

罗志刚, 杨卓鸿, 卢其明, 等. 钠基膨润土的制备及对 Cu(II) 的吸附特性研究[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 47-51.

钠基膨润土的制备及对 Cu(II) 的吸附特性研究

罗志刚, 杨卓鸿, 卢其明, 吴佩琪, 钟海娟, 宋健如
(华南农业大学 理学院, 生物材料研究所, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】制备钠基膨润土并探讨其对 Cu(II) 的吸附特性和规律.【方法】以氯化钠作钠化剂, 采用悬浮液法工艺对钙基膨润土进行钠化改型制得钠基膨润土, 然后用钠基膨润土对 Cu(II) 进行吸附研究, 通过吸附等温线的拟合探讨其吸附特性以及酸度、温度对吸附的影响.【结果和结论】改型膨润土对 Cu(II) 的吸附符合 Freundlich 吸附模型, 是一种单分子层的表面吸附, 90 min 可达到吸附平衡, 酸度越低吸附量越大, 但 pH 大于 5 以后, 吸附量就趋于稳定; 而温度越高吸附量越小, 当温度高于 35 ℃ 后, 吸附量就基本不变. 在 25 ℃ 和 pH5 时, 向 50 mL 10.0 mg · L⁻¹ 的铜离子溶液中加入 0.200 g 改型膨润土, 去除率达到 97.85%, 表明该改型膨润土可在铜离子的去除方面发挥重要作用.

关键词:改型膨润土; 吸附; 铜离子; 吸附等温线; Freundlich 模型; 酸度; 温度
中图分类号:TD985 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2014)03-0047-05

Studies on the preparation of sodium bentonite and adsorption characteristics to Cu(II)

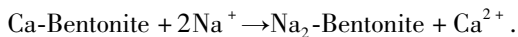
LUO Zhigang, YANG Zhuohong, LU Qiming, WU Peiqi, ZHONG Haijuan, SONG Jianru
(Institute of Biomaterial, College of Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract:【Objective】To preparing sodium bentonite and investigate its adsorption characteristics to Cu (II). 【Method】The calcium bentonite was converted into sodium bentonite with sodium chloride as the conversion agent by suspension method. The adsorption characteristics of modified bentonite to Cu(II) were conducted by fitting the adsorption isotherm as well as the influence of the acidity and temperature. 【Result and conclusion】It was shown that the adsorption of modified bentonite to Cu(II) conformed with the Freundlich pattern, which was a single molecular layer adsorption, with 90 min reaching to equilibrium, the lower acidity, the greater adsorption capacity. However, the adsorption capacity reached stability after pH >5, the higher temperature, the smaller adsorption capacity, with the adsorption capacity remaining unchanged when the temperature was higher than 35 ℃. At the 25 ℃ and pH5, the removal rate reached 97.85% when 0.200 g modified bentonite was added to the 50 mL 10.0 mg/L copper ion solution. Results show that the modified bentonite can play an important role in the removal of copper ion.

Key words: modified bentonite; adsorption; copper ion; adsorption isotherm; Freundlich pattern; acidity; temperature

膨润土 (Bentonite) 也叫斑脱岩或膨土岩, 其主要矿物成分是蒙脱石, 膨润土的性质也主要是由蒙

脱石决定的. 我国的膨润土矿产资源十分丰富, 总储量在 75 亿 t 以上, 仅次于美国, 居世界第 2 位, 大多分布于东部沿海各省, 现在年开采量约 200 万 t. 但我国的天然膨润土绝大部分是钙基膨润土(约占 90%), 直接应用受到很大限制, 因此将钙基膨润土钠化改型是膨润土矿产资源深加工、综合开发利用和提高经济附加值的一项重要工作. 钠基膨润土由于其优越的吸水性、阳离子交换性、膨胀容、胶质价, 并且在水中易分散而被广泛应用, 钠基膨润土还是许多其他膨润土深加工产品的基础原料^[1]. 钙基膨润土的钠化改型是用钠离子将钙离子置换出来, 其反应可表示为:



蒙脱石为 2 层硅氧四面体夹 1 层铝氧八面体构成的 2:1 型层状结构, 具有很大的比表面和孔容, 从而对气体或溶液中的无机化合物、有机化合物有良好的吸附性能, 能有效去除环境中的无机污染物和有机污染物. 近年来膨润土作为一种新型吸附剂原材料, 其开发利用受到重视, 膨润土或改型膨润土对重金属如铅、锌、镉、汞、镍、钴的吸附已有报道^[2-6], 尤其是对铬的吸附研究较多^[7-9], 对有机污染物如苯胺、苯酚、硝基苯、六六六、甲醛等的吸附也有报道^[10-14], 但对铜的吸附研究较少.

氯化钠与钙基膨润土的置换反应不生成沉淀或胶体, 容易过滤, 便于后续处理, 是较理想的钠化剂^[15], 本文首先以氯化钠作钠化剂, 采用悬浮液法工艺制备钠基膨润土, 通过测定阳离子交换量、膨胀容和胶质价探讨矿浆浓度、钠化剂用量、反应温度、反应时间对钠化效果的影响. 然后用该钠基膨润土对 Cu(II) 进行吸附研究, 从吸附等温线和酸度、温度等几个方面探讨钠化改型膨润土对 Cu(II) 的吸附特性和规律. 为含铜废水的处理及被铜污染土壤的修复探索新的途径.

1 材料与方法

1.1 供试材料

钙基膨润土(广东省南海非金属矿产材料有限公司).

1.2 主要仪器与试剂

分析天平(AB204-N 型, 梅特勒-托利多上海公司); 电动搅拌器(JJ-1 型, 金坛市环宇科学仪器厂); 电热恒温水浴箱(HHW-420 型, 金坛市瑞华仪器有限公司); 电热恒温干燥箱(DHG-9078A 型, 绍兴市元茂机电设备有限公司); 高速万能粉碎机(FW80

型, 苏州江东精密仪器有限公司); 气浴恒温振荡器(SHZ-82 型, 常州国华仪器有限公司); 高速台式离心机(TGL-16C 型, 上海安亭科学仪器厂); 分光光度计(722G 型, 上海精密科学仪器有限公司); 200 目筛; 100 mL 具塞量筒.

蒸馏水, 氯化钠、氯化铵、盐酸、硝酸、氢氧化钠、氨水、氧化铜、无水乙醇、甲醛、酚酞、二乙氨基二硫代甲酸钠、乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸三铵、四氯化碳均为分析纯.

1.3 试验方法

1.3.1 钠基膨润土的制备及测定 取粉碎好的钙基膨润土加水配成浆液, 调 pH = 7 ~ 8, 搅拌下加入氯化钠, 调节温度, 继续搅拌至反应完成, 静置, 减压过滤并反复用水洗至没有 Cl^- , 70 °C 烘干, 粉碎, 过 200 目筛, 得白色粉末状钠基膨润土. 取样并用氯化铵-乙醇法测定阳离子交换量, 用具塞量筒法测定膨胀容和胶质价^[16].

1.3.2 改型膨润土对 Cu(II) 的吸附及测试 称取上述制备的钠化改型膨润土于磨口锥形瓶中, 加入质量浓度为 25.0 mg · L⁻¹ 的 Cu²⁺ 标准溶液, 并用 0.001 mol · L⁻¹ 的 NaCl 溶液稀释到 50 mL, 在恒温振荡器上振荡到吸附平衡. 离心分离, 取上清液, 用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法^[17]测定溶液中残留的 Cu²⁺ 质量浓度.

2 结果与分析

2.1 制备钠基膨润土的条件

矿浆浓度、钠化剂用量、反应温度和反应时间对钠化效果均有较大影响, 以阳离子交换量作为主要考察指标, 分析探讨矿浆浓度、钠化剂用量、反应温度和反应时间对钠化效果的影响.

