

皂土对 CuCl_2 的吸附性能

臧运波¹ 侯万国^{2*} 刘瑛¹

(1. 商丘师范学院化学系, 商丘 476000; 2. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

摘要 研究了 CuCl_2 在荷结构负电荷皂土上的吸附性能, 考察了 pH、无机以及有机添加剂等因素的影响, 并结合 IR 和 XRD 实验结果探讨了吸附机理。研究表明, 皂土对 CuCl_2 有很强的吸附能力, 其吸附动力学和吸附等温线分别符合准二级速率方程和 Langmuir 方程。初始 pH 增大, 吸附量增加。无机以及有机添加剂均能明显抑制吸附。 Cu^{2+} 在皂土上的吸附层在微观上可分为因化学键合作用而形成的内络合层和因静电作用而形成的外络合层。

关键词 皂土 氯化铜 吸附

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)06-1785-05

Adsorption behavior of CuCl_2 on bentonite

Zang Yunbo¹ Hou Wanguo² Liu Ying¹

(1. Department of Chemistry, Shangqiu Normal College, Shangqiu 476000, China;

2. Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract Adsorption properties of CuCl_2 on bentonite were studied, the influence of initial solution pH, additives of inorganic electrolytes and organic ligands on the adsorption were investigated, and the adsorption mechanism was discussed in combination with the results of IR and XRD experiments. It was found that the bentonite shows good adsorption ability for Cu^{2+} from solution. The adsorption kinetics and the adsorption isotherms of Cu^{2+} on the bentonite can be described by the pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm, respectively. With increasing pH, the adsorption amount increases. The additives can obviously restrain the adsorption of Cu^{2+} on the bentonite. The adsorption layer of Cu^{2+} on the bentonite can be divided into two parts: the inner-sphere surface complexes arising from the chemical binding and the outer-sphere surface complexes arising from the electrostatic interaction.

Key words bentonite; CuCl_2 ; adsorption

重金属离子由于其持久毒性而日益受到人们的广泛关注。当超过允许量时, 铜对人体及其他生物体产生有毒有害作用^[1]。含有铜的废液来源于许多工业, 如印刷线路板、金属涂料、鞣革操作以及矿山废物等^[2]。处理含重金属离子的废液有许多方法, 如化学沉淀法、离子交换、反渗透法和吸附法等^[3]。吸附法是一种常用方法, 常用的吸附剂包括农业废物^[4]、菌类^[5]、生物材料^[6]、粘土矿物^[7,8]以及有机与无机复合物^[9]等。

皂土也称膨润土, 是一种以蒙脱石为主要成分的粘土, 蒙脱石为层状的铝硅酸盐, 蒙脱石中的硅氧四面体和铝氧八面体中的硅、铝离子被其它不等价阳离子 (Zn^{2+} , Li^+ 等) 所置换, 形成结构负电荷^[10]。加上膨润土具有很大的内外表面积, 决定了它具有良好的吸附能力, 同时它还具有本身无毒、储量大、来源广、价格低廉等优点, 能够用来除去溶液

中的重金属离子及有机物质^[11]。

本文研究了 CuCl_2 在皂土上的吸附性能, 系统考察了反应时间、pH、外加无机以及有机添加剂等因素对重金属去除效率的影响, 并结合 IR 和 XRD 实验结果探讨了吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

皂土, 购于上海试四赫维化工有限公司, 化学

基金项目: 国家重大基础研究(973)计划(2004CB418504); 国家自然科学基金资助项目(20573065); 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010B150021)

收稿日期: 2010-12-24; **修订日期:** 2011-01-29

作者简介: 臧运波(1973~), 男, 讲师, 博士, 主要从事重金属污染治理研究。E-mail: zangyunbo112@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wghou@sdu.edu.cn

纯。其他为分析纯。铜离子标准溶液购于山东省疾病预防控制中心。工作溶液用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配成。

D/max-rBX 型 X 射线衍射 (XRD) 仪: 日本理学电机公司; Nicolet USA 5DX 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 美国 Nicolet 公司; TAS-990 型原子吸收仪: 普析通用公司。

