



高 将, 赵兰坡, 荣立杰, 等. 吉林省临江硅藻土及其尾矿对钾的吸附性能[J]. 华南农业大学学报, 2016, 37(5): 50-56.

# 吉林省临江硅藻土及其尾矿对钾的吸附性能

高 将, 赵兰坡, 荣立杰, 姜亦梅, 刘胜楠, 李 昕

(吉林农业大学 资源与环境学院/吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 吉林 长春 130118)

**摘要:**【目的】揭示吉林省临江硅藻土及其尾矿对钾的吸附性能,为开发和利用硅藻土尾矿作为土壤钾肥力调控物质提供理论依据。【方法】以临江优质硅藻土原矿及尾矿为研究对象,在对其化学组成和矿物组成进行分析的基础上,采用静态平衡吸附法研究了优质硅藻土及其尾矿对  $K^+$  的吸附、解吸特性。【结果】硅藻土尾矿与优质硅藻土相比,  $SiO_2$  质量分数有较大差异,分别为 78.57% 和 89.29%;两者的矿质组成均以非晶质蛋白石为主,同时尾矿比优质硅藻土含有更多的石英、高岭石、云母及有机质等杂质;优质硅藻土及其尾矿对  $K^+$  的动力学吸附均符合伪二阶动力学模型;对  $K^+$  的热力学吸附均整体符合 Freundlich 等温吸附方程,吸附反应容易进行;对  $K^+$  的解吸均符合 Elovich 方程;2 种硅藻土解吸过程达到平衡之前,  $K^+$  的解吸率与反应时间的对数 ( $\ln t$ ) 均存在良好的线性关系。【结论】硅藻土尾矿的矿物组成以非晶质蛋白石为主,对钾具有一定的吸附解吸能力。

**关键词:**硅藻土;尾矿;钾;吸附动力学;解吸

中图分类号:TD985;S143.3

文献标志码:A

文章编号:1001-411X(2016)05-0050-07

## Potassium adsorption properties of diatomite and tailings from Linjiang, Jilin Province

GAO Jiang, ZHAO Lanpo, RONG Lijie, JIANG Yimei, LIU Shengnan, LI Xin

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University/Key Laboratory of Soil Resource Sustainable Utilization for Jilin Province Commodity Bases, Changchun 130118, China)

**Abstract:**【Objective】To reveal the potassium ( $K^+$ ) adsorption properties of diatomite and tailings from Linjiang, Jilin Province, and provide theoretical basis for the development and utilization of diatomite and tailings as soil  $K^+$  regulation materials. 【Method】High quality diatomite raw ore and tailings were collected in Linjiang, their chemical and mineral compositions were analyzed, and their  $K^+$  adsorption and desorption characteristics were studied by static equilibrium adsorption method. 【Result】The high quality diatomite and tailings were considerably different in their  $SiO_2$  contents which were 78.57% and 89.29% respectively. Both were mainly composed of amorphous opal, yet only tailings contain some impurities such as quartz, kaolinite, mica and organic matter. The kinetic adsorptions of  $K^+$  by both high quality diatomite and its tailings were in accordance with pseudo two order kinetics model. The thermodynamic adsorptions of  $K^+$  by both were consistent with the Freundlich isotherm adsorption equation, and the adsorption reactions were easy to carry out. The  $K^+$  desorptions by both were consistent with the Elovich equation. The  $K^+$  desorption rates and the logarithmic values of reaction time ( $\ln t$ ) were well linearly correlated before the desorption process reached equilibrium for both the high quality diatomite and tailings. 【Conclusion】Diatomite tailings are mainly composed of amorphous opal, and has certain capacity of  $K^+$

收稿日期:2015-12-03 优先出版时间:2016-07-05

优先出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20160705.1200.042.html>

作者简介:高 将(1987—),男,硕士研究生, E-mail: gaovb2010@163.com; 通信作者:赵兰坡(1955—),男,教授,博士, E-mail: zhaolanpo12@163.com

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2013BAC09B01)

<http://xuebao.scau.edu.cn>

adsorption and desorption.

