 1.2 实验仪器

多功能转靶X射线衍射仪(Smartlab);X射线光电子能谱仪(ESCALAB 250);冷场场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F);全自动微孔物理化学吸附仪(ASAP2020M+C);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9036A),真空干燥箱(DZF-6020),上海精宏实验设备有限公司;水热反应釜(YZHR-50),上海岩征仪器公司;电动搅拌机(HD2010W),上海司乐仪器有限公司;超声波清洗机(SB-3200DTDN),宁波新芝生物科技股份有限公司;实验室超纯水机(Kertone Lab).

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 $\text{Na-CST}$ 与 $\text{Na-Nb/CST}$ 的合成

$\text{Na-CST}$ :将4.56g四异丙醇钛和3.33g正硅酸四乙酯加入26mL氢氧化钠(浓度为 $6.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )中,磁力搅拌1h,将混合液转移到聚四氟乙烯水热反应釜内胆,加入15mL超纯水,在 $170^\circ\text{C}$ 的鼓风烘箱中水热反应8d,自然冷却至室温后分别用超纯水、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗涤3h,最后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠在 $40^\circ\text{C}$ 下洗涤3h,抽滤过程中用超纯水洗至滤液pH值降到近中性, $60^\circ\text{C}$ 常压烘干8h, $40^\circ\text{C}$ 真空烘干2h,产物研磨留用<sup>[12]</sup>.

Na-Nb/CST: 将 3.42 g 四异丙醇钛、3.33 g 正硅酸乙酯和 0.54 g 五氧化二铌加入 50 mL 氢氧化钠(浓度为  $3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )溶液中,磁力搅拌 1 h,  $200^\circ\text{C}$  下水热反应 3 d, 后续处理方法与 Na-CST 相同<sup>[11]</sup>.

### 1.3.2 Na-CST 与 Na-Nb/CST 的表征

使用 X 射线衍射仪分析材料的晶体结构, 条件为电压 45 kV, 电流 200 mA, 步长  $0.02^\circ$ , 铜靶( $K_\alpha$  波长为 0.15418 nm); 使用 X 射线光电子能谱( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ , 200 W)研究材料中元素的结合能; 使用扫描电镜观测材料的表面形貌; 应用 BET 氮气吸附法分析材料的比表面积.

### 1.3.3 Na-CST 与 Na-Nb/CST 对 Pb 的吸附实验

**pH 值的影响:** 在质量浓度为  $5 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中加入吸附剂 20  $\mu\text{g}$ , 将各样品的 pH 值调节为 1.00~6.50 范围内的不同值, 在  $25^\circ\text{C}$  恒温震荡 12 h, 用孔径为 220 nm 的纤维素酯膜过滤, 用盐酸将滤液 pH 值调到 1, 利用 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)测量滤液中的  $\text{Pb}^{2+}$  浓度.

**吸附动力学研究:** 在质量浓度为  $5 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中加入吸附剂 20  $\mu\text{g}$ , 将 pH 值调节到 4.00, 在  $25^\circ\text{C}$  恒温震荡 5~120 min, 过滤, 再用体积可忽略的浓盐酸将滤液 pH 值调到 1 以排除铅的其他化学物种的影响, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度.

**吸附等温线:** 在质量浓度为  $4 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中加入吸附剂 30  $\mu\text{g}$ , 将 pH 值调节到 4.00, 在  $25^\circ\text{C}$  恒温震荡 12 h, 过滤, 再用体积可忽略的浓盐酸将滤液 pH 值调到 1 以排除铅的其他化学物种的影响, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度.

**去除率:** 在质量浓度为  $6 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中加入吸附剂 3.8~180  $\mu\text{g}$ , 将 pH 值调节到 4.00 且控制  $\text{Pb}^{2+}$ /吸附剂混合液体积为 8 mL, 在  $25^\circ\text{C}$  恒温震荡 12 h, 过滤, 再用体积可忽略的浓盐酸将滤液 pH 值调到 1 以排除铅的其他化学物种的影响, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度.

**干扰离子:** 分别以钾、钙、钠、镁、铅、铜作为干扰离子(浓度分别为  $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而铅离子浓度为  $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )配制质量浓度为  $7 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液, 加入吸附剂 30  $\mu\text{g}$ , 将 pH 值调节到 4.00 且控制混合液体积为 8 mL, 在  $25^\circ\text{C}$  恒温震荡 12 h, 过滤, 用体积可忽略的浓盐酸将滤液 pH 值调到 1 以排除铅的其他化学物种的影响, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度.

