

TiO₂ 对废水中硫化物的吸附性能研究

马艳梅, 李晓严

(信阳学院 理工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:研究了 TiO₂ 对废水中硫化物的吸附, 探究了化学改性剂、时间、温度、pH 及投入量对其吸附效果的影响. 实验结果表明: TiO₂ 对废水中的硫化物有一定的吸附效果, 其中最佳化学改性剂为 NaOH, 最佳吸附时间为 5 h, 吸附温度为 40 ℃, 溶液 pH 为 8, 投入量为 80 g/L.

关键词: TiO₂; 吸附; 硫化物; 改性

中图分类号: O69

文献标志码: A

近年来, 随着工业、经济的快速发展, 工业废水污染成为困扰人们生存环境的问题之一. 硫化物是工业废水检测的一项重要指标, 是由含硫有机物经微生物的作用而产生 S²⁻, 与水底泥中的金属盐络合反应生成金属硫化物, 可导致水体污染, 腐蚀工厂的设备管道, 毒害水生动植物, 严重制约了我国国民经济的可持续发展^[1-3]. 硫化物一般是神经性毒素, 会对人体大脑产生危害, 造成人们食欲缺乏、骨骼生长不良, 严重时发生衰竭或者死亡. 相关机构为了控制工厂排放的硫化物工业废水的恶臭污染, 一般采用的是对恶臭源头加盖封闭, 然后再用物理方法、化学方法或者生物方法对收集到的恶臭气体进行净化处理^[4]. 吸附法因其体积小、操作简便、设备简单、运行稳定、成本低廉、处理效果显著等特点而备受人们青睐^[5-8]. 从吸附能力、经济等因素考虑, 吸附剂需要有能力经过多次且剧烈的再生过程, 还要有良好稳定的物理化学性质. TiO₂ 因具有良好的化学稳定性、来源广泛、廉价无毒等优点, 成为环境、化学、材料科学等领域的研究热点^[9-13], 是一种环境适应性好、经济、高效的吸附材料. 本文通过单因素分析法探究其吸附的最佳实验条件, 逐一考察化学改性剂、时间、温度、pH 及投入量对 TiO₂ 吸附率的影响.

1 实验

1.1 模拟含硫化物工业废水的制备及测定

用分析天平准确称取 24.018 1 g 硫化钠晶体(Na₂S · 9H₂O), 转移到烧杯中, 加入少许去离子水, 搅拌使其充分溶解. 然后转移到 1 000 mL 容量瓶中, 再用少量的去离子水清洗烧杯 4~5 次, 洗后的水也转移到容量瓶中, 定容, 配制成浓度为 0.1 mol/L 的硫化钠溶液. 硫化钠溶液里加入少许结晶乙酸钠(提供碱性环境), 作为模拟含硫化物的废水备用, 吸附后采用对氨基-N,N-二乙基对苯二胺分光光度法对吸附后的硫化物浓度进行测定.

1.2 标准曲线的绘制

1.2.1 对氨基-N,N-二乙基对苯二胺溶液

用分析天平称取 0.75 g 对氨基-N,N-二乙基对苯二胺固体, 倒入 50 mL 的小烧杯中, 加入 2.7 mL 的 H₂SO₄, 再加少量蒸馏水溶解, 然后将溶液转移到 50 mL 的容量瓶中, 再用少量蒸馏水洗涤烧杯 4~5 次, 洗后的液体也转移到容量瓶中, 定容, 摇匀. 容量瓶中的溶液转移到棕色试剂瓶中备用, 如果发现溶液颜色变红,

收稿日期: 2018-11-07; 修回日期: 2018-12-13.

基金项目: 国家自然科学基金(21501108); 河南省高等学校重点科研项目(17B150009).

作者简介(通信作者): 马艳梅(1985-), 女, 河南商丘人, 信阳学院讲师, 从事纳米材料的合成及其性质研究, E-mail: mayanmei01@163.com.

应重新配制.

1.2.2 氯化铁溶液

用分析天平准确称取 100 g FeCl_3 固体,加水稀释放置于烧杯中,加热搅拌 5 min,再加入去离子水至 100 mL 备用.

1.2.3 对氨基-N,N-二乙基对苯二胺分光光度法

取 7 只 50 mL 比色管,各加入硫化钠标准溶液 0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、8.0 mL,加去离子水至刻度线,配制成一系列不同浓度的硫化钠溶液.加入显色剂(1 mL 氯化铁和 20 mL 对氨基-N,N-二乙基对苯二胺)摇匀,放置 30 min.