**Key words:** diatomite; tailing; potassium; adsorption kinetics; desorption

中国非金属矿产资源硅藻土已探明储量4亿t多,远景储量超过20亿t,位居亚洲首位和世界第2<sup>[1]</sup>。吉林省临江硅藻土资源现已探明储量2.1亿t,远景储量6亿t,占全国储量的56.7%,目前是我国最大的硅藻土生产加工基地<sup>[2]</sup>。随着社会的发展,市场对优质硅藻土的需求量逐年递增,在硅藻土矿开采中,低品位的硅藻土常常被丢弃,在露天堆放,形成尾矿,既造成硅藻土资源的极大浪费又污染环境<sup>[3]</sup>。目前,有关硅藻土与化学元素之间的吸附解吸性能研究主要集中于硅藻土对重金属的吸附性能<sup>[4]</sup>,以及对氮<sup>[5]</sup>和磷<sup>[6]</sup>的吸附解吸性能的研究;对于钾,则是以硅藻土作为包裹剂制作缓释肥,再进行淋失试验<sup>[7-8]</sup>,而关于硅藻土对钾的吸附解吸原理有待于深入探讨。本文以吉林省临江硅藻土矿区的硅藻土尾矿为原料、以同矿区的优质硅藻土原矿作对比,探讨硅藻土尾矿对钾的吸附解吸性能,为更好地开发和利用硅藻土尾矿提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

本试验于2015年3—4月在吉林农业大学资源与环境学院实验室进行。FP640火焰光度计购自上海欣益仪器仪表有限公司。试验所用硅藻土采自吉林省临江市硅藻土矿区,为硅藻土尾矿(阳离子交换量 $12.28 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),以同一矿区的优质硅藻土原矿(阳离子交换量 $9.28 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )为对照。样品经风干后过60目筛,备用。以分析纯KCl为钾源,配成不同浓度的溶液使用,以分析纯 $\text{CaCl}_2$ 为解吸剂。

### 1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学试验 采用静态摇床试验法,将每种硅藻土各称7份(每份1g,3个重复)置于离心管中,分别加入初始质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}^+$ 溶液50 mL,( $25 \pm 1$ )℃恒温条件下,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 分别振荡1、5、10、20、30、60、90、120和240 min,以 $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min,倾出上清液,用火焰光度计测定 $\text{K}^+$ 的含量,再用差减法计算2种硅藻土对 $\text{K}^+$ 的吸附量。

1.2.2 吸附热力学试验 采用静态摇床试验法,将每种硅藻土各9份(每份1g,3个重复)分别加入到50 mL初始质量浓度为100、200、400、600、1000、

2000、4000、5000和6000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液中,置于振荡器上,在25℃条件下振荡30 min,放置于25℃恒温培养箱中静止培养48 h,离心分离,采用火焰光度计测定上清液中 $\text{K}^+$ 浓度,计算各 $\text{K}^+$ 平衡浓度下每种硅藻土对 $\text{K}^+$ 的吸附量,确定单位质量硅藻土对 $\text{K}^+$ 的饱和和吸附量,并进行拟合分析。

1.2.3 解吸动力学试验 将每种硅藻土各称9份(每份1g,3个重复)置于离心管中,分别加入50 mL初始质量浓度为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液,置于振荡器上,恒温( $25 \pm 1$ )℃条件下,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡2 h后,25℃恒温条件下静止培养48 h,离心分离,采用火焰光度计测定上清液中 $\text{K}^+$ 的浓度,然后分别向离心管中加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CaCl}_2$ 溶液50 mL,用以解吸吸附的 $\text{K}^+$ ,恒温( $25 \pm 1$ )℃条件下,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 分别振荡1、5、10、20、30、60、90、120和240 min,以 $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min,倾出上清液,用火焰光度计测定 $\text{K}^+$ 的含量,根据吸附平衡后的浓度、残留液体积和不同时间的解吸液浓度计算2种硅藻土的解吸量。

1.2.4 测定方法 化学组成测试方法:非晶质氧化硅的测定采用氨基萘酚磺酸比色法<sup>[9]</sup>,铝的测定采用氟化钾取代-EDTA容量法,钛的测定采用过氧化氢比色法,铁、钙、镁的测定采用原子吸收分光光度法,烧失量的测定采用减量法<sup>[10]</sup>。

矿物组成鉴定方法:采用粉末法制片<sup>[11]</sup>,经自然风干后,用X射线衍射仪(岛津7000型)在 $\text{CuK}\alpha$ 辐射、Ni滤波器、40.0 kV、30.0 mA、扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}(2\theta)$ 、扫描范围为 $5 \sim 40^\circ$ ,步长为 $0.06^\circ$ 条件下测定其矿物组成。

### 1.3 数据处理

1.3.1 吸附量 2种硅藻土对 $\text{K}^+$ 的吸附量按下式计算:

$$q_{\text{ta}} = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}, \quad (1)$$

式中, $q_{\text{ta}}$ 为 $t$ 时刻的吸附量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), $\rho_0$ 为吸附溶液的初始质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $t$ 表示吸附反应时间(min), $\rho_t$ 为 $t$ 时刻上清液质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $V$ 为吸附初始液的体积(L), $m$ 为土样质量(kg)。

