

文章编号: 1673 - 9469(2015) 01 - 0055 - 03

doi: 10. 3969/j. issn. 1673 - 9469. 2015. 01. 015

## 三种改性膨润土对铜离子的吸附实验研究

侯丹丹<sup>1</sup>, 丁述理<sup>2,3</sup>, 徐博会<sup>1,2</sup>, 王东<sup>1</sup>

(1 河北工程大学 资源学院 河北 邯郸 056038; 2 河北工程大学 河北省资源勘测重点实验室, 河北 邯郸 056038;

3 河北省煤炭资源综合利用协同创新中心 河北 邯郸 056038)

**摘要:** 用硫酸、盐酸、磷酸对膨润土进行酸化改性, 制备了3种改性膨润土吸附剂, 用以去除模拟废水中的铜离子。考察了3种酸改性膨润土添加量、初始离子浓度、溶液 pH 值、温度和搅拌时间对铜离子去除率的影响。研究表明, 铜离子初始浓度为 3 mg/L、酸改性膨润土添加量为 2.5 g/L、pH 为 12、温度为 20 °C、搅拌时间 15 min 时, 硫酸、盐酸和磷酸改性膨润土对铜离子的去除率分别达到 99%、96%、92%。

**关键词:** 硫酸; 盐酸; 磷酸; 膨润土; 铜离子; 吸附

中图分类号: TD985

文献标识码: A

## Adsorption of copper on three kinds of modified bentonite

HOU Dan - dan<sup>1</sup>, Ding Shu - li<sup>2,3</sup>, XU Bo - hui<sup>1,2</sup>, WANG Dong<sup>1</sup>

(1. College of Resource, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China; 2. Key Laboratory of Resource

Survey and Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China; 3. Hebei Collaborative

Innovation Center of Coal Exploitation, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

**Abstract:** Three kinds of modified bentonite adsorbent were made by use of sulfuric acid, hydrochloric acid, and phosphoric acid. The effects of the modified bentonite dosage, initial ion concentration, pH value of solution, temperature and stirring time on the removal rate of copper ions were studied. The results showed that the adsorption rate of copper was 99%, 96%, 92% respectively, by using of bentonite adsorbent modified with sulfuric acid, hydrochloric acid and phosphoric acid reached at the condition of initial concentration of copper ion of 3 mg/L, acid modified bentonite addition amount of 2.5 g/L, pH 12, temperature of solution 20 °C, stirring time of 15 min.

**Key words:** sulfuric acid; hydrochloric acid; phosphoric acid; bentonite; copper; adsorption

重金属一般是指汞、镉、铅、铬和类金属 As 等毒性显著的元素, 也指具有一定毒性的一般重金属, 如铜、锌、镍等元素。重金属具有不可降解性和易累积性, 经食物链富集进入人体, 会对肝脏、血液及中枢神经系统产生毒害作用<sup>[1-2]</sup>。其中铜是促进动物新陈代谢必不可少的金属元素, 但摄入量过多会导致生物体产生严重的毒性反应, 如呕吐、痉挛、抽搐, 甚至死亡<sup>[2-4]</sup>。去除废水中重金属的传统方法有很多, 如化学沉淀法、离子交换法、膜过滤法、电化学处理法、吸附法等<sup>[5-6]</sup>。其中, 吸附法设计简单, 操作方便, 处理效果较好, 是

目前公认的处理重金属废水的经济有效方法。传统的吸附剂有离子交换树脂、活性炭等, 但因成本较高而限制了其广泛应用<sup>[7]</sup>。因此, 开发新型、高效、廉价的重金属吸附材料成为当前环境工作者关注的热点。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的含水层状硅酸盐黏土矿物, 其结构是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2:1 型晶体构型<sup>[8]</sup>。与其他黏土矿物相比, 膨润土比表面积更大, 具有良好的离子交换能力和吸附能力, 且膨润土资源丰富、廉价易得、无毒、无二次污染, 是一种前景广阔

收稿日期: 2014 - 09 - 21

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目( D2013402062)

特约专稿

作者简介: 侯丹丹(1986 -), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 从事粘土矿物应用的研究。

的环境友好型水处理材料,在水质净化和废水处理领域受到广泛重视。目前,有关酸改性膨润土吸附废水中重金属的研究还较少。本文利用廉价的硫酸、盐酸、磷酸作为改性剂,制备了三种改性膨润土吸附剂,并研究了多种因素对吸附铜离子的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

