

# 5A沸石和 Al-SBA-15 分子筛对 $Cd^{2+}$ 吸附性能比较研究

孙剑平<sup>1</sup>, 郝雪<sup>2</sup>, 陈士忠<sup>3</sup>, 符昊<sup>1</sup>, 张莹<sup>1</sup>

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学学报编辑部, 辽宁 沈阳 110168;  
3. 沈阳建筑大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究 5A 沸石和 Al-SBA-15 分子筛处理含  $Cd^{2+}$  废水的效果, 确定处理含  $Cd^{2+}$  废水的最佳工艺条件. 方法 以三嵌段共聚物( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ )为模板剂, 合成了 Al-SBA-15 介孔分子筛; 采用 XRD,  $N_2$  吸附-脱附对样品进行了表征; 考察分子筛用量、溶液 pH 值、溶液初始浓度和吸附时间对分子筛吸附性能的影响. 用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合了吸附材料对  $Cd^{2+}$  的吸附过程, 并探讨了吸附过程的吸附动力学模型. 结果 5A 和 Al-SBA-15 分子筛在投加量为 0.24 g/L 和 6 g/L、pH 值为 6 和 7、吸附时间为 20 min 和 45 min 时, 对  $Cd^{2+}$  初始质量浓度分别为 20 mg/L 和 30 mg/L 废水溶液的去除率达到 99.87% 和 92.10%; 5A 和 Al-SBA-15 分子筛对  $Cd^{2+}$  的吸附过程均符合 Langmuir 吸附等温模型, 最大理论吸附量分别为 176.367 mg/g 和 9.066 mg/g. 结论 两种分子筛对  $Cd^{2+}$  的吸附过程符合准二级动力学速率方程. 5A 沸石分子筛对  $Cd^{2+}$  处理效果优于 Al-SBA-15 介孔分子筛, 分子筛的孔道结构和表面性质对  $Cd^{2+}$  去除效果有重要影响.

**关键词** 分子筛; 5A; Al-SBA-15; 镉离子; 吸附

中图分类号 X703 文献标志码 A

## Comparative Study on Adsorption Behavior of 5A Zeolite and Al-SBA-15 Mesoporous Materials for $Cd^{2+}$

SUN Jianping<sup>1</sup>, HAO Xue<sup>2</sup>, CHEN Shizhong<sup>3</sup>, FU Hao<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;  
2. Editorial Department of Shenyang Jianzhu University, Shenyang China, 110168; 3. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

**Abstract:** The cadmium ion removal from aqueous solutions using 5A zeolite and synthesized Al-SBA-15 mesoporous molecular sieve powders as adsorbents were studied, the optimum technologi-

收稿日期: 2017-01-05

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51508342); 住房和城乡建设部科技计划项目(2015-K7-006); 辽宁省自然科学基金博士启动项目(201601210); 沈阳建筑大学学科涵育项目(XKHY-58)

作者简介: 孙剑平(1977—), 男, 博士, 主要从事介孔材料水処理技术方面研究.

cal conditions were determined. The mesoporous material Al-SBA-15 was synthesized with triblock copolymer (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) as the liquid crystal template. The sample was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and desorption isotherms methods. The effects of adsorbent amount, initial solution pH value, initial solution concentration and mixing time on adsorption were investigated. The adsorption process was simulated with Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equations. The adsorption kinetics models were also explored. The results showed that, at the dosage 0.24 g/L and 6 g/L of 5A zeolite and mesoporous material Al-SBA-15, 6 and 7 initial solution pH value, 20 mins and 45 mins contact time, 20 mg/L and 30 mg/L initial concentration, the Cd<sup>2+</sup> adsorption rates reached 99.87% and 92.10%. The adsorption behavior of Cd<sup>2+</sup> process for the 5A and Al-SBA-15 molecular sieves follows the Langmuir isothermal adsorption equation, and the theoretical maximum adsorption capacity was estimated to 176.367 mg/g and 9.066 mg/g respectively. The adsorption kinetic of both 5A and Al-SBA-15 adsorbents for the Cd<sup>2+</sup> was more appropriate for the pseudo-second-order equation. In addition, The 5A zeolite used to remove Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions behaved more effectively than the Al-SBA-15 mainly because of their different pore structure, surface properties and ion-exchange properties.

**Key words:** molecular sieve; 5A; Al-SBA-15; cadmium ion; adsorption

Cd<sup>2+</sup>是一种分布较为广泛的重金属离子,主要存在于采矿、电镀、冶金等行业产生的工业废水中.含镉废水排入环境水体后灌溉水稻等农作物,使我国最主要的粮食作物大米中重金属镉含量超标,近年来已经造成了全国性的生态污染事件<sup>[1]</sup>.重金属离子的去除方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电化学法、膜过滤法、反渗透法和吸附法等<sup>[2-6]</sup>.其中吸附法具有去除效率高、可操作性强、不易造成二次污染等优点,特别适用于处理低浓度、其他方法难于处理的含重金属废水<sup>[7-8]</sup>,是常用的污染治理方法.

