

文章编号: 1673- 9469(2011) 02- 0075- 04

膨润土对废水中 Cu^{2+} 的吸附性能研究

杨萃娜¹, 逯理²

(1. 新乡学院 建筑工程系, 河南 新乡 453000; 2. 河北工程大学 河北省资源勘测研究实验室, 河北 邯郸 056038)

摘要: 研究了钙基膨润土和钠基膨润土对废水中铜离子的吸附特性。结果表明, 钠基膨润土和钙基膨润土的吸附行为都依赖于溶液的 pH 值, 初始离子浓度和吸附剂用量。在低 pH 值时主要是 H^+ 与 Cu^{2+} 竞争吸附位。pH 值在 3 到 7 时基本的吸附机制是离子交换的过程。在高 pH 值 (> 8.3) 时, 在膨润土颗粒表面形成氢氧化铜的吸附或沉淀。随初始金属离子浓度的增加去除率降低, 而吸附剂的单位吸附量迅速增加。 Cu^{2+} 浓度为 40mg/L 时, 钠基膨润土和钙基膨润土的去除率分别达 98.4% 和 81.2%。钠基膨润土和钙基膨润土的最大吸附容量分别为 26mg/g 和 12mg/g 。

关键词: Cu^{2+} ; 膨润土; 吸附; 重金属的去除; 阳离子交换

中图分类号: TD875.5

文献标识码: A

Study on adsorption of Cu^{2+} in wastewater with bentonite

YANG Cui na¹, DING Shu li²

(1. Department of Civil Engineering, Xinxiang University, He'nan Xinxiang 453000, China; 2. Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: The effects of removal rate and adsorption capacity on different adsorption conditions were investigated. The results show that the adsorptions of both Na- bentonite and Ca- bentonite strongly depend on the pH, initial concentration and adsorbent amount. At lower pH values, the mechanisms that govern the adsorption behavior of bentonites are competition of the metal ions with the H^+ . The basic mechanism is an ion exchange process while the pH values range from 3 to 7. At higher pH values (more than 8.3), formation of copper hydroxyl species may result either participation to the adsorption or precipitation onto the bentonites. Increasing initial metal ion concentration led to the decrease of removal rate and increase of unit adsorption of adsorbent. While Cu^{2+} initial concentration is 40mg/L , Na- bentonite has the removal rate of 98.4% for Cu^{2+} and Ca- bentonite has the removal rate of 81.2%, respectively. The maximum adsorption capacity of Na- bentonite for Cu^{2+} is 26mg/g and Ca- bentonite is 12mg/g .

Key words: Cu^{2+} ; bentonite; adsorption; heavy metal removal; cation exchange

目前由于潜在危险物及含重金属的原料在环境中不断的增加, 重金属污染得到高度的关注。重金属例如锌、铜等在化工、电镀和固体垃圾填埋场的废液中是普遍存在的元素。尽管重金属是人体健康不可或缺的微量元素, 但如果超量就会造成严重的后果。因此, 废水中的重金属离子浓度应该减小到最低以防止其对人体健康产生不良影响。处理重金属离子废水通常采用的方法是化学法、硫化法、电解法等, 但这些方法均会产生一些

重金属沉淀和化学污泥, 造成二次污染^[1-2]。

膨润土是一种以蒙脱石为主的粘土矿物, 来源广泛, 价格低廉, 具有良好的吸附性能, 近年来受到国内外环境工程界的重视^[3]。因其具有较好的吸附性能和离子交换能力, 被广泛应用于废水处理^[4-8]。Gracia-Delgado 等^[9-11]的研究发现膨润土对 Cu^{2+} 的吸附依赖于吸附剂的表面电荷特性, 电荷特性包括表面电荷的电量、电荷的种类(永久电荷或可变电荷)。永久电荷来自四面体或

收稿日期: 2011- 03- 05

基金项目: 国家自然科学基金(41072031), 河北省自然科学基金(D2009000833)资助课题
作者简介: 杨萃娜(1982-), 河北无极人, 硕士, 从事建筑工程、粘土应用教学与研究工作。