实验仪器有 721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂),DHG-200 型电热恒温鼓风干燥箱(天津市华北实验仪器有限公司),85-2 数显恒温磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司),GL-20G 型飞鸽牌高速冷冻式离心机、数显式酸度计,万能粉碎机(上海申光仪器仪表有限公司)等。

试验材料包括膨润土(巩义市恒鑫滤料厂),铜粉(天津市大茂化学试剂有限公司),硫酸、盐酸、硝酸、氢氧化钠等均为分析纯。

### 1.2 三种酸改性膨润土的制备

配制 1 mol/L 的硫酸、盐酸、磷酸溶液各 100 ml,称取一定量的膨润土分别与三种酸溶液混合均匀。浸泡 24 h,过滤,离心,用蒸馏水将改性膨润土洗至中性。把样品置于 105℃ 烘箱中干燥至恒重。研磨过 200 目筛,制得酸改性膨润土。

### 1.3 酸改性膨润土对铜离子的吸附实验

称取一定量的改性膨润土,量取 20 ml 铜离子溶液,置于恒温磁力搅拌器上搅拌一定时间,达到吸附平衡,离心分离,用 721 型分光光度计测上清液的吸光度。按以下公式计算铜离子去除率:

$$\text{去除率}(\%) = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

式中  $C_0$  - 溶液中铜离子的初始浓度;  $C_1$  - 吸附后上清液的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膨润土添加量对铜离子去除率的影响

在铜离子的初始浓度为 3 mg/L,搅拌时间 20 min,在 pH=7,温度为 20℃ 条件下,探讨三种酸改性膨润土添加量对铜离子去除率的影响。从图 1 可以看出,随着改性膨润土添加量的增加,铜

离子去除率逐渐增大。硫酸改性膨润土(SB)、盐酸改性膨润土(CB)、磷酸改性膨润土(PB)添加量从 0.5 g/L 增加到 2.5 g/L,铜离子去除率分别从 70%、55%、25% 增加到 94%、92%、89%。铜离子去除率 SB > CB > PB。继续增加膨润土添加量,铜离子去除率增加不明显,甚至略有下降。这可能是由于随着改性膨润土添加量的增加,其表面的吸附点位和负电荷也增加,有利于金属阳离子的吸附,但是过多的膨润土在溶液中会产生“面团效应”,影响吸附过程的顺利进行,同时导致固液分离效果不佳。因此,确定最佳膨润土添加量为 2.5 g/L。

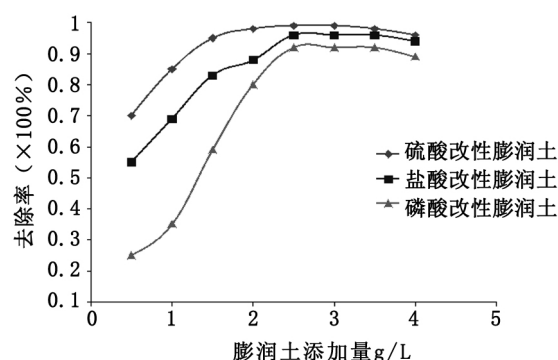


图1 膨润土添加量对铜离子去除率的影响

Fig.1 Effect of modified bentonite dosage on Cu(II) removal

### 2.2 初始离子浓度对铜离子去除率的影响

固定搅拌时间 20 min,改性膨润土添加量 2.5 g/L,在 pH=7,温度为 20℃ 条件下,探讨铜离子初始浓度对铜离子去除率的影响。如图 2 所示,随着铜离子初始浓度的提高,铜离子去除率逐渐下降,但下降幅度较小。铜离子初始浓度从 1 mg/L 提高到 3 mg/L,SB、CB、PB 对铜离子的去除率分别从 94%、92%、89% 下降到 85%、80%、