2.1.1 矿浆浓度 矿浆在质量分数 2% ~ 26% 范围内, 先是随着矿浆浓度增大, 产物的阳离子交换量升高, 但当矿浆质量分数增大到 16% 之后, 阳离子交换量反而呈下降趋势, 这是因为矿浆质量分数过高导致搅拌困难, 使矿浆的流动性变差, 影响了钠化剂与膨润土的有效接触而使钠化反应不充分, 而矿浆质量分数过低, 不但钠化效果不理想, 而且还会增加后面过滤的负荷, 增加生产的成本. 因此, 矿浆浓度选择质量分数 16%.

2.1.2 钠化剂用量 钠化剂在质量分数 1% ~ 13% 范围内, 随着钠化剂用量增大, 产物的阳离子交换量升高, 但当钠化剂用量超过质量分数 6% 之后, 阳离子交换量的升高趋于缓慢, 这主要是因为钠化反应

已达到平衡,继续增大钠化剂用量,可能会由于Na⁺的水化作用而形成水化膜,包裹内层颗粒,从而影响内层Ca²⁺的交换,并且继续增大钠化剂用量也增大了生产的成本.因此,钠化剂用量选择质量分数6%.

2.1.3 反应温度 试验了30~90℃范围的反应温度对钠化效果的影响.结果显示,在30~65℃范围内,产物的阳离子交换量均较大,但70℃以后阳离子交换量逐渐降低.这是因为钠化反应既是放热反应又是熵减反应,温度升高对交换平衡是不利的,同时,温度过高,水分蒸发快,易使矿浆呈黏稠状态,减少了矿浆与钠化剂的有效接触,影响钠化效果.因此,反应温度选择65℃.

2.1.4 反应时间 在10~130 min范围内,先是随着反应时间增加,产物的阳离子交换量升高,但当反应时间超过90 min之后,阳离子交换量反而呈下降趋势.这主要是因为90 min时钠化反应已达到平衡,继续增加反应时间,可能会因为水分蒸发过多而破坏交换平衡,使钠化效果降低,同时,反应时间过长也增大了能耗.但反应时间短,钠化不充分.因此,反应时间选择90 min.

膨胀容和胶质价整体上也呈现出上述关系.以矿浆质量分数16%、钠化剂质量分数6%、反应温度65℃、反应时间90 min的条件下,所制备的钠基膨润土阳离子交换量为0.992 mmol·g⁻¹,膨胀容为19.7 mL·g⁻¹,胶质价为5.98 mL·g⁻¹.对比原土阳离子交换量提高了0.329 mmol·g⁻¹,膨胀容提高了12.3 mL·g⁻¹,胶质价提高了3.19 mL·g⁻¹.可见钠化效果是明显的.

2.2 改型膨润土对Cu(Ⅱ)的吸附特性

2.2.1 吸附平衡时间 在一组磨口锥形瓶中各加入0.020 g改型膨润土和4 mL质量浓度为25.0 mg·L⁻¹的Cu²⁺标准溶液,并用0.001 mol·L⁻¹的NaCl溶液稀释到50 mL,分别吸附5、15、30、45、60、90、120、150 min后,测定溶液中残留的Cu²⁺质量浓度,结果如图1所示.

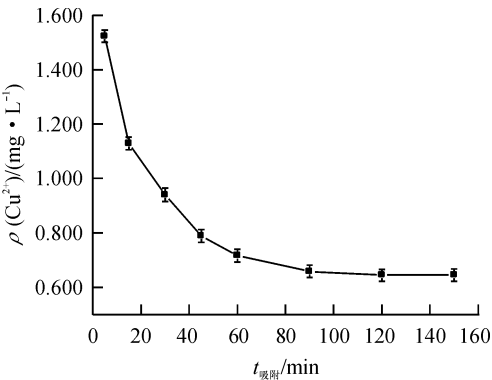


图1 残留的Cu²⁺质量浓度与吸附时间的关系
Fig.1 The relationship between residual copper ion mass concentration and adsorption time

由图1可见,吸附90 min之后,溶液中残留的Cu²⁺质量浓度不再减小,因此可确定达到吸附平衡的时间为90 min.