沸石分子筛是具有均匀孔结构的硅铝酸盐,具有较高的表面积、吸附容量,特别是晶体结构中部分四价硅被三价铝取代,导致负电荷过剩,因此结构中有一价或二价阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等)来平衡电荷,这些阳离子可与重金属阳离子发生交换,使沸石分子筛还具有很高的离子交换容量.高度有序的二氧化硅基介孔Al-SBA-15分子筛具有很高的比表面积和孔容、窄孔径分布、孔道结构规整、孔径大且可调等优点,在吸附、催化等领域应用广泛.两种类型的分子筛都可作为良好的环境净化材料.

与传统的沸石分子筛相比,介孔分子筛虽然比表面积和孔径大,但总体对Cd<sup>2+</sup>的去除效果不理想<sup>[9]</sup>,目前研究主要集中于对介孔材料表面改性来提高其对重金属离子的吸附容量<sup>[10]</sup>,而以这两种具有不同的孔径、化学组成和表面荷电性质的分子筛对重金属离子的吸附比较研究工作开展较少.基于此,笔者以5A沸石分子筛和自制的Al-SBA-15介孔材料为吸附剂,对溶液中的Cd<sup>2+</sup>进行吸附,考察分子筛种类、分子筛用量、吸附时间、初始溶液pH值和初始溶液浓度对吸附效果的影响,对微孔和介孔分子筛去除水中重金属离子的机理进行探讨.

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

三嵌段共聚物(EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, MW = 5 800), HCl, NaOH, 正硅酸乙酯(TEOS), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, 尿素(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 硝酸镉(Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), 以上试剂均为分析纯;5A分子筛,南开大学催化剂厂.

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 Al-SBA-15的合成

按照文献[11]的方法,取2.0g

EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>溶于55 mL 1.1 mol/L的盐酸溶液中,搅拌,待EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>溶解后加入4.2 g TEOS,在45 °C搅拌4 h.然后加入一定量的Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O,搅拌0.5 h之后,加入4.5 g 尿素.将上述反应混和物缓慢升温(5 °C/min)至(90 ± 2) °C,待溶液的pH值为5.5时,停止搅拌,将混和物移至内衬聚四氟乙烯的反应釜中100 °C晶化48 h,随后将产品过滤、洗涤、烘干,得到Al-SBA-15原粉,最后将原粉在550 °C煅烧5h.合成了Al-SBA-15(20)介孔分子筛,其中括号内数字代表投料时的Si/Al摩尔比.

### 1.2.2 5A和Al-SBA-15处理水中镉离子

用去离子水和硝酸镉配制不同浓度的Cd<sup>2+</sup>溶液,分别加入不同量5A或Al-SBA-15分子筛,在室温下振荡90 min.从振荡后的溶液中用离心管取一部分在离心机中离心15 min,转速为1 800 r/min.离心后取上层清液,用ICP-MS测定Cd<sup>2+</sup>浓度.实验中用HCl或NaOH溶液(0.01 mol/L)调节初始Cd<sup>2+</sup>溶液的pH值.Cd<sup>2+</sup>的吸附率*R*和吸附量*q*公式如下:

$$R = \left(1 - \frac{c_e}{c_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中:*c*<sub>0</sub>和*c*<sub>e</sub>分别为吸附前后溶液中Cd<sup>2+</sup>的质量浓度;*m*为吸附剂的质量;*V*为Cd<sup>2+</sup>溶液的体积.

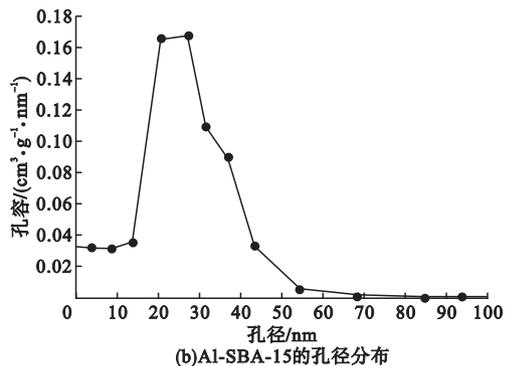
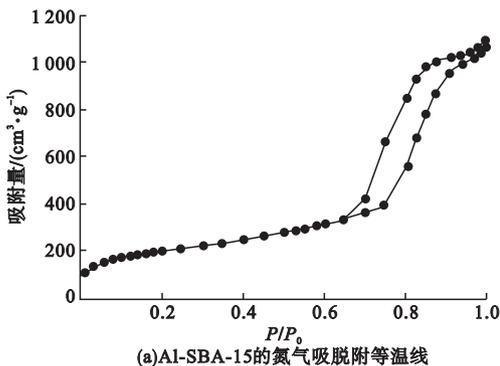


图2 Al-SBA-15的氮气吸脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of Al-SBA-15(20)

### 1.2.3 Al-SBA-15分子筛的表征和性能测试

分子筛的比表面积和孔结构参数采用美国Micromeritics公司的Micromeritic ASAP2020物理吸附仪测试;小角XRD用德国bruker公司的衍射仪测试,采用铜靶,射线波长为0.154 nm,小角扫描角度范围0.5°~7°,扫描速度1°/min,步距0.01°,管电压为40 kV,管电流为30 mA.