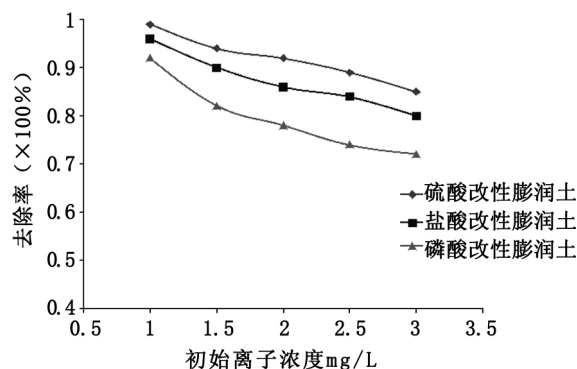


图2 初始离子浓度对铜离子去除率的影响

Fig.2 Effect of initial concentration on Cu(II) removal

74%。在实际应用时,若铜离子的初始浓度较高,可适当增加膨润土初始添加量,或者进行二次吸附,可获得较好的去除效果。

### 2.3 溶液 pH 值对铜离子去除率的影响

在搅拌时间 20 min,改性膨润土添加量 2.5 g/L,铜离子初始浓度 3 mg/L,在 pH = 7,温度为 20℃ 条件下,探讨溶液 pH 值对铜离子去除率的影响。由图 3 可知,溶液 pH 值对铜离子去除率的影响较大。当 pH 值从 2.3 上升到 6.8 时,铜离子去除率随 pH 值的升高而迅速升高。当 pH 值从 6.8 继续上升到 12.3 时,铜离子去除率上升幅度较小,在 pH > 12 时达到最大值。这可能是由于在酸性条件下,溶液中存在大量的 H<sup>+</sup>,会与铜离子发生竞争吸附,随着溶液 pH 的增大,H<sup>+</sup> 逐渐减少,膨润土晶体断面负电荷增加,竞争吸附效应也随之减弱,铜离子的吸附量上升<sup>[9]</sup>。

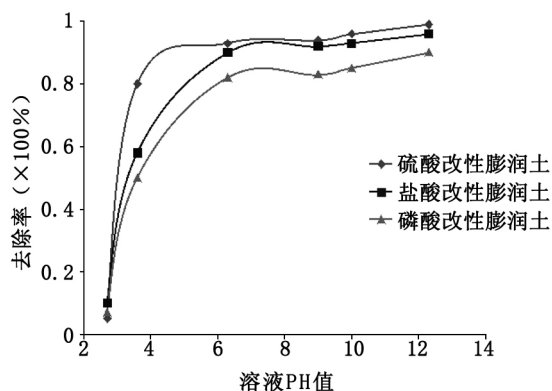


图3 溶液pH值对铜离子去除率的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on Cu(II) removal

### 2.4 反应温度对铜离子去除率的影响

在搅拌时间 20 min,改性膨润土添加量 2.5 g/L,铜离子初始浓度 3 mg/L,pH 值为 12,探讨反应温度对铜离子去除率的影响。从图 4 可以看出,铜离子去除率随温度的升高而升高,但幅度较小。随着温度从 20℃ 上升到 60℃,SB、CB、PB 对铜离子的去除率分别从 94%、93%、89% 上升到 99%、96%、93%。这可能是温度升高使得铜离子的运动加剧,更容易与膨润土颗粒接触而被吸附。另外,温度还会影响酸性改性剂对膨润土的改性效果,适当提高反应温度有利于促进酸改性剂通过离子交换、配位体交换、氢键和范德华力等方式与膨润土相结合,进而提高酸改性膨润土对铜离子的静电吸附和络合<sup>[10]</sup>。鉴于温度对铜离子去除率的影响较小,吸附过程在室温条件下进行

即可。

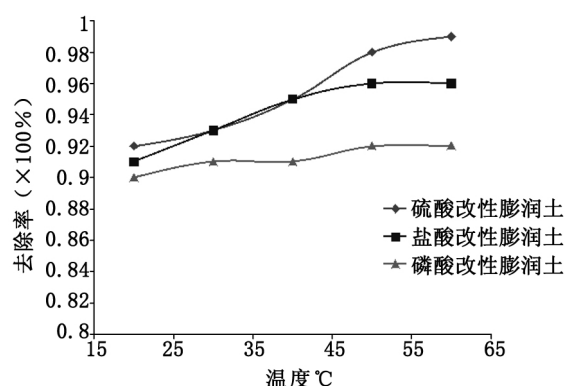


图4 反应温度对铜离子去除率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on Cu(II) removal

### 2.5 搅拌时间对铜离子去除率的影响

在改性膨润土添加量 2.5 g/L,铜离子初始浓度 3 mg/L,pH 值为 12,温度为 20℃ 条件下,探讨搅拌时间对铜离子去除率的影响。如图 5 所示,铜离子去除率随搅拌时间的增加而上升,当搅拌时间达到 15 min 时,三种膨润土(SB、CB、PB)对铜离子的去除率分别达到 99%、96%、92%。继续延长搅拌时间,铜离子去除率基本无变化,达到吸附平衡。因此,将 15 min 确定为最佳反应时间。