**自来水除铅:** 使用自来水(含有钾、钙、钠、镁等

干扰离子)配制质量浓度为  $7 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液, 加入吸附剂 3.8~180  $\mu\text{g}$  且控制混合液体积为 8 mL, 在  $25^\circ\text{C}$  恒温震荡 12 h, 过滤, 并用盐酸将滤液 pH 值调到 1 以排除铅的其他化学物种的影响, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Na-CST 与 Na-Nb/CST 的合成与吸附机理探究

为确定两种材料的晶体结构、比表面积和形貌并初步探究吸附机理, 我们采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、氮气吸附和扫描电子显微镜(SEM)对两种材料进行了表征.

图 1(a) 为两种材料的 XRD 谱图, 与文献<sup>[11,12]</sup>中谱图对比, 可看出两者的峰型与峰位置都与文献吻合, 说明我们成功地通过水热法合成了 Na-CST 和 Na-Nb/CST. 分析 XRD 数据可以得出, Na-CST 的晶体结构符合  $P42/mbc$  点群, 晶胞参数为  $a=b=11.0696 \text{ \AA}$ ,  $c=11.8842 \text{ \AA}$ . Na-Nb/CST 符合  $P42/mcm$  点群, 晶胞参数为  $a=b=7.8331 \text{ \AA}$ ,  $c=12.0074 \text{ \AA}$ . 而吸附了  $\text{Pb}^{2+}$  的 Na-CST 的晶体结构变为  $P42/mcm$  点群, 晶胞参数变为  $a=b=7.9203 \text{ \AA}$ ,  $c=12.0059 \text{ \AA}$ ; 吸附了  $\text{Pb}^{2+}$  的 Na-Nb/CST 的晶体结构仍符合  $P42/mcm$  点群, 但晶胞参数变为  $a=b=7.9465 \text{ \AA}$ ,  $c=12.0018 \text{ \AA}$ (图 1(a) 和图 1(b)). 通过晶胞参数的变化可以推测两种吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程与对  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Cs}^+$  的吸附过程相似, 金属离子均因进入了晶体孔道而被吸附. Celestian<sup>[13]</sup> 曾经报道过, Na-CST 在吸附铯时, 铯离子进入晶体孔道并推动晶体中钛氧八面体发生偏转, 从而使晶体由  $P42/mbc$  空间点群转变为了  $P42/mcm$  空间点群<sup>[13]</sup>, 而 Na-Nb/CST 的晶体结构本身符合  $P42/mcm$  点群, 吸附过程中省略了晶体结构偏转的过程, 因此铯、铊、铅离子更容易进入 Na-Nb/CST 的晶体孔道中.

图 1 中的 XPS 结果则显示, 被 Na-CST 吸附的铅离子  $4f_{5/2}$  和  $4f_{7/2}$  结合能分别为 143.49 eV 和 138.62 eV, 被 Na-Nb/CST 吸附的铅离子  $4f_{5/2}$  和  $4f_{7/2}$  结合能分别为 143.44 eV 和 138.57 eV, 均高于铅单质的  $4f_{5/2}$  结合能(141.80 eV 左右)和  $4f_{7/2}$  结合能(136.00 eV 左右). 这种现象说明被吸附后的铅离子很可能与晶体孔道内的氧原子发生了配位<sup>[11-12]</sup>.