## 2 结果和讨论

### 2.1 分子筛表征结果

图1为硅铝比Al-SBA-15(20)的XRD谱图.从图中可以看出,在2θ = 0.9°、1.6°和1.7°附近出现3个清晰的衍射峰,分别归属于介孔材料的100、110、200晶面,表明合成的材料为有序六方晶系.

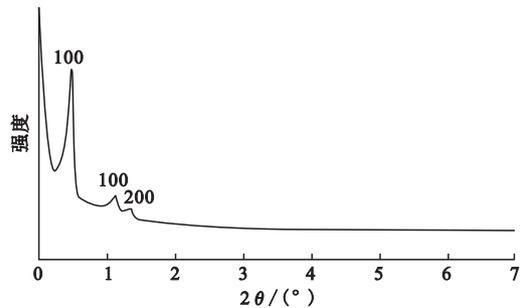


图1 Al-SBA-15的XRD谱图

Fig. 1 The XRD patterns of Al-SBA-15(20)

图2为Al-SBA-15的氮气吸脱附等温线和孔径分布图,吸脱附等温线为IV型.所有样品的结构参数见表1.

表1 分子筛的结构参数

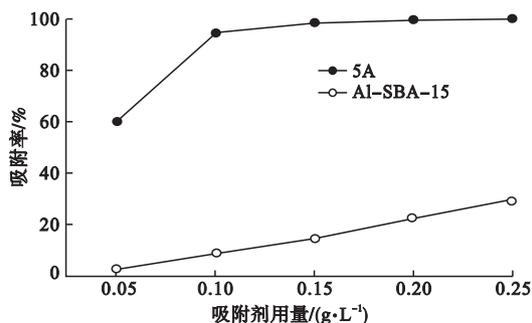
Table 1 Physical parameters of zeolite 5A zeolite and Al-SBA-15(20)

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔 径/nm
Al-SBA-15(20)	613.46	1.69	9.62
5A	282.76	0.17	0.49

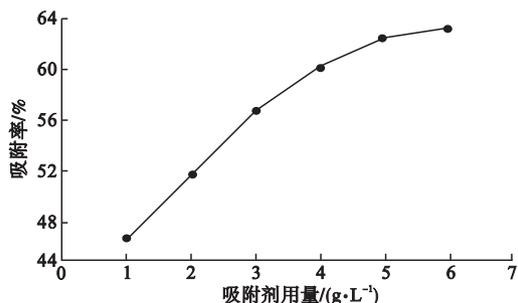
## 2.2 沸石和Al-SBA-15处理水中镉离子效果比较

### 2.2.1 沸石用量与Cd<sup>2+</sup>吸附率的关系

Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度为20 mg/L,废水的pH值为5.5、吸附时间为90 min,分别以不同投加量的5A、Al-SBA-15分子筛去除废水中Cd<sup>2+</sup>,结果见图3。

图3 分子筛投加量对Cd<sup>2+</sup>去除率的影响Fig.3 effect of zeolite 5A zeolite and Al-SBA-15 mesoporous material amount on removal rate of Cd<sup>2+</sup>

由图3可知,5A分子筛对Cd<sup>2+</sup>的去除效果显著好于Al-SBA-15分子筛.同时图3也表明Al-SBA-15投加量较少时,对Cd<sup>2+</sup>去除效率不理想,为此进一步增加Al-SBA-15用量来去除废水中Cd<sup>2+</sup>,结果见图4。

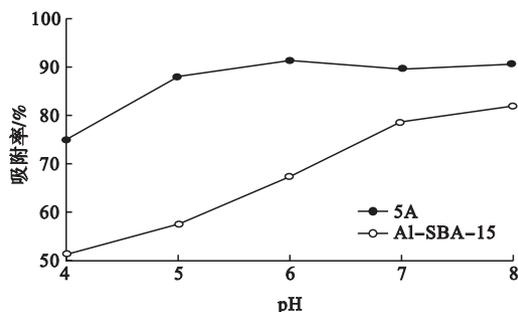
图4 Al-SBA-15用量对吸附Cd<sup>2+</sup>的影响Fig.4 Effect of Al-SBA-15 mesoporous material amount on adsorption of Cd<sup>2+</sup>

结合图3和图4可知,随着吸附材料投加量的增加,Cd<sup>2+</sup>去除率提高,这主要是因为吸附剂用量增加提供了更多的吸附点位.5A分子筛用量在0.15 g/L时,Cd<sup>2+</sup>去除率达到了98.25%;Al-SBA-15吸附剂用量在5 g/L时,Cd<sup>2+</sup>去除率为62.46%,此后继续增加吸附剂用量去除率趋于平缓。