1.3.2 解吸量 2种硅藻土对 $\text{K}^+$ 的解吸量按下式计算:

$$q_{\text{td}} = \frac{V_a \rho_a - V_c \rho_e}{m}, \quad (2)$$

式中,  $q_{td}$  为  $t$  时刻的解吸量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $V_a$  为  $t$  时刻解吸溶液体积 (L),  $\rho_a$  为  $t$  时刻解吸溶液的质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\rho_e$  为吸附平衡溶液的质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V_e$  为吸附平衡溶液残留土样中的总体积 (L),  $m$  为土样质量 (kg)。  $V_e$  的数值与土样残留液质量的数值可视为近似相等, 即吸附试验倾出上清液后离心管和内容物的质量减去土样和离心管的质量<sup>[12]</sup>。

1.3.3 吸附解吸率 2种硅藻土对  $\text{K}^+$  的解吸率 ( $R_a$ ) 按下式计算:

$$R_a = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.4 Langmuir 模型 Langmuir 模型的吸附平衡常数 ( $R_L$ ) 的计算公式如下:

$$R_L = (1 + K_L \rho_0)^{-1} \quad (4)$$

式中,  $K_L$  为 Langmuir 常数<sup>[4]</sup>。

1.3.5 数据统计与分析 试验数据采用 Excel 2007 软件进行统计分析; X 射线衍射 (XRD) 分析结果采

用 MDI Jade 6.0 进行匹配, 对获得的 XRD 衍射谱进行叠加对比并分析鉴定。吸附解吸试验数据通过 Origin 8.0 软件进行拟合, 得到各参数值。

## 2 结果与分析

### 2.1 优质硅藻土及硅藻土尾矿的性质差异

2.1.1 化学组成差异 2种供试硅藻土主要化学成分组成分析结果 (表 1) 表明, 硅藻土尾矿与优质硅藻土的本质差异是  $\text{SiO}_2$  含量, 硅藻土尾矿  $\text{SiO}_2$  质量分数为 78.57%, 优质硅藻土  $\text{SiO}_2$  质量分数高达 89.29%, 按我国目前执行的由国家建筑材料工业局 2001 年批准实施的硅藻土行业标准 JC/T414-2000 的划分, 硅藻土尾矿属 3 级硅藻土, 优质硅藻土属 1 级硅藻土<sup>[3,12-13]</sup>。硅藻土尾矿中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和烧失量的数值均高于优质硅藻土。这说明硅藻土尾矿比优质硅藻土含有相对较多的矿物杂质和有机质等成分。这与以往研究结果相似<sup>[14]</sup>。

表 1 硅藻土的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of diatomite

样品	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	烧失量
优质硅藻土	89.29	1.49	0.93	0.21	1.23	0.16	6.12
硅藻土尾矿	78.57	6.49	1.81	0.26	1.36	0.17	7.43

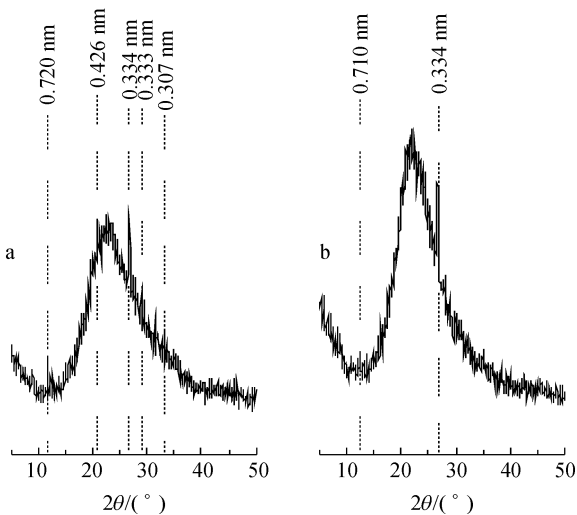
2.1.2 矿物组成差异 图 1 是优质硅藻土及尾矿的 X 射线衍射图, 由图 1 可知, 供试优质硅藻土及其尾矿在  $2\theta$  角为  $18 \sim 28^\circ$  之间均有 1 个较宽的不对称衍射峰, 这是非晶质蛋白石的衍射特征<sup>[6]</sup>, 由此可知, 2 种硅藻土的矿物组成主要是非晶质蛋白石。由图 1 可以看出, 优质硅藻土的 X 射线衍射峰主要出现在 0.334 和 0.710 nm, 硅藻土尾矿的 X 射线衍射峰主

要出现在 0.307、0.333、0.334、0.426 和 0.720 nm。0.307 和 0.333 nm 为云母的衍射峰, 0.334 和 0.426 nm 为石英的衍射峰, 0.710 和 0.720 nm 为高岭石的衍射峰<sup>[9]</sup>。由此可知, 硅藻土尾矿比优质硅藻土含有更多的石英、高岭石和云母等杂质矿物。