八面体中离子类质同象置换。McBride(1994)^[12]发现金属离子与膨润土表面的亲和力受金属离子某些性能的影响,例如:电荷、离子半径和软硬酸碱特性等。其它因素例如金属离子浓度、pH值、离子强度、竞争离子的类型和浓度、液固比、温度也同样影响着吸附过程。研究表明,在离子强度、pH值、络合剂的浓度都很小的情况下,阳离子交换是一种吸附机制。王湖坤等^[13]用膨润土吸附铜冶炼废水中的 Cu^{2+} ,在不调节pH值的条件下, Cu^{2+} 的去除率达99.44%,处理后水中 Cu^{2+} 浓度为0.025 g/mL。本文研究了邯郸膨润土原土(钙基土)及其钠基土在不同pH值、金属离子浓度和不同吸附剂用量条件下对废水中 Cu^{2+} 去除效果的影响,并考察了初始离子浓度和吸附剂用量共同作用对 Cu^{2+} 去除效果的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验用膨润土原矿采自邯郸某地,样品经粉碎过筛获得小于200目的颗粒。样品的矿物成分为:蒙脱石含量达61.7%,高岭石0-6%,伊利石2%-8%,长石2%-11%,石英2%-9%,石膏0-20%和方英石1%-8%等。

钠化土的制备:将一定量的原土与3%的碳酸钠混合,加水制浆,液固比为5:1,搅拌1h,静置,去除底层砂。高速离心,固液分离。烘干,粉碎,过200目。

1.2 实验仪器

实验所用仪器主要有721分光光度计(上海第三仪器厂)、AW120型万分之一电子天平(Shimadzu Corporation)、HJ-5型恒温电磁搅拌器(江苏金坛仪器厂)、pHS-3C酸度计(上海宇隆仪器有限公司)、GL-20G-II型高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.3 实验方法

分别取200目钙基膨润土和钠基膨润土加入到预备好的一定浓度的 Cu^{2+} 水溶液中,用NaOH或HCl调节pH值,在恒温磁力搅拌器上吸附一定时间,静置、过滤。采用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法测定滤液中的重金属离子质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH的影响

膨润土吸附铜离子在25℃条件下反应20min,pH值为1.0-9.0,膨润土吸附剂4g/L,铜离子的浓度为40mg/L,溶液的pH值用0.01mol/L的HCl或NaOH调节,结果如图1。

由图1可以看出溶液的pH值在吸附过程中是一个重要的参数。随溶液pH值的升高,钙基膨润土和钠基膨润土对 Cu^{2+} 的去除率和吸附量都呈增大趋势。初始溶液的pH值从1升高到3时钠基膨润土和钙基膨润土的对铜离子的去除率和吸附量有明显的增加。在pH值从3升高到7的过程中膨润土对铜离子吸附的增大趋势不明显,而后当溶液的pH值为8.3时两种膨润土对铜离子的吸附量突然有明显的增加。这些结果与其他研究者得到的结果一致^[5,14]。影响膨润土吸附特性的机制可以归为分散、离子交换/吸附和沉淀。图1中低pH值条件下,吸附剂对 Cu^{2+} 的去除率较差,原因可能是由于 H^+ 浓度过大,占据了吸附位置而影响对 Cu^{2+} 的吸附。pH值在3到7范围内支配膨润土吸附特性的基本机制是吸附和离子交换。在高pH值时(pH=8.3)观察到两种膨润土吸附量有明显的提高,这应归于氢氧化铜的形成,但实验发现,当有沉淀发生后,固液分离的难度明显加大。因此本实验选择了pH值为5.66作为实验研究条件。

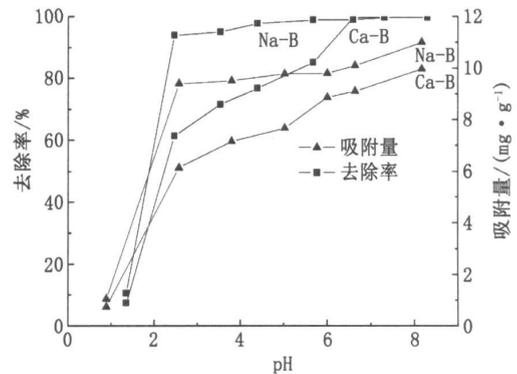


图1 pH值对 Cu^{2+} 去除效果的影响

Fig.1 Effect of solution pH on Cu^{2+} sorption on bentonite at 25℃

2.2 初始离子浓度的影响

在25℃、pH值为5.66条件下反应20min,膨润土吸附剂4g/L,钙基膨润土和钠基膨润土在不同 Cu^{2+} 浓度条件下吸附行为的变化如图2。

从图2可以看出初始 Cu^{2+} 浓度的增加导致了

膨润土对铜离子吸附量的增加, 同时去除率随初始 Cu²⁺ 浓度的增加而减小, 而且钙基膨润土减小的趋势明显。钠基膨润土和钙基膨润土对 Cu²⁺ 的最大吸附容量分别为 26mg/g 和 12mg/g。膨润土对铜离子吸附的差别可以归因于矿物成分的不同和可交换位置上阳离子的不同。Sheta 等人^[15] 研究了天然沸石和锌铁膨润土的吸附特性, 发现重金属离子的吸附很大程度上依赖于材料的矿物成分和实验中所利用的重金属离子的种类。