Na-CST 和 Na-Nb/CST 的氮气吸附-脱附曲线如图 2 所示, 相关参数列于表 1. 两条曲线都符合 IV

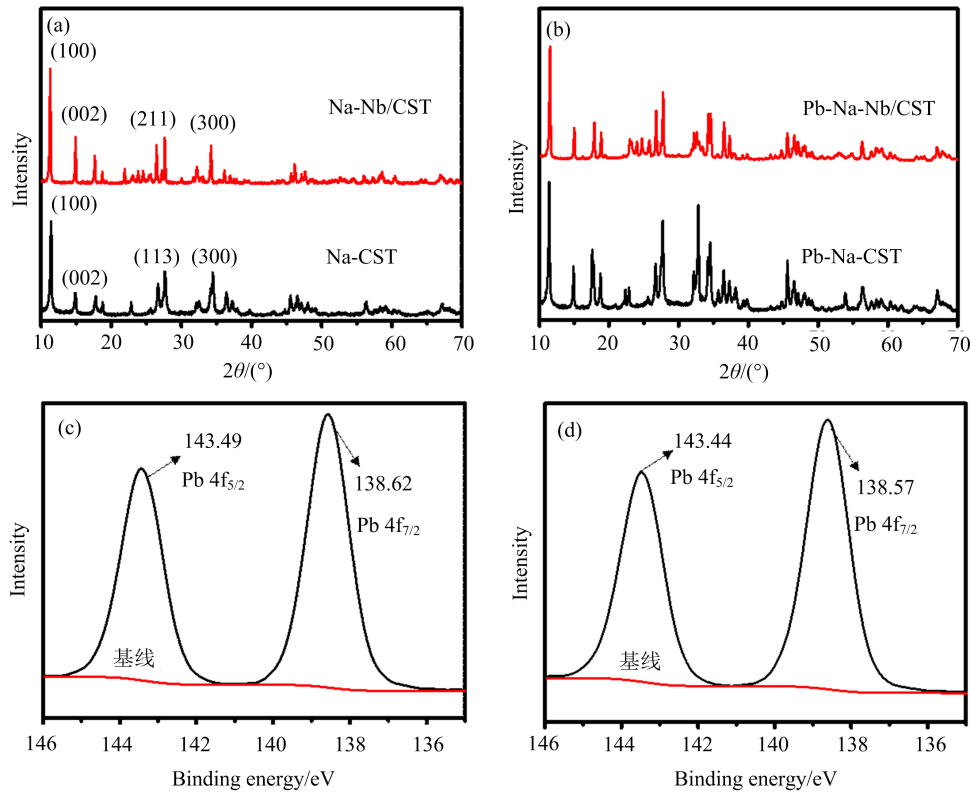


图 1 (a)Na-CST 和 Na-Nb/CST 的 XRD 谱图, (b) 吸附了 Pb<sup>2+</sup> 的 Na-CST 和 Na-Nb/CST 的 XRD 谱图, 吸附了 Pb<sup>2+</sup> 的 (c)Na-CST 和 (d)Na-Nb/CST 中 Pb 4f 的 XPS 谱图

Fig. 1 (a) XRD patterns of Na-CST and Na-Nb/CST , (b) XRD patterns of Na-CST and Na-Nb/CST after adsorbing Pb<sup>2+</sup> , and survey Pb 4f XPS spectra of (c) Na-CST and (d) Na-Nb/CST after adsorbing Pb<sup>2+</sup>

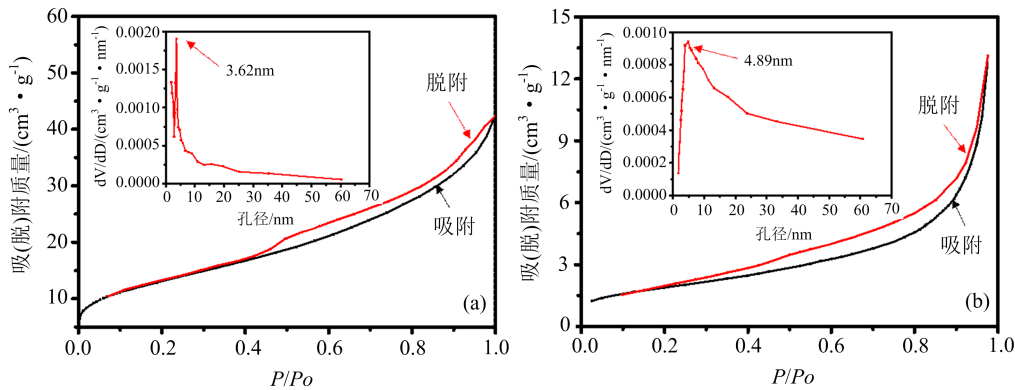


图 2 (a)Na-CST 和 (b)Na-Nb/CST 的 BET 氮气吸附-脱附等温线以及利用 BJH 法通过脱附支算得的孔径分布曲线(内插图)

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm and pore size distribution of (a) Na-CST and (b)Na-Nb/CST at 77 K calculated by BJH method(the insert)

型等温线,说明两种材料中都存在介孔,其吸附行为由吸附剂和吸附质间相互作用决定,且两图中都存在 H3 型迟滞环,说明两种材料中都存在狭缝状非均匀孔道. 两种材料的比表面积可以通过式(1)求出:

$$A_s = \frac{V_m}{22414} N_a \sigma \quad (1)$$

式中,  $A_s$  为 BET 多点比表面积;  $V_m$  为单位质量单

分子层体积(在压力范围 0.05~0.35 任取 6~8 个点取平均值); 22414 为气体的摩尔体积;  $N_a$  为阿伏伽德罗常数;  $\sigma$  为每个吸附质分子所覆盖的面积(氮气分子一般取 0.162 nm<sup>2</sup>). 最终求得 Na-CST 的 BET 多点比表面积为 47.371 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, Na-Nb/CST 的 BET 多点比表面积为 6.731 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 前者的比表面积远大于后者.