### 2.2 优质硅藻土及硅藻土尾矿对 $\text{K}^+$ 的吸附性能

2.2.1 动力学吸附特征 由图 2 可知, 2 种硅藻土对  $\text{K}^+$  的吸附动力学曲线具有共同的趋势: 吸附开始阶段, 吸附量急剧增加, 随着时间的延长, 吸附量的增加趋于缓和。硅藻土尾矿大致在 1 min 时就达吸附平衡, 即呈现瞬时吸附平衡的性质, 优质硅藻土对  $\text{K}^+$  的吸附 1 min 之后趋于缓和, 在 5 min 之后基本平衡, 可见, 2 种硅藻土对  $\text{K}^+$  的吸附都能在很短时间内达到吸附平衡。在本试验设定的平衡时间范围内, 硅藻土尾矿对  $\text{K}^+$  的最大吸附量为  $1\,036 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最大吸附率为 41.46%; 优质硅藻土对  $\text{K}^+$  的最大吸附量为  $1\,149 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最大吸附率为 45.96%。硅藻土尾矿对  $\text{K}^+$  的最大吸附量可以达到优质硅藻土的 90.17%。

将  $\text{K}^+$  在 2 种硅藻土上的吸附过程分别用伪一阶动力学方程<sup>[15]</sup>、伪二阶动力学方程<sup>[16]</sup> 以及粒内扩散模型 (Weber 和 Morris 模型)<sup>[17]</sup> 进行拟合, 从表 2



a: 硅藻土尾矿; b: 优质硅藻土。

图 1 硅藻土的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of diatomite

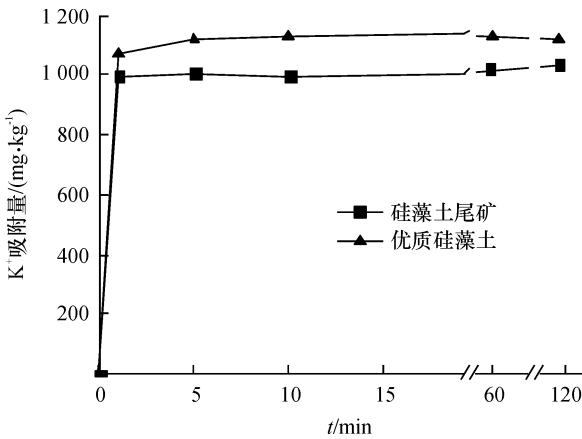


图2 硅藻土的 K<sup>+</sup> 吸附动力学曲线

Fig.2 Kinetic curve of K<sup>+</sup> adsorbing

表2 硅藻土对 K<sup>+</sup> 动力吸附曲线的拟合结果<sup>1)</sup>

Tab.2 Fitting results of K<sup>+</sup> kinetic adsorption curves

供试材料	伪一阶动力学方程			伪二阶动力学方程			粒内扩散方程					
	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - a_1 t$			$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{a_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			$q_t = k_i t^{1/2} + C_i$					
	$q_e$	$a_1$	$r$	$q_e$	$a_2$	$r$	$C_1$	$k_1$	$r$	$C_2$	$k_2$	$r$
硅藻土尾矿	1 011.149	0.000	0.999	1 035.529	0.002	1.000	-0.004	0.004	1.000	-0.051	0.015	0.992
优质硅藻土	1 133.667	0.349	0.999	1 124.538	-0.004	1.000	-0.003	0.004	1.000	-0.049	0.014	0.990

1)  $q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $q_t$  为  $t$  时间的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $a_1$  为伪一阶速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  为吸附反应时间 ( $\text{min}$ );  $a_2$  为伪二阶速率常数 ( $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $k_i$  为相关速率常数 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ );  $C_i$  为截距;  $r$  为相关系数。

已有研究表明,黏土矿物对重金属离子的吸附过程受液膜扩散、颗粒扩散和吸附反应 3 个步骤吸附速率的影响<sup>[18]</sup>。本试验的 3 个阶段可能分别对应着优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 吸附的不同主导过程。与图 3 中优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附曲线相比,硅藻土尾矿对 K<sup>+</sup> 的吸附呈现单一化吸附过程,这可能是由于尾矿中的杂质堵塞了硅藻土微孔,阻碍了溶液中离子进入硅藻土骨架,从而限制了硅藻土的吸附能力<sup>[18]</sup>。