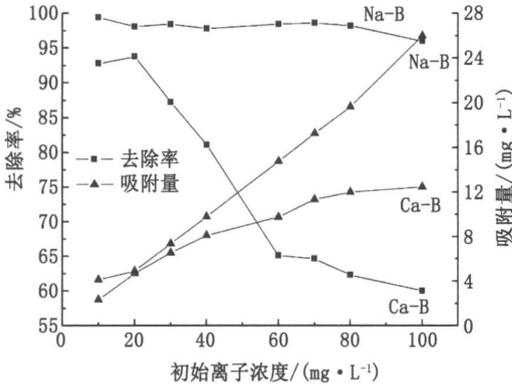


图2 初始离子浓度对Cu²⁺去除率的影响

Fig.2 Relationship between initial metal ion concentration and Cu²⁺ adsorption

2.3 吸附剂用量的影响

在 25℃、pH 值为 5.66 条件下反应 20min, 初始铜离子浓度为 40mg/L, 膨润土吸附剂的数量从 0.4g/L 到 20g/L, 钙基膨润土和钠基膨润土用量对 Cu²⁺ 吸附行为的影响如图 3。

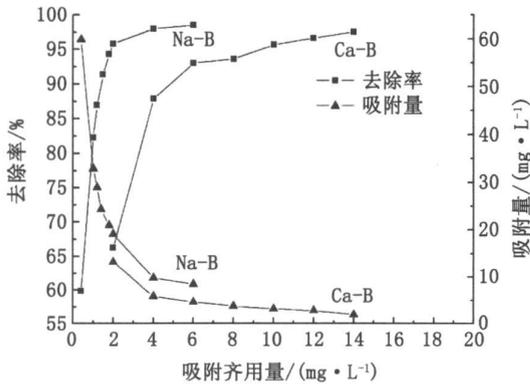


图3 吸附剂用量对Cu²⁺去除率的影响

Fig.3 Relationship between adsorbent amount and Cu²⁺ adsorption

随着越来越多吸附剂的加入使得阳离子可交换位置渐增从而保证了铜离子吸附量的迅速增加, 然而单位质量吸附剂吸附铜离子的数量在平衡状态时随着吸附剂数量的增加而降低(图 3)。

尽管吸附剂单位质量吸附位数量保持不变, 不依赖于吸附剂的总量, 在固定体积条件下增加吸附剂数量致使吸附剂发生团聚减少了可用位置的数量, 同样的有效表面积也减少, 导致吸附剂单位吸附量的锐减。

2.4 吸附等温线的确定

实验条件: Cu²⁺ 初始浓度 40mg/L; 25℃和 pH 值为 5.66 时用不同量的钙基膨润土和钠基膨润土吸附溶液中的 Cu²⁺。

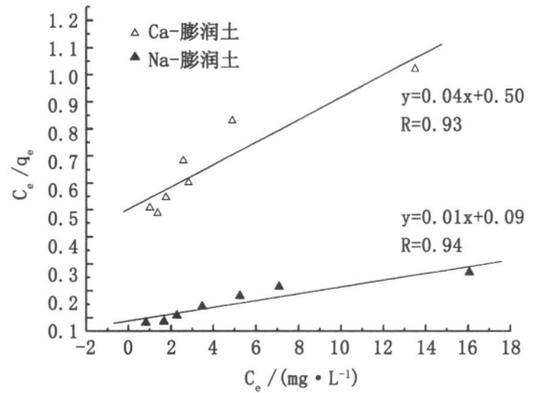


图4 膨润土吸附Cu²⁺的Langmuir等温线图

Fig.4 Linearized Langmuir isotherms for Cu²⁺ removal by bentonites

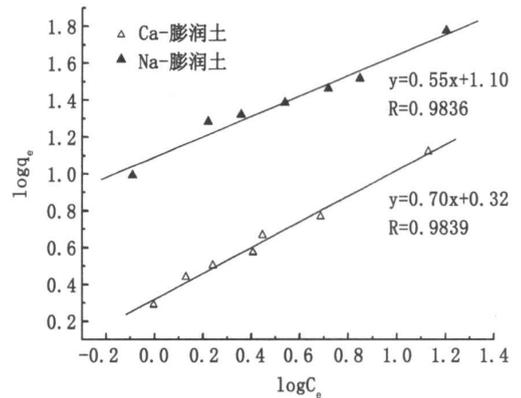


图5 膨润土吸附Cu²⁺的Freundlich等温线图

Fig.5 Linearized Freundlich isotherms for Cu²⁺ removal by bentonites

膨润土吸附铜离子的吸附等温线按照 Langmuir 和 Freundlich 模型计算, 计算式分别为式(1)、式(2)。

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

转化为线性形式为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a}{K_L} C_e \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