表 1 Na-CST 和 Na-Nb/CST 的比表面积及孔参数

Tab. 1 Surface, pore volume and pore size of Na-CST and Na-Nb/CST

	BET 多点 比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	BJH 脱附累 积总孔体积 $/(m^3 \cdot g^{-1})$	BJH 脱附 平均孔径 $/nm$
Na-CST	47.371	0.087	3.825
Na-Nb/CST	6.731	0.021	4.845

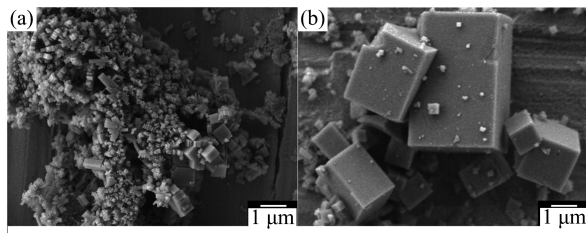


图 3 Na-CST 和 Na-Nb/CST 的 SEM 图像

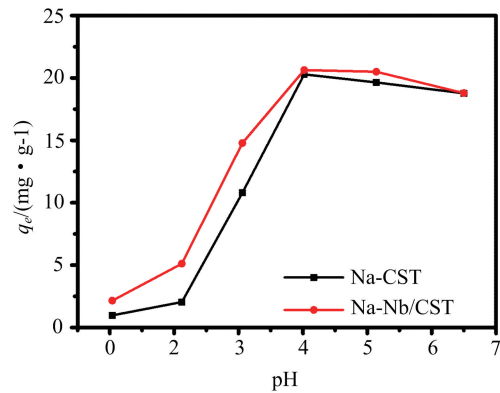
Fig. 3 SEM images of Na-CST and Na-Nb/CST

在扫描电子显微镜图像(图 3)中,可以直观地看到材料的形貌和粒度. Na-CST 为粒径几百纳米表面带有条纹的立方体, Na-Nb/CST 为粒径几微米表面光滑的立方体,较小的粒径和表面条纹都有利于表面积的增大,这就解释了为何 Na-CST 的 BET 比表面积要远大于 Na-Nb/CST.

## 2.2 Na-CST 与 Na-Nb/CST 对 $Pb^{2+}$ 的吸附性能

### 2.2.1 pH 值对 Na-CST 与 Na-Nb/CST 吸附 $Pb^{2+}$ 性能的影响

pH 值是影响金属离子吸附过程的重要因素,溶液的 pH 值改变会影响钛硅酸盐的质子化和铈离子的水解,从而导致对  $Sr^{2+}$  的吸附性能改变<sup>[10,14]</sup>.  $Pb^{2+}$  的行为与  $Sr^{2+}$  相近,且  $Pb(OH)_2$  溶度积较小 ( $1 \times 10^{-6}$ ),容易沉淀,因此我们在 pH 值为 1~6.5 的范围内研究了 pH 值对 Na-CST 和 Na-Nb/CST 吸附  $Pb^{2+}$  的影响. 从实验结果(图 4)可以看出,两种材料对  $Pb^{2+}$  的吸附能力随 pH 值变化趋势相同,在 pH 值小于 4 时随 pH 值升高而增强,在 pH 值大于 4 时随着 pH 值升高略微减弱, pH = 4.00~6.50 时对  $Pb^{2+}$  有良好的吸附效果. 这种趋势主要由以下两方面的原因导致:①吸附剂的质子化程度随着 pH 值的升高而减弱,质子化程度减弱会增强其对铅的吸附能力;②水中铅的各种化学物种(如  $Pb^{2+}$ 、 $Pb(OH)^+$  等)含量会随着 pH 值的变化而发生转变,羟基化铅离子更容易被吸附. 此外,还可以看到 Na-Nb/CST 对  $Pb^{2+}$  的吸附效果要略强于 Na-CST. 在后续的实验,为了确保良好的吸附效果,溶液的 pH 值都维持在  $4.00 \pm 0.10$ .