由表1可知,尽管Al-SBA-15的比表面积和孔径都远大于5A分子筛,但5A沸石对Cd<sup>2+</sup>的吸附效果却远好于Al-SBA-15介孔分子筛.这主要是由两种分子筛的孔道结构和表面性质的不同决定的<sup>[9]</sup>.5A分子筛对Cd<sup>2+</sup>的去除包括了吸附和离子交换两方面的作用,5A分子筛晶体结构中用来平衡电荷的一价和二价阳离子可与Cd<sup>2+</sup>进行交换反应,由于沸石分子筛较高的离子交换容量,可以有效地去除废水中的Cd<sup>2+</sup>,此外沸石分子筛的三维孔道体系也更有利于Cd<sup>2+</sup>的进入和扩散.而Al-SBA-15介孔材料主要的化学组成为SiO<sub>2</sub>,没有可用来与Cd<sup>2+</sup>交换的阳离子,并且孔道呈二维六方排列,孔道有效利用率低于5A分子筛.因此5A分子筛去除Cd<sup>2+</sup>的效果更好。

### 2.2.2 溶液初始pH值与Cd<sup>2+</sup>吸附率的关系

为考察废水pH值对吸附效果的影响,在5A、Al-SBA-15分子筛投加量分别为0.12 g/L和5 g/L,Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度为20 mg/L,吸附时间90 min的条件下进行吸附.初始溶液pH值对两种分子筛吸附去除Cd<sup>2+</sup>离子的影响见图5。

图5 溶液初始pH值对Cd<sup>2+</sup>去除率的影响Fig.5 Effect of the initial pH of 5A zeolite and Al-SBA-15 mesoporous material on the removal rate of Cd<sup>2+</sup>

从图5可以看出,对5A沸石分子筛,当溶液  $\text{pH} < 6$  时,  $\text{Cd}^{2+}$  去除率随  $\text{pH}$  值的升高而迅速上升;在  $\text{pH} = 6$  时有最高的去除率,为 91.37%。这是因为在较低  $\text{pH}$  值时,  $\text{H}^+$  浓度较高,对溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  在离子交换和吸附方面同时存在竞争,并且  $\text{H}^+$  竞争能力优于  $\text{Cd}^{2+}$ ;随着  $\text{pH}$  值的升高,  $\text{H}^+$  和  $\text{Cd}^{2+}$  竞争吸附以及  $\text{H}^+$  与分子筛中一价和二价阳离子发生离子交换减少,  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量增加。当溶液  $\text{pH}$  值继续升高到 7 时,虽然  $\text{H}^+$  的影响继续减弱,但溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  部分形成  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  和  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀,可能部分堵塞了 5A 沸石的孔径,使  $\text{Cd}^{2+}$  去除率有所减少。 $\text{pH}$  值大于 7 时,溶液中的  $\text{OH}^-$  离子浓度成为主要作用,  $\text{Cd}$  在水中的形态逐渐由  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  向  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  转化,此时  $\text{Cd}^{2+}$  去除率的提高主要来自  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀的贡献<sup>[12]</sup>。所以选择  $\text{Cd}^{2+}$  废水最终的  $\text{pH}$  值维持在 6 最好。

如图5所示,  $\text{Al-SBA-15}$  介孔分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附率随  $\text{pH}$  值的升高而增加。同样的,在较低  $\text{pH}$  值时,由于  $\text{H}^+$  与  $\text{Cd}^{2+}$  存在竞

争吸附,  $\text{Cd}^{2+}$  去除率不高;并且由于存在表面羟基,  $\text{Al-SBA-15}$  表面带负电,酸性条件下发生了中和作用,削弱了  $\text{Al-SBA-15}$  对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力。在  $\text{pH} = 7$  时  $\text{Al-SBA-15}$  对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附率为 78.91%。虽然  $\text{pH}$  值继续增大有利于提高  $\text{Al-SBA-15}$  表面负电性,进而使  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率增加。但碱性条件下,  $\text{Cd}^{2+}$  部分形成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀以及  $\text{Al-SBA-15}$  分子筛自身发生  $\text{Si-O-Si}$  键水解,因此对于  $\text{Al-SBA-15}$  介孔分子筛,选择  $\text{Cd}^{2+}$  废水最终的  $\text{pH}$  值为 7 最好。

### 2.2.3 溶液初始质量浓度与 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附率的关系

为考察废水中  $\text{Cd}^{2+}$  不同初始质量浓度情况下吸附材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附效果,在 5A、 $\text{Al-SBA-15}$  分子筛投加量分别为 0.24 g/L 和 5 g/L,溶液  $\text{pH}$  值分别为 6 和 7,吸附时间 90 min 的条件下进行吸附。初始溶液不同  $\text{Cd}^{2+}$  浓度下两种分子筛吸附去除  $\text{Cd}^{2+}$  离子的影响见图 6。