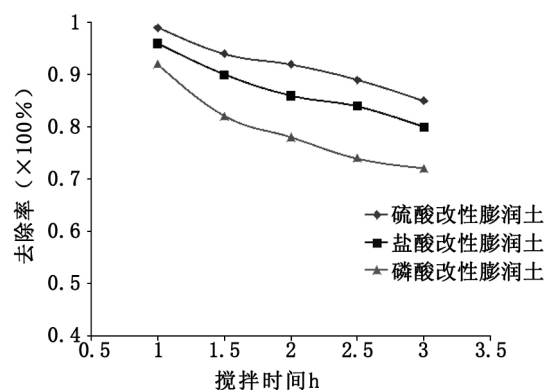


图5 搅拌时间对铜离子去除率的影响

Fig. 5 Effect of time on Cu(II) removal

## 3 结论

1) 硫酸改性膨润土(SB)、盐酸改性膨润土(CB)、磷酸改性膨润土(PB)对铜离子均有较强的吸附作用。

2) 铜离子初始浓度 3 mg/L,酸改性膨润土添加量 2.5 g/L,pH 为 12,温度为 20℃,室温,搅拌时间为 15 min 条件下,三种膨润土(SB、CB、PB)对铜离子的去除率分别达到 99%、96%、92%。

(下转第 61 页)

- Concentrations of valuable elements of the coals from the Pingshuo Mining District, Ningwu Coalfield, northern China[J]. Energy Exploration & Exploitation. 2013, 31(5): 727-744.
- [9] YUZHANG SUN, YANHENG LI, CUNLIANG ZHAO. Concentrations of Lithium in Chinese Coals [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2010, 28(2): 97-104.
- [10] Sun Y Z, Zhao C L, Li Y H, et al. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam No. 6 from the Guan ban wu su Mine, Inner Mongolia, Northern China[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2012, 30(1): 109-130.
- [11] SUN Y Z, ZHAO CL, LI Y H, et al. Further information of the associated Li deposits in the No. 6 Coal Seam at Jungar Coalfield, Inner Mongolia, northern China [J]. ACTA Geologica Sinica 2013, 87(4): 801-812.
- [12] SEREDIN V V, DAI S F, SUN Y Z, et al. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies [J]. Applied Geochemistry, 2013, 31: 1-11.
- [13] MINGYUE LIN, GUANLEI BAI, PIAOPIAO DUAN, et al. Perspective of comprehensive exploitation of the valuable elements of the Chinese coal [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2013, 31(4): 623-627.

(责任编辑 刘存英)

(上接第 57 页)

#### 参考文献:

- [1] 蓝磊, 董张法, 李仲民, 等. 改性膨润土对废水中六价铬的吸附过程研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 352-354.
- [2] 王若男, 龙亚会, 高轲. 高浓度有机废水处理领域温室气体减排计算 [J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2014, 31(1): 51-53.
- [3] 石松林, 刘钦甫, 孙俊民, 等. 准格尔煤田高铝煤层夹矸中稀土元素地球化学特征及意义 [J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2014, 31(1): 61-65.
- [4] 李思敏, 李贝, 刘雪梅. 臭氧投加量对二级出水中污染物去除效果的影响 [J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2013, 30(2): 55-58.
- [5] SHULI DING, JUANJUAN SHEN, BOHUI XU, et al. The factors on removal of Zn(II) cation from aqueous solution by bentonite [J]. Natural Resources, 2011, 2(2): 107-113.
- [6] SHULI DING, YUZHANG SUN, CUINA YANG, et al. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it [J]. Mining Science and Technology, 2009, 19(4): 489-492.
- [7] 丁述理, 彭苏萍, 刘钦甫, 等. 膨润土吸附重金属离子的影响因素初探—以 Zn(II) 为例 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 579-583.
- [8] 丁述理, 孙晨光. 膨润土吸附水中 Cr(VI) 的影响因素研究 [J]. 非金属矿, 2006, 29(3): 45-48.
- [9] MURTHY Z V P, CHAUDHARI L B. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model [J]. Chem. Eng., 2009, 150: 181-187.
- [10] 郑敏, 金晓英, 王清萍, 等. 胡敏酸改性膨润土同时吸附铜离子和 2,4-二氯苯酚 [J]. 化工进展, 2010, 29(9): 1767-1770.

(责任编辑 刘存英)