1.2 皂土及吸附产物的表征

用 D/max-rBX 型 x 射线衍射仪测定皂土及吸附产物的粉末衍射图谱, 并用 MDI Jade-5 软件进行分析。样品的红外光谱在傅立叶变换红外吸收光谱仪上测定, KBr 压片。

1.3 吸附实验

吸附实验使用批量平衡法。把 0.2 g 皂土加入到含有 20 mL 不同浓度的 Cu^{2+} (浓度从 97 mg/L 到 971 mg/L) 溶液的 100 mL 聚乙烯管中, 并加入设定浓度的添加剂 (EDTA 或柠檬酸)。悬浮体的总体积保持在 20 mL, 皂土的固含量保持为 10.0 g/L。悬浮体在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下以 140 r/min 的速率恒温振摇设定时间, 高速离心, 除去固体皂土后, 溶液中 Cu^{2+} 浓度用 TAS-990 型原子吸收仪 (北京, 普析通用公司) 测定, 测定波长为 324.7 nm。 Cu^{2+} 在皂土上的吸附量 q_e 用下式中 Cu^{2+} 浓度的减少来计算。

$$q_e = \frac{V(C_1 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式中: V 为溶液的体积, L; C_1 为溶液中 Cu^{2+} 的原浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 剩余浓度, mg/L; m 为溶液中皂土的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 皂土及吸附产物的表征

图 1 为皂土、皂土- CuCl_2 的 XRD 谱图, 可以看出, 皂土在 2θ 为 6.94° 处出现 001 面衍射峰, 层间距为 1.273 nm。当吸附 CuCl_2 后, 001 面层间距变为

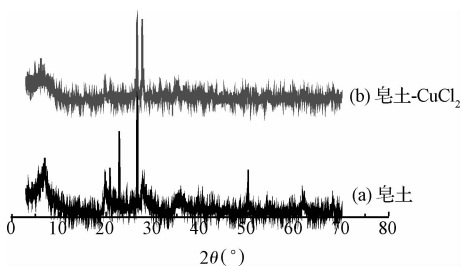
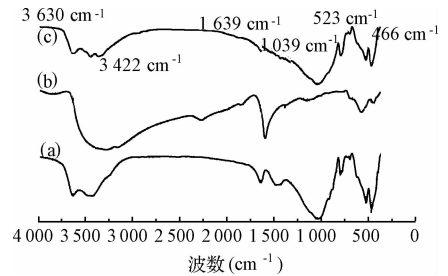


图 1 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns

1.436 nm, 2θ 为 6.15° , 层间距变大, 001 面向低角度方向移动, 说明 Cu^{2+} 可能进入皂土的层间。

皂土、 CuCl_2 、皂土- CuCl_2 的傅立叶红外谱图如图 2 所示。皂土的红外谱图显示 Al—OH 伸缩振动峰在 3630 cm^{-1} , 水分子伸缩振动峰在 3422 cm^{-1} , 水分子弯曲振动峰在 1639 cm^{-1} , Si—O—Si 伸缩振动峰在 1039 cm^{-1} , Si—O—Al 弯曲振动峰在 523 cm^{-1} , Si—O—Si 弯曲振动峰在 466 cm^{-1} 。由图可以看出, 当皂土吸附 CuCl_2 后, 1639 cm^{-1} 的峰仍然存在说明在两样品中仍有水分子。但是 Al—OH 伸缩振动峰波数都减小, Si—O—Si 伸缩振动峰波数都增大, 说明 Cu^{2+} 与皂土的表面—OH 发生了作用, 导致了红外吸收峰的偏移。



(a) 皂土; (b) CuCl_2 ; (c) 皂土- CuCl_2

图 2 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra

2.2 吸附动力学

如图 3 所示, CuCl_2 在皂土上的吸附可以分为两部分, 第 1 阶段 (0 ~ 100 min): 吸附速率非常快, 15 min 之内吸附量已达饱和和吸附量的 50% 以上; 第 2 阶段 (100 ~ 360 min): 吸附速率变化平缓, 呈现缓慢增加趋势。如图所示, CuCl_2 在 150 min 左右即可达到吸附平衡。在以下测定平衡吸附量时, 为使吸附达