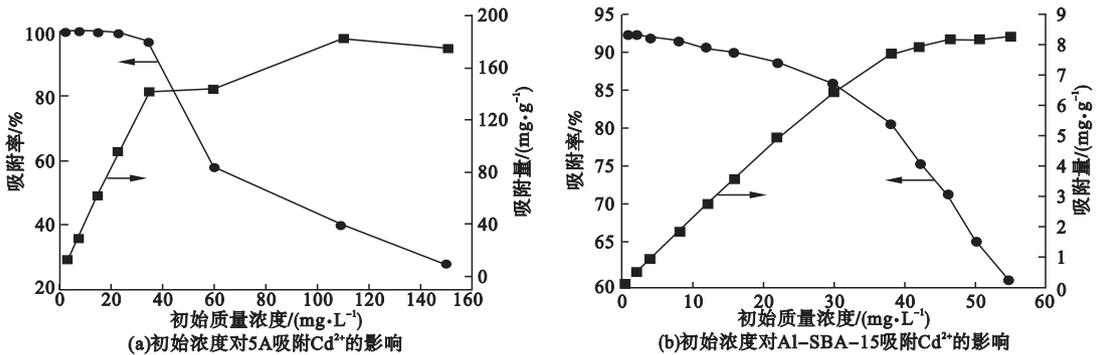


图6 溶液的初始质量浓度对吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的影响

Fig. 6 Effect of the initial concentration of 5A zeolite and  $\text{Al-SBA-15}$  mesoporous material on the removal rate and adsorption quantity of  $\text{Cd}^{2+}$

从图6可以看出,5A和  $\text{Al-SBA-15}$  分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量随着初始质量浓度的升高而增加,这主要是因为分子筛的吸附未达到饱和,较高的  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度也减少了传质阻力。5A和  $\text{Al-SBA-15}$  分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附率随着初始质量浓度的升高而降低,主要是因为分子筛的吸附位点是一

定的,当吸附位点趋于饱和后,分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量不再增加<sup>[13]</sup>。

### 2.2.4 吸附等温线模型分析

一定温度下吸附过程达到平衡时,溶液中金属离子平衡吸附量与溶液中金属离子平衡浓度的关系,可用吸附等温线<sup>[14]</sup>来表达。

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程是

主要使用的理论模型,线性方程<sup>[15]</sup>如下:

$$\frac{c_{e0}}{q_{e0}} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{c_{e0}}{q_m}, \quad (3)$$

$$\ln q_{e0} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_{e0}. \quad (4)$$

式中: $c_{e0}$ 为吸附达到平衡时的金属离子质量浓度; $q_{e0}$ 为金属离子平衡吸附量; $q_m$ 为吸附剂的饱和吸附量; $K_L$ 为吸附平衡常数,

$L \cdot mg^{-1}$ ,表征吸附剂对吸附质的亲和势; $K_F$ 为吸附平衡常数, $(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ ,表征吸附剂吸附能力; $n$ 为特征常数,代表吸附强度.

笔者用Langmuir和Freundlich等温吸附方程对吸附等温线拟合,结果见图7和图8.由图7和图8得到的相关参数见表2.

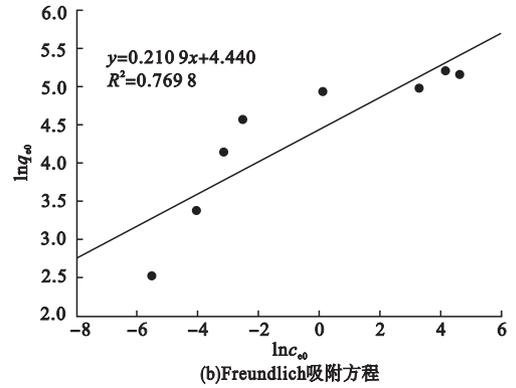
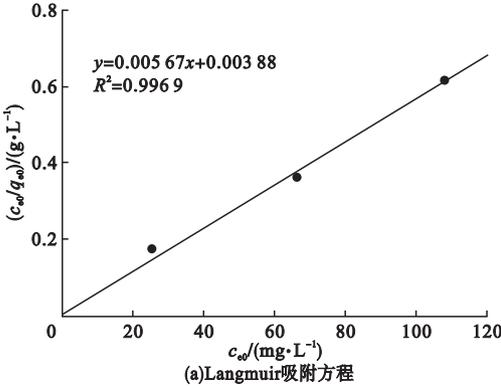


图7 Langmuir和Freundlich方程拟合Cd<sup>2+</sup>离子在5A沸石分子筛上的吸附等温线

Fig. 7 Linearized langmuir and freundlich isotherms for Cd<sup>2+</sup> adsorption onto 5A zeolite