式中 K_L , a , 和 K_F , n —Langmuir 和 Freundlich 模型的参数; C_e —平衡浓度; q_e —平衡吸附量。

膨润土去除铜离子的等温线更符合 Freundlich 吸附等温式。

2.5 初始离子浓度和吸附剂用量共同作用对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

在 25℃、pH 值为 5.66 条件下同时改变初始 Cu^{2+} 浓度和钙基膨润土用量, 反应 20min。试验了不同初始 Cu^{2+} 浓度和钙基膨润土用量对 Cu^{2+} 吸附效果的影响, 结果显示: 钙基膨润土的单位吸附量随初始 Cu^{2+} 浓度和吸附剂用量的增加而减小。吸附剂用量对 Cu^{2+} 吸附的影响大于初始 Cu^{2+} 浓度增加的影响。对于给定的初始 Cu^{2+} 浓度, 膨润土的单位吸附量随吸附剂用量的渐增而减小, 这种影响在较大初始 Cu^{2+} 浓度的条件下更加明显。膨润土用量一定的条件下, 随着初始 Cu^{2+} 浓度的增加膨润土的单位吸附量呈明显的增大趋势直至单位吸附量不再变化, 表明此时膨润土对 Cu^{2+} 的吸附已达到饱和状态。

3 结论

1) 溶液的 pH 值对膨润土吸附 Cu^{2+} 的吸附性能影响最大。pH 值小于 3 时 H^+ 和 Cu^{2+} 竞争吸附位; pH 值在 3 到 7 时吸附的基本机理是离子交换过程; pH 值为 8.3 时膨润土对重金属离子的去除发生的是吸附和沉淀。

2) 膨润土的单位吸附量随初始 Cu^{2+} 浓度和吸附剂用量的增加而减小。吸附剂用量对 Cu^{2+} 吸附的影响大于初始 Cu^{2+} 浓度增加的影响。

3) 膨润土对 Cu^{2+} 的吸附等温线更符合 Freundlich 吸附等温式。

参考文献:

[1] 惠秀娟. 环境毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社,

2003.

- [2] 陈坚, 堵国成. 环境友好材料的生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] RAWAT J P, ANSARI A A, SINGH R P. Sorption equilibria of lead(II) on some Indian soils— the natural ion exchangers [J]. Colloids and Surfaces, 1990(50): 207– 214.
- [5] ALTIN O, OZBELGE O H, DOGU T. Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite [J]. J. Chem Tech Biotechnol, 1999(74): 1131– 1138.
- [6] 罗太安, 刘晓东. 改性膨润土对 Cd(II) 的吸附性能研究[J]. 环境工程, 2005, 23(1): 80– 81.
- [7] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 231– 235.
- [8] 杨萃娜, 丁述理. 邯郸膨润土吸附含镍废水的实验研究[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2007, 24(4): 63– 66.
- [9] GARCÍA A – DELGADO R A, GARCÍA A – HERRUZO F, RODRÍ GUEZ – MAROTO J M. Influence of soil carbonates in lead fixation [J]. Journal of Environmental Science Health. Part A, Environmental Science and Engineering, 1996(31): 2099– 2109.
- [10] ADHIKARIT, SINGH M V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India [J]. Geoderma, 2003(114): 81– 92.
- [11] SERRANO S, GARRIDO F, CAMPBELL C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain [J]. Geoderma, 2005(124): 91– 104.
- [12] MCBRIDE M B. Environmental chemistry of soils [M]. New York: Oxford University Press, 1994.
- [13] 王湖坤, 龚文琪, 李凯. 膨润土吸附去除铜冶炼废水中的铜离子[J]. 有色金属, 2007, 59(1): 108– 110.
- [14] SAHA U M, IWASAKI K, SAKURAI K. Desorption behavior of Cd, Zn and Pb sorbed on hydroxyaluminum – and hydroxyaluminosilicate – montmorillonite complexes [J]. Clays Clay Miner, 2003, 51(5): 481– 492.
- [15] SHETA A S, FALATAH A M, AL – SEWAILEM M S, et al. Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite [J]. Micropor Mesopor Mater, 2003(61): 127– 136.

(责任编辑 刘存英)