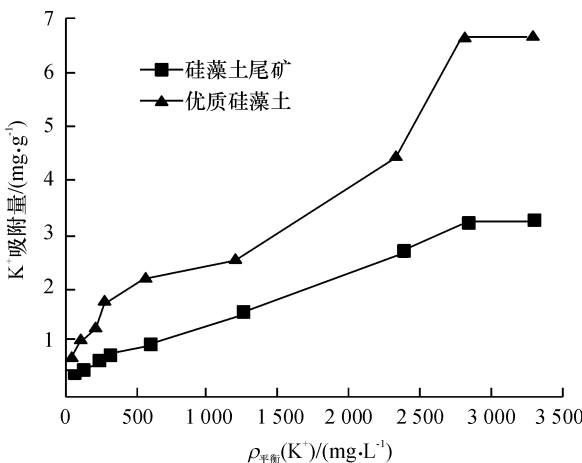


图3 硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附热力学曲线

Fig.3 Thermodynamic curve of K<sup>+</sup> adsorbing

可知,伪二阶动力学方程拟合后的  $r$  最大,说明 2 种硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附最优模型为伪二阶动力学模型。

2.2.2 热力学吸附特征 图 3 为 2 种硅藻土对 K<sup>+</sup> 的等温吸附曲线,由图 3 中的优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附曲线可以看出,整个吸附过程大体可以分为 3 个吸附阶段:图中前 3 个点形成的吸附过程可看作第 1 个吸附阶段,吸附过程由快速吸附到慢速吸附;图中第 3 点到第 6 点可看作第 2 个吸附阶段,随着溶液中 K<sup>+</sup> 浓度的增加,优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附又由快速吸附再到缓慢吸附;图中第 6 点到第 9 点可看作第 3 个吸附阶段,优质硅藻土随溶液中 K<sup>+</sup> 质量浓度的增大,吸附量呈先快速吸附后达饱和和吸附状态。

通过物质的阳离子交换量计算的理论吸附值与物质的实际吸附值进行比较,可判断吸附过程是否以阳离子交换吸附为主<sup>[19]</sup>。由图 3 可知,本试验条件下,硅藻土尾矿对 K<sup>+</sup> 的饱和吸附量为 3.251  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的饱和吸附量为 6.709  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。按照硅藻土尾矿和优质硅藻土的阳离子交换吸附量计算的 K<sup>+</sup> 交换吸附量理论值分别为 4.789 和 3.619  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相比较可知,理论上优质硅藻土的阳离子交换吸附量小于硅藻土尾矿,而试验测得的优质硅藻土饱和吸附量却大于硅藻土尾矿,这说明,理论上优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附不以阳离子交换吸附为主,可能由于硅藻土本身的多孔结构性质<sup>[3]</sup>,使得优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的吸附还有物理吸附。

这与已有研究累托石对 K<sup>+</sup> 的吸附以阳离子交换为主的结果不同<sup>[19]</sup>。硅藻土尾矿对 K<sup>+</sup> 的饱和吸附量小于阳离子交换吸附量的理论计算值,这可能是由于硅藻土尾矿含有的杂质物质覆盖其表面,堵塞其微孔,而降低了硅藻土尾矿的吸附性能所致<sup>[3]</sup>。硅藻土尾矿的阳离子交换量为 12.28  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,大于同一矿区的优质硅藻土的阳离子交换量(9.28

$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。这可能是由于硅藻土尾矿中含有较多杂质物质(表1)所致。这与已有研究表明的阳离子交换量与其固相组成高度相关,并估计有机质和无机组分对胶体阳离子交换量的相对贡献分别为31%和69%的结果相似<sup>[20]</sup>。

使用 Langmuir 等温吸附模型<sup>[21]</sup>、Freundlich 等温吸附模型<sup>[22]</sup>和 Temkin 等温吸附模型<sup>[23]</sup>对  $\text{K}^+$  的热力学吸附的全过程进行整体拟合,结果见表3。比较3个拟合模型的相关系数( $r$ ),可以看出,2种硅藻土对  $\text{K}^+$  的热力学吸附过程更适合 Freundlich 等温吸附方程。

根据已有研究<sup>[4,24-26]</sup>,由 Langmuir 模型的吸附平衡常数  $K_L$  计算  $R_L$ ,  $R_L$  的大小可反映吸附的难易程度: $R_L = 0$  为吸附过程不可逆; $0 < R_L < 1$  为吸附反应容易进行; $R_L = 1$  为吸附过程呈线性表达; $R_L > 1$

为吸附过程很难进行。Freundlich 模型中的吸附常数  $n$  可以反映吸附反应的理化属性:当  $n < 1$  时,表示以化学吸附过程为主;当  $n = 1$  时,表示呈线性吸附趋势;当  $n > 1$  时,表示以物理吸附过程为主。