在 665 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以去离子水为参照,用 722 型可见分光光度计测量其比溶液的吸光度,然后以浓度(mol/L)为横坐标,吸光度 A 为纵坐标绘制硫化钠标准曲线,从标准曲线上找出样品中硫化物的浓度.

1.3 对硫化物的吸附实验

用 0.1 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液 50 mL,作为模拟含硫化物的废水,放置于烧杯中.加入一定量的 TiO_2 (纯度 99%,天津博迪化工股份有限公司),搅拌后静置 5 h 为水样,取上层清液加入显色剂,摇匀,放置 30 min.然后以去离子水为参照,用分光光度计测量其吸光度.代入标准曲线方程式中得到吸附后剩余硫化物的浓度,按下列式子分别计算吸附率 $\eta(\%)$ 及吸附量 $Q_e(\text{mg/g})$: $\eta = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$, $Q_e(\text{mg/g}) = [(C_0 - C)/m] \times (V/1000)$,式中: C_0 为硫化物的初始质量浓度 24.018 g/L, C 为吸附后水样中硫化物的质量浓度(g/L), m 为 TiO_2 用量(g), V 为硫化钠溶液的体积(mL).利用单因素分析法,改变 TiO_2 改性剂的种类、时间、温度、pH 及投入量等因素来探究 TiO_2 吸附的最佳条件.

2 实验结果与讨论

2.1 标准曲线、回归方程

硫化钠标准溶液符合 $A = Kc$ (表 1),制得线性回归方程 $y = 46.04175x + 0.042$,线性回归系数 $R^2 = 0.99916$,线性相关性较好.绘制标准曲线如图 1 所示.

表 1 对氨基-N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定数据

Tab.1 Spectrophotometric determination of N,N-diethyl-p-phenylenediamine

硫化钠标准溶液/mL	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0
硫化钠浓度 $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.0002	0.0010	0.0020	0.0040	0.0060	0.0100	0.0160
吸光度 A	0.043	0.097	0.129	0.235	0.315	0.505	0.777

2.2 TiO_2 的改性效果

对 NaOH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等化学改性剂处理后的效果进行了对比,均取用 0.5 mol/L,0.5 mL 的改性剂,原料选用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液 50 mL,结果见图 2.

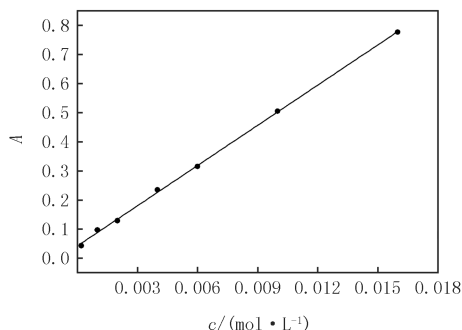


图 1 对氨基-N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定硫化物的标准曲线
Fig.1 The standard curve for determination of sulfide by amino-N,N-diethyl-p-phenylenediamine spectrophotometry

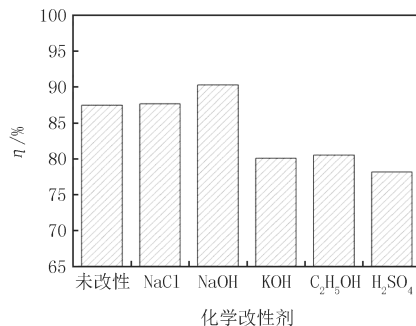


图 2 不同化学改性剂对 TiO_2 吸附效果的影响
Fig.2 The influence of different chemical modifiers on adsorption of TiO_2

实验结果表明:化学改性剂加入后对吸附效果有一定的影响,加入含 Na⁺ 溶液的改性剂后吸附率略有上升,这是因为同离子效应使反应向生成 Na₂S 的方向进行,所以溶液中的含 S 离子也会减少,KOH 和 C₂H₅OH 不与 Na₂S 反应,稀 H₂SO₄ 不能氧化 S²⁻ 反而会生成硫化氢,所以吸附率下降.因此,NaOH 改性后的 TiO₂ 对废水中硫化物的吸附效果较好,可用 NaOH 对 TiO₂ 改性提高其吸附率.