图 4 pH 值对 Na-CST 和 Na-Nb/CST 吸附  $Pb^{2+}$  性能的影响Fig. 4 Effect of pH on  $Pb^{2+}$  adsorption ability onto Na-CST and Na-Nb/CST

### 2.2.2 Na-CST 与 Na-Nb/CST 吸附 $Pb^{2+}$ 的动力学研究

吸附剂与吸附质的接触时间是影响吸附效果的另一个重要因素,通过分析接触时间与吸附容量的关系可以研究吸附动力学. 因此我们研究了接触时间为 5~120min 时两种吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附效果(图 5(a)),结果显示两种吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附过程可在 60 min 内达到平衡.

我们对实验数据进行了准一级动力学(式(2))、准二级动力学(式(3))和 Webber-Morris 模型拟合(式(4)):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$q_t = K_{ip} t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中,  $q_t$  和  $q_e$  分别是  $t$  时刻和平衡时吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附容量;  $k_1$  和  $k_2$  为吸附速率常数;  $K_{ip}$  为内扩散速率常数;  $C$  为 Webber-Morris 模型常数(表示边界层对吸附的影响程度). 拟合结果见图 5(b)、图 5(c)和图 5(d),相关参数列于表 2. 通过对比  $R^2$  可以看出,两种材料对  $Pb^{2+}$  的吸附过程都更加符合准二级动力学. 而对比两种材料的  $q_e$  和  $k_2$  可以得出结论, Na-CST 对  $Pb^{2+}$  的吸附速率略高于 Na-Nb/CST, 而 Na-Nb/CST 对  $Pb^{2+}$  的吸附容量略高于 Na-CST. 这主要是由两种材料的比表面积和晶体结构差异造成,比表面积大有利于金属离子吸附,而 Na-Nb/CST 的晶体结构更有利于  $Pb^{2+}$  进入晶体孔道,导致其吸附容量不仅没有因较低的比表面积而下降,反而略高于 Na-Nb/CST. 在两种材料的 Webber-Morris 模型拟合结果中,  $C$  均不为 0,说明两种材料对  $Pb^{2+}$  的吸附过程都由表面吸附和孔道

内缓慢扩散两步组成,而 Na-Nb/CST 的  $K_{ip}$  大于 Na-CST 则说明  $Pb^{2+}$  在其孔道内扩散速率更快,比

表面积和孔道扩散的共同作用导致了两种吸附剂的吸附速率相近.

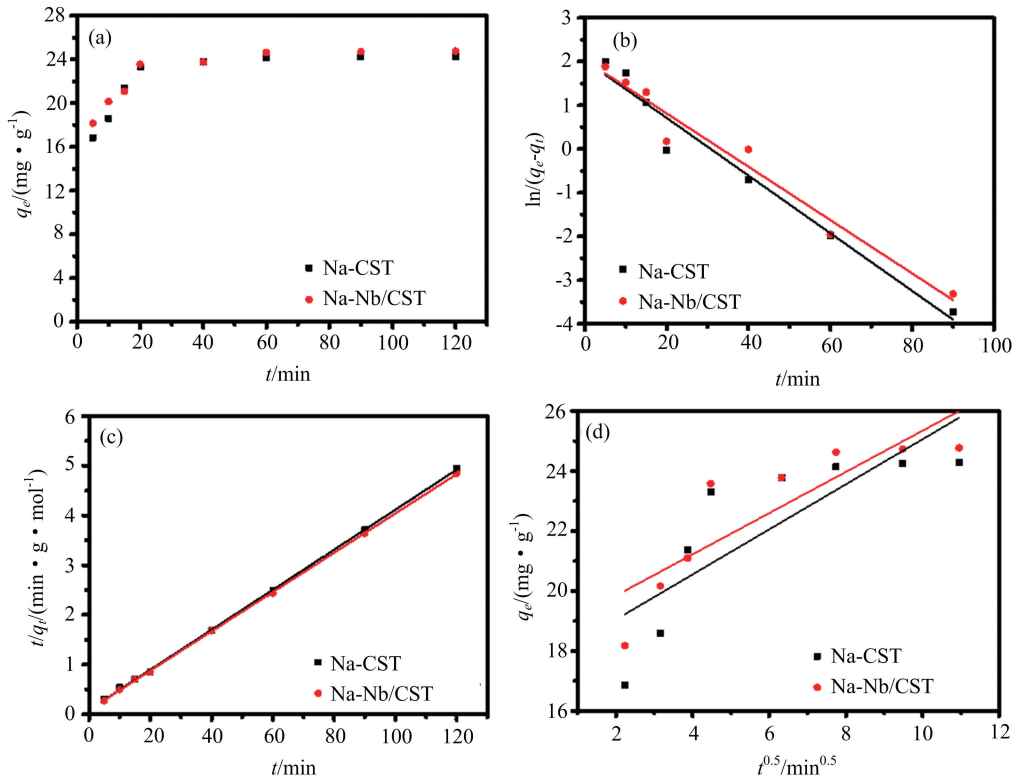


图 5 (a)接触时间对 Na-CST 和 Na-Nb/CST 吸附  $Pb^{2+}$  性能的影响,以及吸附过程的(b)准一级动力学、(c)准二级动力学和(d)Webber-Morris 模型线性拟合结果