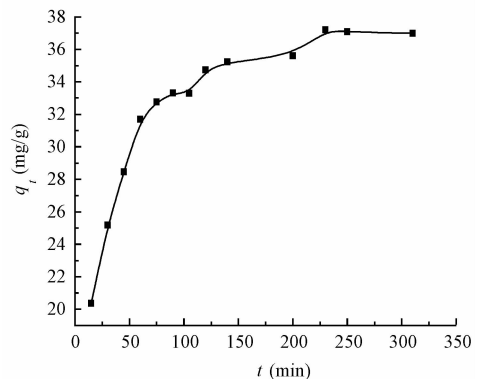


图 3 CuCl_2 在皂土上的吸附动力学曲线
Fig. 3 Adsorption kinetics curve of CuCl_2 on bentonite

到充分平衡, CuCl₂ 吸附时间定为 3 h。分别采用准一级和准二级速率方程对结果进行拟合,发现 CuCl₂ 在皂土上的吸附动力学过程很好地符合准二级速率方程。图 4 是 c₀ 为 558 mg/L, pH = 5.50 时的 t/q_t ~ t 的曲线,线性相关系数为 R² = 0.9995。根据其截距得到反应速率常数 k₂ = 1.66 × 10⁻³ g/(mg · min)。

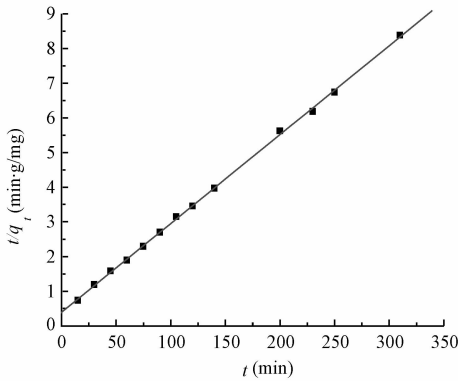


图 4 准二级速率方程拟合曲线

Fig. 4 Pseudo-second-order kinetics fitted curve

2.3 吸附等温线

CuCl₂ 在皂土上的吸附等温线如图 5 所示,吸附量随着平衡 Cu²⁺ 浓度的增加而增大。c_e/q_e 对 c_e 作图是一条直线,见图 6。相关系数为 R² = 0.9873,表明 Cu²⁺ 在皂土上的吸附热力学曲线符合 Langmuir 等温吸附模型。

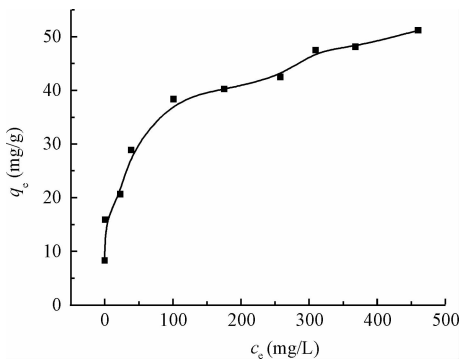


图 5 CuCl₂ 在皂土上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm curve of CuCl₂ on bentonite

$$c_e/q_e = 1/(k_a q_{max}) + c_e/q_{max} \quad (2)$$

从图 6 可得到 CuCl₂ 的饱和吸附量 q_m 和吸附常数 k_a 的值分别为 51.02 mg/g 和 0.04178 L/mg。

2.4 初始 pH 的影响

初始 pH 对 CuCl₂ 在皂土上吸附行为的影响如图 7 所示(吸附体系的 pH 用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HNO₃ 调节)。从图 7 可以看出,在所研究的范围