2.3 吸附时间对 S²⁻ 吸附率的影响

按吸附实验的方法,在 0.1 mol/L Na₂S · 9H₂O 溶液 50 mL, pH 值为 8, 温度为 20 °C 的条件下,用 1 g 的 TiO₂ 进行吸附,选取吸附时间为 1、2、3、5、6 h 测量其吸光度,计算其吸附率并作图,如图 3 所示.实验结果表明:吸附时间对吸附结果影响很大.随着吸附时间的增加,吸附率先升高,在 5 h 处 S²⁻ 的浓度最低,吸附率达到最大值 90.46%, 5 h 后稍微降低一点,这是因为吸附达到饱和后发生解吸的缘故.因此,为了达到最佳吸附效果,应选用吸附时间为 5 h.

2.4 温度对 S²⁻ 吸附率的影响

在 0.1 mol/L Na₂S · 9H₂O 溶液 50 mL, pH 值为 8, 吸附时间 5 h 的条件下,用 1 g 的 TiO₂ 进行吸附,通过 DK-98-II 型电热恒温水箱改变温度,选取吸附温度为 20、30、40、50、60 °C 测量其吸光度,计算其吸附率并作图,如图 4 所示.实验结果表明:吸附温度对吸附效果影响较大.随着吸附温度的增加,吸附率先降低后升高,在 40 °C 处 S²⁻ 的浓度最低,吸附率达到最大值 90.3%, 高于 40 °C 后吸附率略有下降,40 °C 后达到吸附平衡.这可能是因为刚开始随着温度的升高,活化分子的数目增加,有利于吸附.但是吸附是一个放热的过程,当吸附达到平衡后再升高温度,更利于解吸而不利于吸附.因此,温度控制在 40 °C 左右,吸附后 S²⁻ 的浓度最低,实验吸附效果较好.

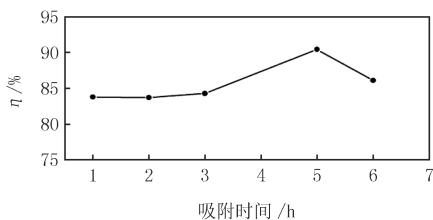


图3 吸附时间对 S²⁻ 吸附率的影响

Fig.3 The influence of adsorption time on S²⁻ adsorption rate

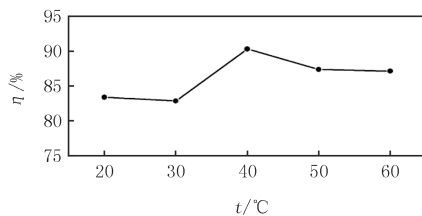


图4 温度对 S²⁻ 吸附率的影响

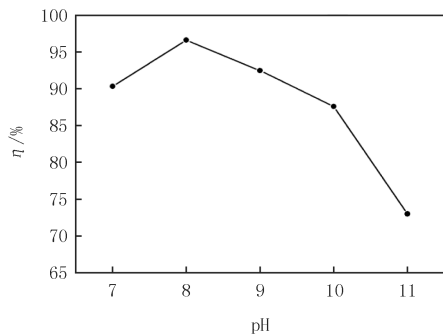
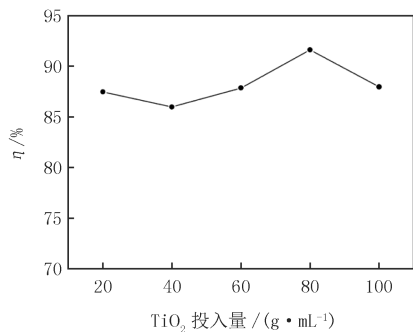
Fig.4 The influence of temperature on S²⁻ adsorption rate

2.5 pH 对 S²⁻ 吸附率的影响

pH 是控制吸附效果的关键因素之一,在 0.1 mol/L Na₂S · 9H₂O 溶液 50 mL, 温度为 20 °C, 吸附时间 5 h 的条件下,用 1 g 的 TiO₂ 进行吸附,通过 0.5 mol/L NaOH 溶液和 H₂SO₄ 溶液来改变 pH 值,因其使用的显色剂范围为 7~11,所以选取吸附 pH 值为 7、8、9、10、11 条件下测量其吸光度,计算其吸附率并作图,结果如图 5 所示.实验结果表明:吸附 pH 值在 7~9 的范围内其吸附效果非常好.在 pH 为 8 时 S²⁻ 的浓度最低,吸附率达到最大值 96.62%.随 pH 值的增大,吸附率逐渐下降.这是因为 pH 值越大,含的氢氧根离子越多,氢氧根离子与硫离子存在竞争吸附关系,影响吸附效果,所以吸附率降低.因此,吸附 pH 值应控制在 8 左右,吸附后 S²⁻ 的浓度最低,吸附效果最好.