Fig. 5 (a) Effect of contact time on  $Pb^{2+}$  adsorption ability onto Na-CST and Na-Nb/CST, and linear fitting plots of (b) pseudo first-order adsorption kinetics, (c) pseudo second-order adsorption kinetics and (d) Webber-Morris models of  $Pb^{2+}$  on adsorbents

表 2 Na-CST 和 Na-Nb/CST 对  $Pb^{2+}$  吸附过程的准一级动力学和准二级动力学线性拟合及 Webber-Morris 模型拟合参数  
Tab. 2 Kinetic parameters of  $Pb^{2+}$  adsorption onto Na-CST and Na-Nb/CST obtained from linear fitting by pseudo first-order, pseudo second-order and Webber-Morris models

	准一级动力学			准二级动力学			Webber-Morris 模型		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(min^{-1})$	$R^2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$	$C/(mg \cdot g^{-1})$	$k_{ad}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	$R^2$
Na-CST	7.60	0.0066	0.962	24.8	0.0181	0.9994	18.47	0.687	0.865
Na-Nb/CST	7.64	0.0061	0.959	25.3	0.0179	0.9999	17.54	0.752	0.818

2. 2. 3 Na-CST 与 Na-Nb/CST 吸附  $Pb^{2+}$  的等温吸附过程研究

吸附等温线能够反映吸附过程到达平衡时,金属离子在溶液和吸附剂之间的分配状况<sup>[15]</sup>. 因此我们研究了 25°C 恒温条件下,  $Pb^{2+}$  初始质量浓度为  $4 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-7} kg \cdot L^{-1}$  时,两种吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附性能,并绘制了吸附等温线(图 6(a)),最后分别用 Freundlich(式(5))和 Langmuir(式(6))吸附等温方程对实验数据进行了拟合(图 6(b)和图 6(c)).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (6)$$

式中,  $q_{max}$  和  $q_e$  为材料的最大吸附容量和平衡状态吸附容量,  $c_e$  为平衡状态溶液中的残余离子浓度,  $n$  和  $K_F$  为 Freundlich 吸附平衡常数,  $K_L$  为 Langmuir 吸附平衡常数,得到的参数列于表 3. 通过对比  $R^2$  可以看出两种材料对  $Pb^{2+}$  的吸附更加符合 Langmuir 模型,说明  $Pb^{2+}$  进入晶体孔道后,与其

中的特异性位点结合并发生了单层吸附; Na-CST 对  $Pb^{2+}$  的饱和吸附容量为  $70.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , Na-Nb/CST 对  $Pb^{2+}$  的饱和吸附容量为  $70.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , Na-Nb/CST 的吸附性能略强于 Na-CST.

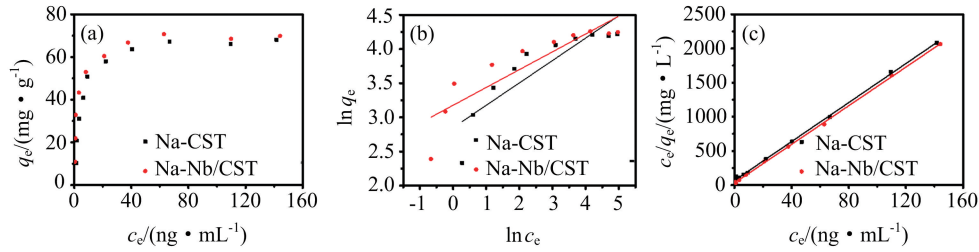


图 6 Na-CST 和 Na-Nb/CST 对铅的(a)吸附等温线以及吸附过程的(b)Freundlich 和(c)Langmuir 方程线性拟合  
Fig. 6 Adsorption isotherms of (a) $Pb^{2+}$  onto Na-CST and Na-Nb/CST, linear fitting by (b) Freundlich equation and (c) Langmuir equation