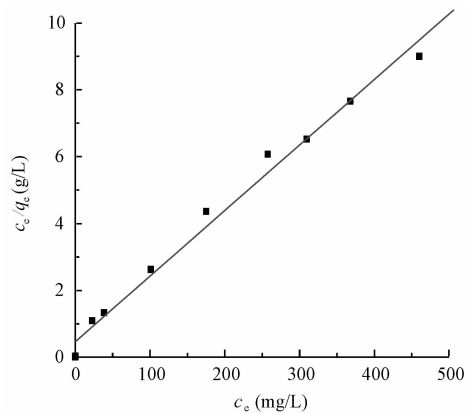


图 6 CuCl₂ 在皂土上吸附的 Langmuir 等温线

Fig. 6 Fitted curve for Langmuir model of CuCl₂ adsorption on bentonite

内,随着初始 pH 的升高,吸附量逐渐增大。

由文献[12]得知,皂土的零电荷点在 2.5 左右,因此,当 pH < 2.5 时, CuCl₂ 的吸附量很小,因为此时皂土表面将带正电荷,因而难以吸附荷正电荷的 Cu²⁺。随着 pH 的升高,一方面皂土表面的正电荷减少以至于发生电荷的逆转——带负电荷,因而 Cu²⁺ 与皂土表面的排斥力将减小。另一方面, H⁺ 浓度减小,与 Cu²⁺ 的竞争吸附也减小。因此,随着初始 pH 的升高, CuCl₂ 的吸附量变大。

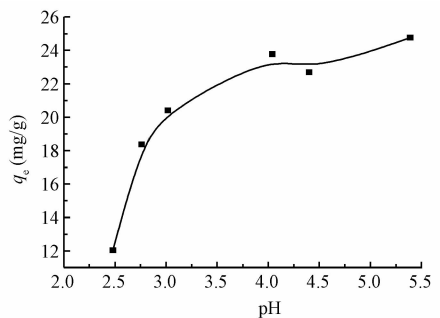


图 7 pH 对 CuCl₂ 在皂土上吸附的影响

Fig. 7 Effect of pH on CuCl₂ adsorption onto bentonite

2.5 无机添加剂的影响

不同电解质(NaCl、MgCl₂ 和 AlCl₃)对 CuCl₂ 在皂土上的吸附影响如图 8 所示,初始 Cu²⁺ 浓度为 841 mg/L,初始 pH 为 5.5。可以看出,电解质的加入使皂土对 CuCl₂ 的吸附能力降低,影响程度是 AlCl₃ > NaCl > MgCl₂,这与 Co(II)在铝撑皂土上吸附情况是一致的^[13]。

无机电解质抑制 Cu²⁺ 吸附的原因主要有 2 个

方面:其一是屏蔽 Cu^{2+} 与粘土的静电引力作用;其二是电解质阳离子与 Cu^{2+} 争夺表面吸附位。无机电解质阳离子的价数越高,上述的屏蔽作用和争夺表面吸附位作用越强,故抑制吸附作用越大。

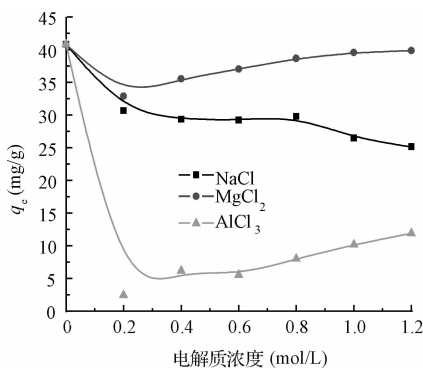


图8 电解质对 CuCl_2 在皂土上吸附的影响

Fig. 8 Effect of electrolyte on CuCl_2 adsorption onto bentonite

2.6 有机配体的影响

图9是有机配体(柠檬酸和EDTA)对 CuCl_2 在皂土上吸附的影响,可以看出,在所研究范围内,随着有机配体浓度的增大, Cu^{2+} 在类水滑石上的吸附量明显降低。EDTA的影响程度比柠檬酸的大,这可能与EDTA和柠檬酸的络合能力强弱有关。因为EDTA对 Cu^{2+} 的络合能力比柠檬酸的大,所以 Cu^{2+} 与EDTA结合后就不易在皂土表面上发生吸附。