2.6 TiO₂ 投入量对 S²⁻ 吸附率的影响

在 0.1 mol/L Na₂S · 9H₂O 溶液 50 mL, pH 值为 8, 温度为 20 °C 的条件下,选取 TiO₂ 投入量为 20、40、60、80、100 g/L 条件下测量吸光度,计算其吸附率并作图.结果如图 6 所示. TiO₂ 投入量不同对吸附效果影响比较大.随着 TiO₂ 用量的增加,吸附率先升高再降低,在 80 g/L 处 S²⁻ 的浓度最低,吸附率达到最大值 91.61%, 继续增加 TiO₂ 用量吸附率下降.这可能是由于吸附剂量增加后,表面积增大可以吸附更多的含硫离子,在一定的条件下,吸附率也必然随之升高,达到饱和后趋于平衡,但如果投入量过多, TiO₂ 易团聚而堆积在瓶底,在一定程度上影响其吸附效果,所以投入量为 100 g/L 吸附率略有下降.因此,80 g/L 为最佳投入量,实验中为了达到较好的吸附效果,应选用 80 g/L 为 TiO₂ 投入量.

图5 pH对S²⁻吸附率的影响Fig.5 The influence of pH on S²⁻ adsorption rate图6 TiO₂投入量对S²⁻吸附率的影响Fig.6 The influence of TiO₂ input ratio on S²⁻ adsorption rate

2.7 TiO₂ 吸附等温线

在 40 °C 恒温的条件下, S²⁻ 初始质量浓度分别为 5.0、7.5、10.0、15.0、25.0 g/L 时测定吸附 5 h 后 S²⁻ 的浓度, 计算其吸附量. 文献中 TiO₂ 吸附金属离子 Zn(II)、Cd(II) 以及其他阴离子时更符合 Langmuir 模型^[14-17], 因此用 Langmuir 模型进行拟合, Langmuir 吸附等温线方程为 $C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/kQ_m$, 式中: C_e 为吸附平衡时溶液中硫化物质量浓度(mg/L); Q_m 为最大吸附量(mg/g); k 为 Langmuir 常数. 其结果如图 7 所示, 得出 $C_e/Q_e = 0.0031C_e + 1.6346$, 其最大吸附量 Q_m 为 322.58 mg/g, $k = 0.001896$, 相关系数 $R^2 = 0.9903$. 结果表明: TiO₂ 对硫化物的吸附等温线也符合 Langmuir 模型, 属于单分子吸附.

2.8 TiO₂ 吸附废水中硫化物的动力学研究

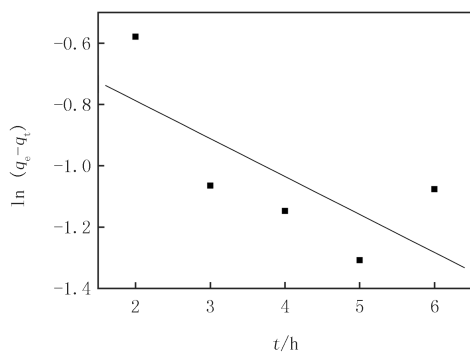
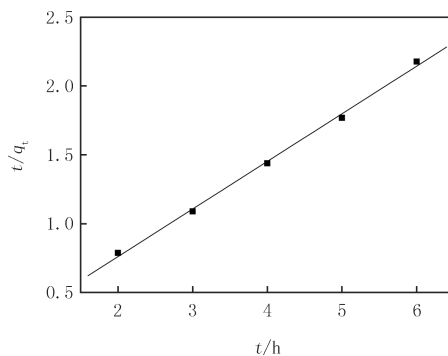
在 0.1 mol/L Na₂S · 9H₂O 溶液 50 mL, pH 值为 8, 温度为 20 °C 的条件下, 用 1 g 的 TiO₂ 进行吸附, 选取吸附时间为 2、3、4、5、6 h 测量其吸光度, 采用准一级、准二级动力学方程对其数据进行拟合, 准一级和准二级动力学方程线性表达式如下式: $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$, $t/Q_t = 1/(k_2 Q_e) + t/Q_e$, 式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量(mg/g); k_1 为准一级动力学拟合的速率常数(h); k_2 为准二级动力学拟合的速率常数 (g/(mg · h)). 实验结果如图 8、图 9 所示, 拟合结果如表 2 所示. TiO₂ 对废水中硫化物的吸附比较符合准二级吸附动力学模型. 从表 2 得出, 准二级吸附动力学相关系数 R^2 明显大于准一级拟合值, 说明准二级吸附动力学模型可以用来描述 TiO₂ 对废水中硫化物的吸附动力学.