表 3 Na-CST 和 Na-Nb/CST 对  $Pb^{2+}$  等温吸附过程的 Freundlich 和 Langmuir 方程线性拟合参数

Tab. 3 Adsorption parameters of  $Pb^{2+}$  obtained from linear fitting by Langmuir equation and Freundlich equation

	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	$K_F / (\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$	$q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
Na-CST	3.44	0.33	0.745	70.1	14.98	0.9991
Na-Nb/CST	3.97	0.26	0.718	70.7	32.45	0.9995

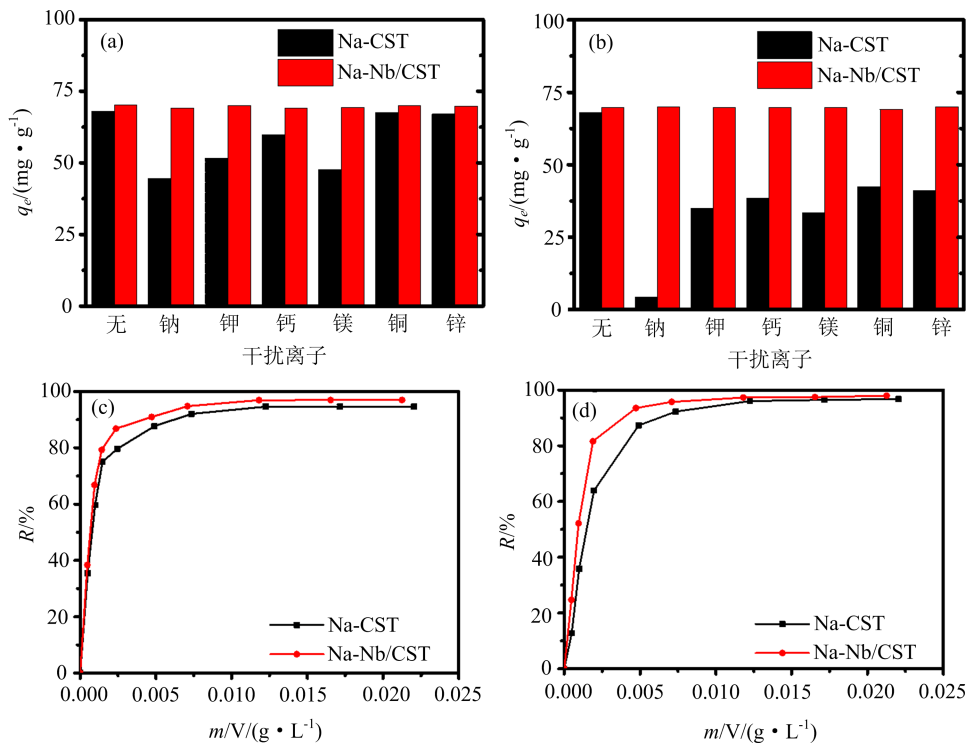


图 7 (a) $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和(b) $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  干扰离子对 Na-CST 和 Na-Nb/CST 吸附  $Pb^{2+}$  的影响.

Na-CST 和 Na-Nb/CST(c)对溶液中  $Pb^{2+}$  去除率与固液比的关系及(d)自来水中除铅效果

Fig. 7 Influence of (a)  $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  and (b)  $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  of interfering ions on adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  onto Na-CST and Na-Nb/CST, and removal efficiencies of Na-CST and Na-Nb/CST to  $Pb^{2+}$  (c) with different solid-liquid ratios from ultrapure water and (d) from tap water

2.2.4 Na-CST 与 Na-Nb/CST 的抗离子干扰能力 以及对水中  $Pb^{2+}$  去除效果的研究

我们分别研究了溶液中存在  $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$

和  $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  干扰离子时 Na-CST 和 Na-Nb/CST 对  $Pb^{2+}$  的吸附效果,以确定两种吸附剂的抗干扰能力.从图 7(a)和图 7(b)中可以看到, $K^+$ ,  $Na^+$ ,

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  几乎不会影响 Na-Nb/CST 对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效果;而当这几种干扰离子存在时 Na-CST 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量则会大幅降低,其中  $\text{Na}^+$  的影响最严重,当  $\text{Na}^+$  浓度过高时 Na-CST 几乎无法吸附溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$ . 这是因为  $\text{Na}^+$  半径与  $\text{Pb}^{2+}$  半径相近,都容易进入晶体孔道形成竞争. 可见 Na-Nb/CST 的抗离子干扰能力远强于 Na-CST.