2.2.2 吸附模型 在一组磨口锥形瓶中各加入0.030 g改型膨润土,然后分别加入2.00、4.00、8.00、12.00、16.00和20.00 mL质量浓度为25.0 mg·L⁻¹的Cu²⁺标准溶液,并用0.001 mol·L⁻¹的NaCl溶液稀释到50 mL,25℃下达到吸附平衡后,测定溶液中残留的Cu²⁺质量浓度,结果见表1.

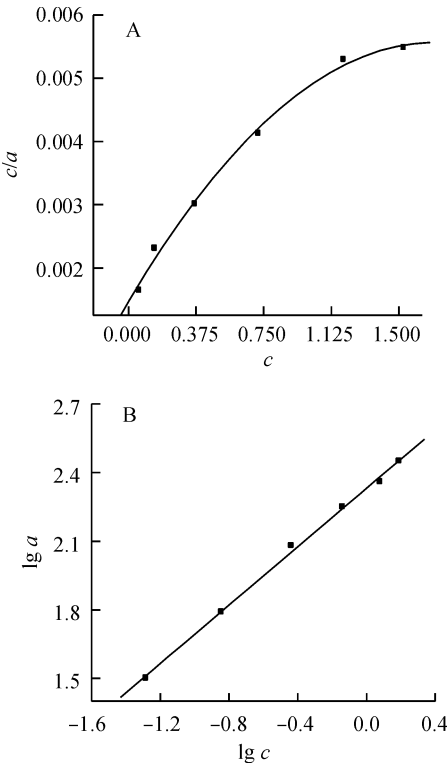
表1 改型膨润土对不同初始质量浓度溶液中Cu²⁺的吸附结果
Tab.1 Adsorption of modified bentonite to copper ion in different initial concentration solutions

$\rho_{\text{初始}}(\text{Cu}^{2+})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{平衡}}(\text{Cu}^{2+})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ (c)	吸附量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ (a)	lg c	lg a	c/a
1.0	0.052±0.006	31.60	-1.284	1.500	0.001 65
2.0	0.143±0.006	61.90	-0.845	1.792	0.002 31
4.0	0.365±0.006	121.17	-0.438	2.083	0.003 01
6.0	0.726±0.005	175.80	-0.139	2.245	0.004 13
8.0	1.201±0.006	226.63	0.080	2.355	0.005 30
10.0	1.546±0.005	281.80	0.189	2.450	0.005 49

根据Langmuir等温式 $\frac{c}{a} = \frac{1}{ka_m} + \frac{c}{a_m}$ 和Freundlich等温式 $\lg a = \lg k + \frac{1}{n}\lg c$ (式中:c表示平衡质量浓度;a表示吸附量;a_m表示饱和吸附量;k和n分别

是特征参数),以 $\frac{c}{a}$ 对c和lg a对lg c作图,得Langmuir吸附等温线和Freundlich吸附等温线(图2).
由图2可见,改型膨润土对Cu²⁺的Langmuir吸附等温线不为直线,而Freundlich吸附等温线为直

线,符合直线方程的描述,因此 Freundlich 方程可用于改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附研究. 根据 Freundlich 吸附理论^[18],改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附是一种单分子层的表面吸附,而且是一种以化学吸附为主的定点吸附,其吸附点直接受晶层负电荷中心所控制,吸附质以单分子层覆盖满了固体吸附剂表面时,吸附便达到饱和. 钠化改型后的膨润土, Na^+ 平衡了蒙脱石硅氧四面体上的负电荷,使蒙脱石结构层间的作用力减弱,从而使层间的阳离子有更大的可交换性,更主要的是在溶剂作用下,这些层状结构可以剥离成更薄的片状结构,使其具有更大的比表面,从而具有更强的吸附性. 其吸附机理主要是离子交换吸附,吸附质离子由于静电引力作用聚集到蒙脱石表面,同时蒙脱石释放出等量的层间可交换性阳离子,完成吸附过程,吸附结合力为离子键.