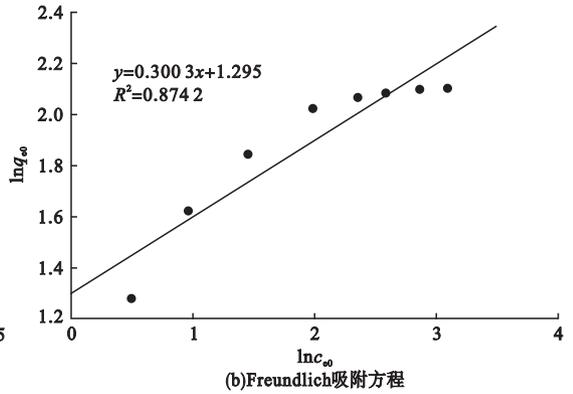
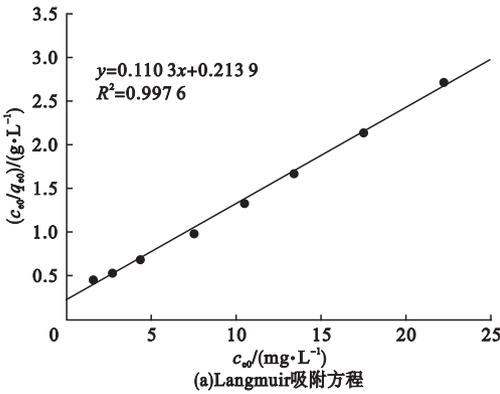


图8 Langmuir和Freundlich方程拟合Cd<sup>2+</sup>离子在Al-SBA-15分子筛上的吸附等温线

Fig. 8 Linearized Langmuir and Freundlich isotherms for Cd<sup>2+</sup> adsorption onto Al-SBA-15 mesoporous material

表2 Langmuir和Freundlich等温吸附方程拟合的相关参数

Table 2 Relevant parameters fitting by Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equation

样品	朗缪尔吸附方程			弗罗因德利克吸附方程		
	$q_m/(mg \cdot mg^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$K_F/(mg \cdot mg^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$	$n$	$R^2$
5A	176.367	1.461	0.9969	84.740	4.742	0.7698
Al-SBA-15(20)	9.066	0.516	0.9976	3.651	3.330	0.8742

由图7、图8及R<sup>2</sup>值可知,实验数据与Langmuir模型拟合较好,说明两种分子筛材料对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程是按Langmuir吸附进行的,吸附过程主要为单分子层吸附.按照

Langmuir等温模型计算得到5A和Al-SBA-15的最大理论吸附量为分别是176.367 mg/g和9.066 mg/g.

### 2.2.5 吸附时间与 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附率的关系

在 5A、Al-SBA-15 分子筛投加量为 0.24 g/L 和 6 g/L,  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度分别为 20 mg/L 和 30 mg/L, 废水的 pH 值为 6 和 7, 吸附时间 60 min 的条件下进行吸附. 结果如图 9 所示.

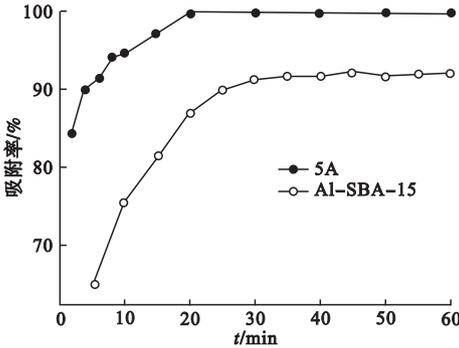


图 9 吸附时间对  $\text{Cd}^{2+}$  去除率的影响

Fig. 9 Effect of adsorption time of zeolite 5A and Al-SBA-15 mesoporous material on the removal rate of  $\text{Cd}^{2+}$

由图 9 可知, 离子的吸附过程分为两个阶段, 即在开始的时候迅速上升, 然后缓慢上升. 沸石在前 10 min 内去除率达到 94.58%, 20 min 去除率为 99.87%, 此后随着吸附时间的延长吸附效果增加不明显. Al-SBA-15 对  $\text{Cd}^{2+}$  离子的吸附在 45 min 达到吸附平衡, 并且吸附率可达到 92.10%.

与 5A 沸石分子筛相比, Al-SBA-15 在开始阶段吸附率很低, 由于微孔沸石内部超微孔的存在使孔壁与吸附质之间的作用非常强烈, 因此沸石分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附可迅

速达到吸附平衡. 由图 9 可知, 对 Al-SBA-15 吸附剂而言, 当吸附达到平衡后, 继续延长吸附时间, 吸附效率反而有所下降, 由于 Al-SBA-15 对重金属离子的吸附主要是膜扩散和孔隙扩散, 在反应开始阶段为单分子层吸附, 有较高的吸附效率并很快饱和; 然后吸附量将超过吸附平衡所需的量, 而且由于被吸附的金属离子间有相互排斥的作用, 使得部分金属离子脱附, 吸附效率下降.

### 2.2.6 吸附动力学分析

模拟动力学实验数据的常用的模型是 Lagergren 准一级和准二级速率方程<sup>[16]</sup>. 线性方程如下:

$$\ln(q_{e0} - q_t) = \ln q_{e0} - K_1 t. \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{e0}^2} + \frac{t}{q_{e0}}. \quad (6)$$

式中:  $q_{e0}$  为吸附平衡时的吸附容量, mg/g;  $q_t$  为吸附时间  $t$  时的吸附容量, mg/g;  $K_1$ 、 $K_2$  为吸附速率常数,  $g/(mg \cdot \min)$ .