表 2 TiO₂ 对 S²⁻ 的吸附动力学参数Tab.2 The adsorption kinetic parameters of S²⁻ by TiO₂

硫化物浓度/ (mol · L ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	Q_{e1}	R_1^2	k_1	Q_{e2}	R_2^2	k_2
0.1	0.582 8	0.514 4	0.123 7	2.893 7	0.999 7	1.699 8

3 结 论

TiO₂ 对硫化物具有很好的吸附作用, 吸附过程符合准二级吸附动力学方程和 Langmuir 等温吸附方程, 属于单分子吸附, 可以利用 TiO₂ 进行反复多次的吸附达到硫化物的国家排放标准, 实现治理废水中硫化物的目的, 具有良好的应用前景.

图8 TiO₂对S²⁻的准一级动力学Fig.8 Quasi-first-order kinetics of S²⁻ by TiO₂图9 TiO₂对S²⁻的准二级动力学Fig.9 Quasi-second-order kinetics of S²⁻ by TiO₂

参 考 文 献

- [1] 张瑛.水中硫化物预处理测定方法的改进分析[J].资源节约与环保,2015(1):33.
- [2] 李庆山,张庆乐,秦文欣,等.改性香蕉皮对地下水中硝酸盐的吸附特征[J].化学世界,2017,58(9):538-546.
- [3] 刘畅,曹书勤.多孔有机膨润土的制备及对水中硫化物的吸附研究[J].化工矿物与加工,2008(9):13-16.
- [4] 郑曦,曹建国,汪卫东,等.有色金属行业硫化物废水治理技术现状及发展趋势[J].价值工程,2015,34(35):70-72.
- [5] 陶寅.废水中硫化物的去除技术[J].环境污染与防治,2005(4):263-265.
- [6] 欧阳云,席劲斐,王智超,等.城市污水处理厂污泥对水中硫化物的吸附特性[J].中国环境科学,2014,34(4):930-934.
- [7] 郑曼迪,熊黑钢,伊元荣.不同环境条件下粉煤灰吸附铅离子效率对比研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(2):66-72.
- [8] 陈一萍,谢志洞.碳纳米管对水中硫化物吸附性能的研究[J].皮革与化工,2013,30(6):6-9.
- [9] 平巍,李波,董建丰,等.生物质改性吸附材料的制备工艺优化及对氨氮的吸附特性[J].农业环境科学学报,2017,36(12):2521-2526.
- [10] Reguyal F, Sarmah A K Gao W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 868-878.
- [11] Li G, Shen B, Li F, et al. Elemental mercury removal using biochar pyrolyzed from municipal solid waste[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 133: 43-50.
- [12] Noraini M N, Abdullah E C, Othman R, et al. Single-route synthesis of magnetic biochar from sugarcane bagasse by microwave-assisted pyrolysis[J]. Materials Letters, 2016, 184: 315-319.
- [13] 黄瑶瑶.农业废弃物作为生物质吸附剂对废水处理的研究进展[J].应用化工,2017,46(2):368-372.
- [14] 李慧婷,崔福义.厌氧颗粒污泥对纳米TiO₂的吸附特性研究[J].中国给水排水,2017,33(23):87-93.
- [15] 蒋云磊.纳米TiO₂和重金属对细菌的复合毒性效应研究[D].杭州:浙江农林大学,2014.
- [16] 王霞.改性TiO₂吸附剂的制备及性能研究[D].郑州:河南工业大学,2011.
- [17] 李元.砷在TiO₂复合材料表面的光促吸附机制[D].天津:天津大学,2013.

Study on the adsorption performance of sulfide in wastewater by TiO₂

Ma Yanmei, Li Xiaoyan

(School of Science and Technology, Xinyang University, Xinyang 464000, China)

Abstract: The adsorption of sulfide in waste water by TiO₂ was studied. The effects of different substances, time, solution pH and input ratio on the adsorption of sulfide from aqueous solution were investigated. The experimental results showed that TiO₂ has a certain adsorption effect on sulfide in wastewater. The optimum modifier was NaOH, the optimum time was 5 h, the optimum temperature was 40 °C, the optimum solution pH was 8 and the optimum input ratio was 80 g/L.

Keywords: titanium dioxide; adsorption; sulfide; modified