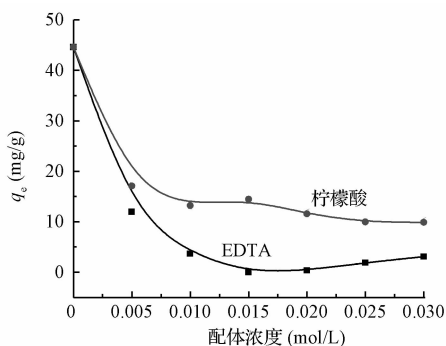


图9 有机添加剂对 CuCl_2 在皂土上吸附的影响

Fig. 9 Effect of ligands on CuCl_2 adsorption onto bentonite

有机配体的存在将会影响重金属在粘土-水界面上的行为,通常有两种作用方式。一是有机配体在粘土表面吸附以后,其本身的功能性基团与重金属发生络合作用形成三元配合物,从而增加重金属在粘土表面的吸附。第二,有机配体与重金属之间

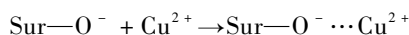
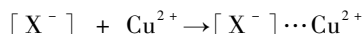
发生配位作用,其产生的配合物不在粘土上发生吸附,从而降低粘土对重金属的吸附。图9显示,后者的作用大于前者。

2.7 吸附机理探讨

重金属离子在粘土上的吸附可分为离子交换吸附和外表面吸附。其中外表面吸附在微观上可分为两个方面:其一是化学键合作用,即重金属离子与表面功能基团(如 $-\text{OH}$) 间的化学键合,其反应式可表示为^[14]:



形成的吸附层可称为内络合层;其二是静电键合作用,重金属离子分别与粘土的结构负电荷位(用 $[\text{X}^-]$ 表示)和表面荷负电基团($-\text{O}^-$ 基团)位间的静电吸引作用,可表示为:



式中:“ \cdots ”表示静电作用,通常来说离子分布在离固体粒子表面一定距离上,形成外络合层。其实“内络合层”和“外络合层”只是一种形象描述,目前没有直接实验证据证明在固体表面不同距离上形成了2个吸附层。另外,目前还难于判别离子交换和外表面静电作用对吸附的贡献,且二者驱动力的本质一致,皆为静电作用,故可统称为静电作用吸附。

化学键合吸附(或内络合层吸附)具有强的选择性和不可逆性,不受离子强度的影响;静电键合吸附(或外络合层吸附)没有选择性,具有较强的可逆性,受离子强度的影响较大。离子强度增大,能屏蔽重金属离子与粘土颗粒间的静电引力作用,故可降低静电键合吸附量。因而,通过考察离子强度对吸附量的影响可判别重金属离子的吸附形态。离子强度对 Cu^{2+} 在皂土上吸附量有明显影响的结果表明, Cu^{2+} 在皂土表面的吸附存在静电键合吸附形式。由皂土的零电荷点 $\text{pH} < 2.5$ 可知,皂土界面区域为酸性,形成 Cu^{2+} 氢氧化物沉淀的可能性不大。由图8可知,电解质(NaCl)浓度在 1.0 mol/L 后仍存在明显的吸附量,这可能是化学键合所致。总之, Cu^{2+} 在皂土上的吸附可主要归因于表面络合作用。