根据不同吸附时间 5A 和 Al-SBA-15 分子筛吸附水中  $\text{Cd}^{2+}$  的实验结果, 按照速率方程进行拟合, 拟合结果见图 10 和图 11, 由图 10 和图 11 得到的相关参数见表 3.

从图 10、图 11 及表 3 可以看出, 5A 和 Al-SBA-15 分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附主要符合 Lagergren 准二级速率方程, 相关系数  $R^2$  都在 0.999 以上, 表明两种分子筛吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的总反应过程受扩散控制<sup>[10,17]</sup>.

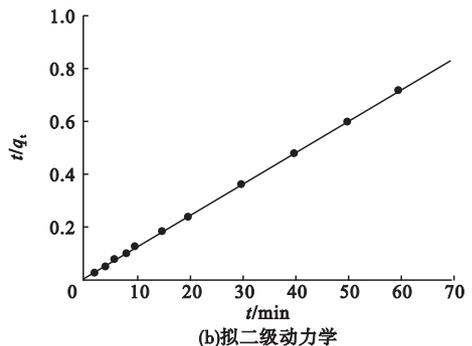
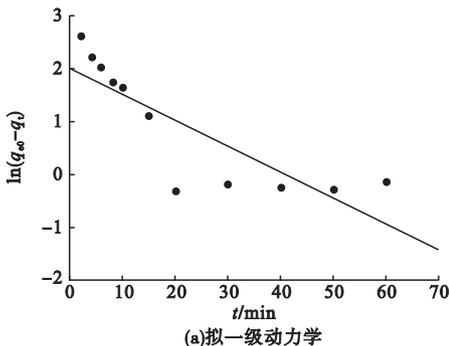


图 10 5A 沸石分子筛对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附动力学方程模拟

Fig. 10 Linearized kinetics model isotherms for  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption onto 5A zeolite

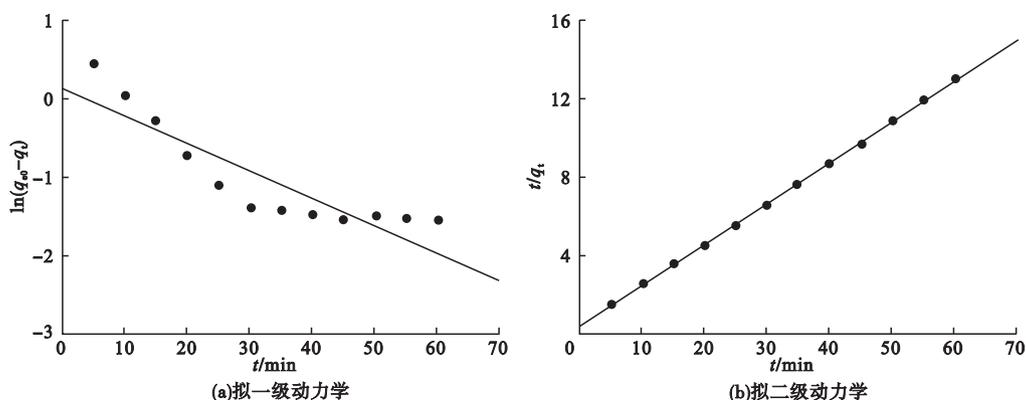


图 11 Al-SBA-15 分子筛对 Cd<sup>2+</sup> 吸附动力学方程模拟

Fig. 11 Linearized kinetics model isotherms for Cd<sup>2+</sup> adsorption onto Al-SBA-15 mesoporous material

表 3 分子筛吸附 Cd<sup>2+</sup> 离子的两种动力学模型参数

Table 3 Kinetic parameters of Cd<sup>2+</sup> adsorbed onto zeolite 5A and Al-SBA-15 mesoporous material

样品	拟一级反应			拟二级反应		
	$K_1 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_{e0} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K^2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_{e0} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
Al-SBA-15 (20)	0.034 82	1.139	0.794 9	0.091	4.819	0.999 5
5A	0.049 4	7.567	0.715 0	0.025 9	83.963	0.999 9

### 3 结 论

(1) 以  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  为模板剂, 采用水热合成法合成了 Al-SBA-15 介孔材料, 并对 5A 沸石分子筛和 Al-SBA-15 介孔分子筛吸附 Cd<sup>2+</sup> 的性能进行了对比, 结果表明 5A 分子筛对 Cd<sup>2+</sup> 的去除效果显著好于 Al-SBA-15 分子筛, 两种分子筛的孔道结构和表面性质对 Cd<sup>2+</sup> 去除效果有重要影响。

(2) 5A 和 Al-SBA-15 分子筛在投加量为 0.24 g/L 和 6 g/L、pH 值为 6 和 7、吸附时间为 20 min 和 45 min 时, 对 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度分别为 20 mg/L 和 30 mg/L 废水溶液的去除率达到 99.87% 和 92.10%。

(3) 5A 和 Al-SBA-15 分子筛对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附均符合 Langmuir 吸附等温模型和 Lagergren 准二级速率方程, 饱和吸附量分别为 176.367 mg/g 和 9.066 mg/g。

### 参考文献

[1] 张敏, 王美娥, 陈卫平, 等. 湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径

分析[J]. 环境科学, 2015, 36(4): 1425-1430.