由  $R_L$  公式可计算出硅藻土尾矿和优质硅藻土对  $\text{K}^+$  的  $R_L$  区间,当  $\rho_0 < 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $R_L$  均为1,说明吸附过程呈线性表达;当  $\rho_0 > 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $R_L$  分别为  $0.997 \sim 0.999$  和  $0.998 \sim 0.999$ ,均在  $0 \sim 1$  之间,说明  $\text{K}^+$  在2种硅藻土表面的吸附容易进行。由表3可知,硅藻土尾矿、优质硅藻土对  $\text{K}^+$  的等温吸附拟合方程 Freundlich 模型中吸附常数  $n$  分别为  $1.565$ 、 $1.548$ ,均大于1,表明硅藻土尾矿和优质硅藻土对  $\text{K}^+$  的吸附以物理过程为主,即主要靠库仑力或范德华力发生吸附。这与已有研究中硅藻土对其他阳离子的吸附研究结果相似<sup>[4]</sup>。

表3 硅藻土对  $\text{K}^+$  热力吸附曲线的拟合结果<sup>1)</sup>

Tab.3 Fitting results of  $\text{K}^+$  thermodynamic adsorption curves

供试材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
	$Q = Q_{\max} \rho_e K_L / (1 + K_L \rho_e)$			$Q = K_F \rho_e^{1/n}$			$Q = a + b \ln \rho_e$		
	$Q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$K_L$	$r$	$K_F$	$n$	$r$	$a$	$b$	$r$
硅藻土尾矿	6.026	0.000	0.982	0.019	1.565	0.992	-3.113	0.735	0.913
优质硅藻土	14.096	0.000	0.948	0.035	1.548	0.967	-5.655	1.378	0.881

1)  $Q_{\max}$  为最大吸附量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $\rho_e$  为吸附平衡溶液的质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K_L$  为 Langmuir 常数;  $r$  为相关系数;  $K_F$  为 Freundlich 常数;  $n$ 、 $a$ 、 $b$  均为常数。

## 2.3 优质硅藻土及硅藻土尾矿对 $\text{K}^+$ 的解吸

### 2.3.1 对 $\text{K}^+$ 的解吸特征

解吸量作为吸附强度的表征指标,通常用来说明表面活性吸附位与金属离子结合的牢固程度<sup>[21]</sup>。由图4可知,解吸过程可划分为3个阶段:0~10 min 为快速解吸阶段;10~60 min 解吸速率下降,解吸缓慢进行;60 min 之后,解吸量趋于平衡状态。本试验所设置的反应时间范围内,硅藻土尾矿最大解吸量为  $1\,303 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,优质硅藻土最大解吸量为  $1\,678 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。硅藻土尾矿对  $\text{K}^+$  的最大解吸量为优质硅藻土的 77.65%。这说明,硅藻土尾矿对  $\text{K}^+$  有一定的保蓄能力,若应用于土壤,可能会对  $\text{K}^+$  具有调控作用,减少  $\text{K}^+$  短时间内的交换损失。

将  $\text{K}^+$  在2种硅藻土上的解吸过程分别用 Elovic 方程、指数方程、抛物线扩散方程和一级动力学方程<sup>[27]</sup>进行拟合,拟合结果见表4。

由表4的  $r$  可知:4种模型描述硅藻土尾矿对  $\text{K}^+$  解吸适用性关系为 Elovich 方程(0.927) > 指数

方程(0.896) > 抛物线扩散方程(0.719) > 一级动力学方程(0.545);4种模型描述优质硅藻土对  $\text{K}^+$  解吸适用性关系为: Elovich 方程(0.931) > 指数方程(0.852) > 一级动力学方程(0.845) > 抛物线扩散方程(0.708)。结果表明, Elovich 方程为描述2种硅藻土  $\text{K}^+$  解吸的最优动力学模型,其次为指数方程。

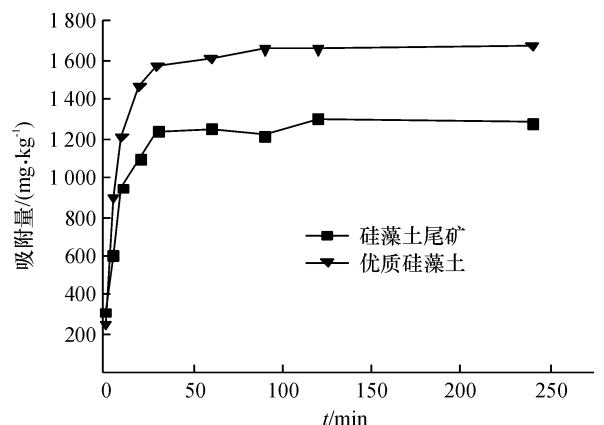


图4 硅藻土对  $\text{K}^+$  的解吸动力学曲线  
Fig.4 Kinetic curves of  $\text{K}^+$  desorbing