3 结论

(1) CuCl_2 在皂土上的吸附动力学符合准二级速率方程,等温线符合 Langmuir 模式。

(2) 无机电解质和有机配体皆可抑制 CuCl_2 在皂土上的吸附。 pH 升高,吸附量增大。

(3) CuCl_2 在皂土上的吸附机理主要为表面络合作用,在微观上可分为因化学键合作用而形成的内络合层和因静电作用而形成的外络合层。

参考文献

- [1] 鲁栋梁,夏璐,王磊,等.合成硫代氨基淀粉黄原酸盐及对 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附实验研究. 环境工程学报, **2010**, 4(9): 1955-1958
Lu D. L., Xia L., Wang L., Lu Y. Y., et al. Synthesis of dithioamino starch xanthogenate and its application in adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ in aqueous solutions. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(9): 1955-1958 (in Chinese)
- [2] Mukhopadhyay M., Noronha S. B., Suriaishkumar G. K. Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. Bioresource Technol., **2007**, 98(7): 1781-1787
- [3] Karagunduz A., Kaya Y., Keskinler B., et al. Influence of surfactant entrapment to dried alginate beads on sorption and removal of Cu^{2+} ions. J. Hazard. Mater., **2006**, B131(4): 79-83
- [4] 熊佰炼,崔译霖,张进忠,等.改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的研究. 西南大学学报(自然科学版), **2010**, 32(1): 118-123
Xiong B. L., Cui Y. L., Zhang J. Z., et al. Investigation of the characteristics of adsorption of low-concentration Cd^{2+} and Cr^{3+} by modified sugarcane bagasse. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), **2010**, 32(1): 118-123 (in Chinese)
- [5] 潘蓉,曹理想,张仁铎.青霉菌和镰刀菌对重金属 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性. 环境科学学报, **2010**, 30(3): 477-484
Pan R., Cao L. X., Zhang R. D. Biosorption characteristics of heavy metals cadmium, copper, zinc, lead by *Penicillium* and *Fusarium fungi*. Acta Scientiae Circumstantiae, **2010**, 30(3): 477-484 (in Chinese)
- [6] 陈培榕,吴耀国,刘保超,等.重金属吸附剂壳聚糖的改性研究进展. 化工环保, **2009**, 29(2): 126-130
Chen P. R., Wu Y. G., Liu B. C., et al. Progresses in modification research on chitosan-based heavy metal adsorbent. Environmental Protection of Chemical Industry, **2009**, 29(2): 126-130 (in Chinese)
- [7] 臧运波,侯万国,王文兴. $\text{Cr}(\text{VI})$ 在 Mg-Al 型类水滑石上的吸附-脱附性研究 I. 吸附性. 化学学报, **2007**, 65(9): 773-778
Zang Y. B., Hou W. G., Wang W. X. Adsorption-desorption of chromium(VI) on Mg-Al hydrotalcite-like compounds part I. Adsorption. Acta Chimica Sinica, **2007**, 65(9): 773-778 (in Chinese)
- [8] 周建兵,吴平霄,朱能武,等.十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附研究. 环境科学学报, **2010**, 30(1): 88-96
Zhou J. B., Wu P. X., Zhu N. W., et al. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} by SDS-modified montmorillonite. Acta Scientiae Circumstantiae, **2010**, 30(1): 88-96 (in Chinese)
- [9] 杨文澜.壳聚糖联合碱改性粉煤灰对重金属离子的吸附特性. 环境工程学报, **2009**, 3(12): 2281-2284
Yang W. L. Adsorption properties of heavy metal ions on fly ash modified by alkali and chitosan. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2009**, 3(12): 2281-2284 (in Chinese)
- [10] Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., et al. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. Appl. Clay Sci., **2008**, 38(2): 227-236
- [11] 孙凤娟,鲁建江,李晓蓉,等.膨润土吸附-微波催化氧化协同处理葡萄酒废水. 环境工程学报, **2010**, 4(4): 805-808
Sun F. J., Lu J. J., Li X. R., et al. Treatment of wine distillery wastewater by bentonite adsorption with microwave catalytic oxidation. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(4): 805-808 (in Chinese)
- [12] 张树芹.蒙脱土、高岭土和层状双金属氢氧化物对 Pb^{2+} 和对硝基苯酚的吸附研究. 济南:山东大学博士学位论文, **2007**
Zhang S. Q. Studies on the sorption of Pb^{2+} and p-nitrophenol on montmorillonite, kaolin and MgAl -layered double hydroxides. Jinan: Doctor Dissertation of Shandong University, **2007** (in Chinese)
- [13] Manohar D. M., Noeline B. F., Anirudhan T. S. Adsorption performance of Al -pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. Appl. Clay Sci., **2006**, 311(3): 194-206
- [14] Bradl H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and constituents. J. Colloid Interface Sci., **2004**, 277(1): 1-18