(ZHANG Min, WANG Meie, CHEN Weiping, et al. Characteristics and inputs of Cd contamination in paddy soils in typical mining and industrial areas in youxian county, Hunan Province[J]. Environmental science, 2015, 36(4) c1425-1430.)

[2] ABBAS A, AL-AMER A M, LAOUI T, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications[J]. Separation and purification technology, 2016, 157: 141-161.

[3] AL-SHANNAG M, AL-QODAH Z, BANIMELHEM K, et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance[J]. Chemical engineering journal, 2015, 260: 749-756.

[4] NAUSHAD M, MITTAL A, RATHORE M, et al. Ion-exchange kinetic studies for Cd(II), Co(II), Cu(II), and Pb(II) metal ions over a composite cation exchanger[J]. Desalination and water treatment, 2015, 54(10): 2883-2890.

[5] HUANG Y, WU D, WANG X, et al. Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation[J]. Separation and purification

- technology, 2016, 158: 124 - 136.
- [6] YAKOUT A A, SHAKER M A, ALBISHRI H M. Application of bifunctional *Mangifera indica* loaded *saccharomyces cerevisiae* as efficacious biosorbent for bivalent cobalt and nickel cations from different wastewaters; equilibrium and kinetic studies[J]. *Desalination and water treatment*, 2016, 57(19): 8967 - 8980.
- [7] MAHMUD H N M E, HUQ A O, BINTI YAHYA R. The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review[J]. *RSC advances*, 2016, 6(18): 14778 - 14791.
- [8] GUPTA V, MORADI O, TYAGI I, et al. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes; effect of the surface modification; a review[J]. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2016, 46(2): 93 - 118.
- [9] 杨静, 麻晓光, 马鸿文, 等. 13X 微孔沸石和 MCM-41 介孔材料的合成及用于处理含 Cd<sup>2+</sup> 废水[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(2): 399 - 403.  
(YANG Jing, MA Xiaoguang, MA Hongwen, et al. Synthesis of 13X zeolite and MCM-41 mesoporous materials and treatment of Cd<sup>2+</sup> - containing wastewater[J]. *The Chinese journal of process engineering*, 2007, 7(2): 399 - 403.)
- [10] 李曦同, 徐海红, 朱文杰, 等. 巯基修饰 MCM-41 分子筛的制备及其对 Cr(VI) 的吸附动力学[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2199 - 2206.  
(LI Xitong, XU Haihong, ZHU Wenjie, et al. Synthesis of SH-MCM-41 and its adsorption kinetics to Cr(VI)[J]. *Chinese journal of environmental engineering*, 2015, 9(5): 2199 - 2206.)
- [11] DU Y, LIU S, ZHANG Y, et al. Ordered mesoporous silica-based materials with very high content of substituted heteroatoms from a pH-adjustor of urea[J]. *Studies in surface science and catalysis*, 2007, 170: 1734 - 1739.
- [12] 王春燕, 周集体, 何俊慷, 等. A 型分子筛的合成及其对镉离子的吸附性能[J]. *催化学报*, 2012, 33(11): 1862 - 1869.  
(WANG Chunyan, ZHOU Jiti, HE Junkang, et al. Synthesis of zeolite A and its application as a high-capacity cadmium ion exchanger[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2012, 33(11): 1862 - 1869.)
- [13] 熊洁羽, 王国军, 刘玉海, 等. 三维孔道硅基介孔材料对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性[J]. *硅酸盐学报*, 2013(9): 1290 - 1295.  
(XIONG Jieyu, WANG Guojun, LIU Yuhai, et al. Adsorption properties of three-dimensional pore mesoporous silica materials for Cd<sup>2+</sup>[J]. *Journal of the Chinese ceramic society*, 2013(9): 1290 - 1295.)
- [14] MINCEVA M, FAJGAR R, MARKOVSKA L, et al. Comparative study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption[J]. *Separation science and technology*, 2008, 43(8): 2117 - 2143.
- [15] ULUOZLU O D, SARI A, TUZEN M, et al. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass[J]. *Bioresource technology*, 2008, 99(8): 2972 - 80.
- [16] TEUTLI-SEQUEIRA A, SOLACHE-ROS M, MART NEZ-MIRANDA V, et al. Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2014, 418: 254 - 260.
- [17] DONIA A M, ATIA A A, AL-AMRANI W A, et al. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica[J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 161(2): 1544 - 1550.