表4 硅藻土对 K<sup>+</sup> 动力解吸曲线的拟合结果<sup>1)</sup>

Tab.4 Fitting results of K<sup>+</sup> kinetic desorption curves

供试材料	Elovich 方程			指数方程			抛物线扩散方程			一级动力学方程		
	$q_{t,d} = a + blnt$			$\ln q_{t,d} = a + blnt$			$q_{t,d} = a + bt^{\frac{1}{2}}$			$\ln(1 - \frac{q_{t,d}}{q_{max}}) = a + bt$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
硅藻土尾矿	416.205	190.810	0.927**	6.040	0.253	0.896**	653.995	57.075	0.719*	-1.393	-0.966	0.545
优质硅藻土	483.599	262.334	0.931**	6.070	0.311	0.852**	819.079	77.187	0.708*	-0.013	-0.034	0.845**

1)  $q_{t,d}$  为解吸量 ( $mg \cdot kg^{-1}$ );  $t$  为解吸时间 ( $min$ );  $q_{max}$  为最大解吸量 ( $mg \cdot kg^{-1}$ );  $a, b$  为拟合常数;  $r$  为相关系数; \*, \*\* 分别表示达到 0.05、0.01 的显著水平 ( $n=9$ , 一元线性回归分析方法)。

2.3.2 对 K<sup>+</sup> 的解吸速率 2 种硅藻土对 K<sup>+</sup> 的不同反应阶段解吸速率与时间的关系可以用双常数速率方程<sup>[28]</sup>描述,由表 5 可知, K<sup>+</sup> 的解吸速率  $V_d$  的自然对数与时间  $t$  的自然对数存在良好的线性关系。已有研究表明,双常数速率方程中,  $b$  反映了反应速率随时间降低的快慢趋势,  $b < 0$  表示随着解吸时间的延长,解吸速率在降低<sup>[28]</sup>。优质硅藻土的  $b$  为 -0.689,硅藻土尾矿的  $b$  为 -0.748,两者  $b$  的大小不同,且均小于 0,说明 2 种硅藻土对 K<sup>+</sup> 解吸速率随时间而降低的趋势不同,硅藻土尾矿降低较快,优质硅藻土降低较慢。

表5 反应速度 ( $\ln V_d$ ) 与反应时间 ( $\ln t$ ) 的回归方程<sup>1)</sup>

Tab.5 The regression equation of reaction velocity ( $\ln V_d$ ) and reaction time ( $\ln t$ )

供试材料	双常数速率方程 $\ln V_d = a + blnt$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
硅藻土尾矿	6.040	-0.748	0.987
优质硅藻土	6.070	-0.689	0.965

1)  $V_d$  为解吸速率 ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ ),  $t$  为解吸反应时间 ( $min$ ),  $a, b$  为方程参数,  $r$  为相关系数。

### 3 讨论与结论

硅藻土尾矿与优质硅藻土相比较,本质差异是 SiO<sub>2</sub> 含量,硅藻土尾矿 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 78.57%,优质硅藻土 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 89.29%,两者矿质组成均以非晶质 SiO<sub>2</sub> 为主。硅藻土尾矿比优质硅藻土含有更多的石英、高岭石、云母等矿物杂质和有机质等成分。这与孙志明<sup>[3]</sup>、朱健等<sup>[14]</sup>、赵芳玉等<sup>[29]</sup>的研究结果相似。已有研究表明,与硅藻伴生的杂质矿物还有水云母、蒙脱石、长石<sup>[3]</sup>。本试验所检测出的矿物种类较少,可能与使用粉末法制片,所含黏粒较少而不易检测有关。

已有研究表明,硅藻土对重金属离子的动力学吸附符合伪二阶动力学方程,热力学吸附符合

Freundlich 方程<sup>[29]</sup>。朱健<sup>[18]</sup>研究表明,天然硅藻土对各重金属离子的吸附容易进行,以物理过程为主。本试验研究表明,硅藻土尾矿及优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的动力学吸附特性均符合伪二阶动力学模型。优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的热力学吸附主导过程复杂于硅藻土尾矿,硅藻土尾矿对 K<sup>+</sup> 的热力学吸附过程可能受杂质影响而吸附过程单一,吸附量少于优质硅藻土。2 种硅藻土对 K<sup>+</sup> 的热力学吸附特性均符合 Freundlich 等温吸附方程,  $R_L$  值反映出吸附反应容易进行,  $n$  值反映出吸附以物理过程为主。

就硅藻土尾矿对 K<sup>+</sup> 的饱和吸附量小于由阳离子交换量计算的理论值而言,饱和吸附的 K<sup>+</sup> 是否就是  $n$  值反映的以物理吸附为主还有待于深入研究。一方面可能与模型的适用性有关,另一方面有关硅藻土对 K<sup>+</sup> 吸附机理的研究鲜有报道,影响吸附量的因素与主要吸附机理的关系还有待于进一步明确。