最后,我们定量地研究了固液比和干扰离子对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  (初始质量浓度固定为  $6 \times 10^{-8} \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 去除率的影响,以便在实际应用中确定吸附剂的用量. 实验结果(图 7(c))表明,当固液比大于  $0.0125 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时即可达到最大去除率, Na-Nb/CST 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大去除率为 96.28%,略大于 Na-CST (94.05%). 两种吸附剂对直接使用自来水(其中含有  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等干扰离子)配制的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中的铅仍能保持良好的去除效果,吸附达到平衡时两者的去除效果并未显著降低. Na-Nb/CST 可以将溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度降低到  $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-9} \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Na-CST 可将  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度降到  $2 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9} \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$  (图 7(d)),均能使自来水中铅离子浓度达到世界卫生组织公布的饮用水铅离子含量标准,因此两种材料均有望应用于水体除铅.

### 3 结论

通过水热法合成了 Na-CST 和 Na-Nb/CST,两种吸附剂都能在质量浓度  $10^{-9} \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$  量级下进行水体除铅,处理后可将水中铅离子质量浓度降低至  $3 \times 10^{-9} \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,符合世界卫生组织规定的饮用水标准. Na-Nb/CST 的晶体结构( $P42/mcm$  点群)比 Na-CST( $P42/mbc$  点群)更有利于  $\text{Pb}^{2+}$  进入晶体孔道,使得其对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量和去除率均比 Na-CST 高;并且 Na-Nb/CST 的水热合成过程只需要 3d,与 Na-CST 的合成相比更加节省时间;且两种吸附剂的吸附速率相近,而 Na-Nb/CST 的抗离子干扰能力远强于 Na-CST. 综上所述,两种吸附剂都能够在  $10^{-9} \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$  量级质量浓度下高效迅速地清除水中铅离子,但在存在干扰离子时 Na-Nb/CST 更加适用,有望在水体除铅领域得到应用.

#### 参考文献(References)

[1] LEÓN M, FLORES-ALAMO N, DÍAZ-CAMPOS A, et al. Lead and copper adsorption behaviour by lemna gibba; Kinetic and equilibrium studies[J]. Clean-Soil Air Water, 2017, 45(8): 1600357.

[2] LI G, WANG B, HAN Y, et al. Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 252: 105-115.

[3] GAO T, YU J, JIANG X, et al. Performance of xanthate-modified multi-walled carbon nanotubes on adsorption of lead ions[J]. Water Air Soil Pollution, 2017, 228: 172.

[4] LI Y, WANG S, WEI B, et al. Lead adsorption on carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 357(3): 263-266.

[5] LEE X J, LEE L Y, HIEW B, et al. Multistage optimizations of slow pyrolysis synthesis of biochar from palm oil sludge for adsorption of lead [J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 944-953.

[6] JAYARAMUDU T, VARAPRASAD K, KIM J, et al. Calcinated tea and cellulose composite films and its dielectric and lead adsorption properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 171: 183-192.

[7] BASU M, GUHA A K, RAY L. Adsorption of lead on cucumber peel[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151: 603-615.

[8] SARADA B, PRASAD M K, MURTHY C V R, et al. Potential use of Caulerpa fastigiata biomass for removal of lead: kinetics, isotherms, thermodynamic, and characterization studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(2): 1314-1325.

[9] ANTHONY R G, DOSCH R G, PHILIP C V, et al. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 1993, 33(11): 2702-2705.

[10] POOJARY D M, BORTUN A I, CLEARFIELD A, et al. Structural studies on the ion-exchanged phases of a porous titanasilicate,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35(21): 6131-6139.

[11] TRIPATHI A, MEDVEDEV D G, CLEARFIELD A, et al. Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanasilicate with sitinakite topology[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 175(1): 72-83.

[12] POOJARY D M, CAHILL R A, CLEARFIELD A. Synthesis, crystal structures, and ion-exchange properties of a novel porous titanasilicate [J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(12): 2364-2368.

[13] CELESTIAN A J, KUBICKI J D, PARISE J B, et al. The mechanism responsible for extraordinary Cs ion selectivity in crystalline silicotitanate [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 130(35): 11689-11694.

[14] SHVAREVA T Y. Design and properties of novel uranium-containing layered and framework materials[D]. Auburn, Alabama, USA: Auburn University, 2006.

[15] CHEN S, GUO B, SONG L, et al. Study on sorption of U(VI) onto ordered mesoporous silicas[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(2): 1435-1442.