硅藻土尾矿及优质硅藻土对 K<sup>+</sup> 的解吸特性均符合 Elovich 方程,这与已有研究表明黄壤原土和各粒级组分对 K<sup>+</sup> 的解吸特性用 Elovich 方程拟合较好的结果相似<sup>[27]</sup>。已有研究表明,潮土对 K<sup>+</sup> 的解吸反应达平衡前,不同时间段的解吸率与反应时间的对数 ( $\ln t$ ) 有极显著的线性相关<sup>[28]</sup>,本试验研究表明,2 种硅藻土解吸过程达到平衡之前, K<sup>+</sup> 的解吸率与反应时间的对数 ( $\ln t$ ) 均存在良好的线性关系。

#### 参考文献:

[1] 郑水林,孙志明,胡志波,等. 中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势[J]. 地学前缘, 2014, 21(5):274-280.  
 [2] 佟粒玮,刘金英. 临江硅藻土产业走向高精尖[N]. 吉林日报, 2013-08-30(7).  
 [3] 孙志明. 硅藻土选矿及硅藻功能材料的制备与性能研究[D]. 北京:中国矿业大学, 2014.  
 [4] 朱健,吴庆定,王平,等. 经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题[J]. 环境科学, <http://xuebao.scau.edu.cn>

- 2013, 34(11):4341-4348.
- [5] 段宇,张银凤,明谦. 硅藻土复合吸附剂对水中氨氮的吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2):308-314.
- [6] 张志辉. 改性硅藻土的制备及其除磷性能研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2011.
- [7] 张秀兰,栗印环,王晓晶,等. 硅藻土对肥料的控释作用研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2014, 27(2):255-258.
- [8] 毕先钧,江华,殷照江,等. 硅藻土作包裹剂的缓释复合肥的研制[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2004, 24(3):20-21.
- [9] 张甘霖,龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京:科学出版社, 2012:196-204.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000:22-196.
- [11] 黄继武,李周. 多晶材料 X 射线衍射:实验原理、方法与应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2012:9-17.
- [12] 郑水林. 非金属矿加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2013:162-163.
- [13] 焦红彬,石志刚. 硅藻土及其试验方法:JC/T414-2000[S]. 北京:国家建筑材料工业局标准化研究所, 2000:1-12.
- [14] 朱健,王平,雷明婧,等. 硅藻土理化特性及改性研究进展[J]. 中南林业科技大学学报(自然科学版), 2012, 32(12):61-66.
- [15] TAN I A W, AHMAD A L, HAMEED B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon[J]. J Hazard Mater, 2009, 164(2/3):473-482.
- [16] AHMET S, DEMIRHAN C, MUSTAFA T. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite[J]. Chem Eng J, 2010, 162(2):521-527.
- [17] KACZALA F, MARQUES M, HOGLAND W. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust[J]. Bioresource Technol, 2009, 100(1):235-243.
- [18] 朱健. 应用硅藻土处理含金属离子废水相关理论基础及关键技术研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2013.
- [19] 汪惠,刘爱平,冯启明,等. 累托石对钾离子的吸附/解吸动力学研究[J]. 金属矿山, 2011(10):158-161.
- [20] 贺纪正,李学垣,徐凤琳. 鄂西山地土壤胶体阳离子交换量与其固相组成的关系[J]. 中国农业科学, 1992, 25(1):68-74.
- [21] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. J Am Chem Soc, 1918, 40(9):1361-1403.
- [22] FREUNDLICH H M F. Über die adsorption in lösungen[J]. Z Phys Chem, 1906, 57(1):385-470.
- [23] TEMKIN M J, PYZHEV V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts[J]. Acta Phys Chim URSS, 1940, 12(1):327-356.
- [24] NGUYEN C, DO D D. The Dubinin-radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description[J]. Carbon, 2001, 39(9):1327-1336.
- [25] WEBER T W, CHAKRABORTY R K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers[J]. Am Inst Chem Eng J, 1974, 20(2):228-238.
- [26] CHEN H, DAI G, ZHAO J, et al. Removal of copper(II) ions by a biosorbent-Cinnamomum camphora leaves powder[J]. J Hazard Mater, 2010, 177(1/2/3):228-236.
- [27] 杨杨. 蒙山茶园土壤各粒级组分对钾的吸附解吸特征影响研究[D]. 成都:四川农业大学, 2012.
- [28] 崔德杰,刘永辉,隋方功,等. 长期定位施肥对非石灰性潮土  $K^+$  解吸动力学的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(2):213-218.
- [29] 赵芳玉,薛洪海,李哲,等. 低品位硅藻土吸附重金属的研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(12):2978-2981.

【责任编辑 李晓卉,庄 延】