c : Cu^{2+} 的平衡质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; a : 吸附量, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

图 2 Langmuir 吸附等温线 (A) 和 Freundlich 吸附等温线 (B)
Fig. 2 Langmuir adsorption isotherm (A) and Freundlich adsorption isotherm (B)

2.2.3 酸度对吸附的影响 在一组磨口锥形瓶中各加入 0.200 g 改型膨润土和 20 mL 质量浓度为 $25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 标准溶液并用 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液稀释到 50 mL,调 pH 分别为 3、4、5、6、7、8,吸附平衡后,测定溶液中残留的 Cu^{2+} 质量浓度,结果如图 3 所示.

从图 3 可见,在 pH3 ~ 5 范围内,随着 pH 增大,溶液中残留的 Cu^{2+} 质量浓度急剧降低,当 pH 等于 5

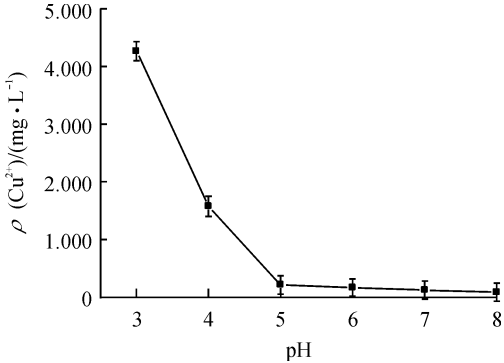


图 3 pH 对改型膨润土吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig. 3 The effect of pH on the adsorption of modified bentonite to Cu^{2+}

时,残留的 Cu^{2+} 质量浓度仅为 $0.215 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达到 97.85%,而 pH 大于 5 以后,残留的 Cu^{2+} 质量浓度降低就变得缓慢并趋于稳定. 这是因为在较强的酸性环境下, H^+ 浓度大并与 Cu^{2+} 形成竞争吸附,从而降低了改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附效果. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数是 2.2×10^{-20} ,根据溶度积规则^[19] 计算可知,当 $\text{pH} = 5$ 时, Cu^{2+} 浓度要达到 $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 才能生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,而试验溶液中 Cu^{2+} 的初始浓度仅为 $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以可推断,在此 pH 条件下, Cu^{2+} 质量浓度的降低是由于改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附,而不是生成沉淀. 但随着 pH 的继续增大,吸附和生成沉淀这 2 种过程将同时产生,当 pH 等于 8 时,溶液中残留的 Cu^{2+} 质量浓度仅为 $0.090 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达到 99.10%. 因此,选择 $\text{pH} = 5$ 为改型膨润土对 Cu^{2+} 吸附的最适宜酸度.

2.2.4 温度对吸附的影响 在溶液 $\text{pH} = 5$ 时,不同温度下改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附试验结果见表 2.

表 2 不同温度下改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附
Tab. 2 The effect of temperature on the adsorption of modified bentonite to Cu^{2+}

$\theta/^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{初始}}(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{平衡}}(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率/%
15	10.0	0.186 ± 0.003	98.14
20	10.0	0.201 ± 0.003	97.99
25	10.0	0.215 ± 0.003	97.85
30	10.0	0.227 ± 0.003	97.73
35	10.0	0.238 ± 0.003	97.62
40	10.0	0.239 ± 0.003	97.61
45	10.0	0.239 ± 0.002	97.61
50	10.0	0.239 ± 0.003	97.61

由表 2 可见,在温度低于 35°C 时, Cu^{2+} 的去除率随温度升高而降低,这说明改型膨润土对 Cu^{2+} 的

吸附是一个放热过程,升高温度对吸附不利而对解吸有利. Freundlich 等温式的另一种表示形式是 $a = kc^{\frac{1}{n}}$,多用于固-液吸附中^[18], n 是表征吸附作用力性质的特征参数,其值一般大于1, k 是与吸附平衡常数成正比的特征参数,其大小可表示吸附进行的程度, k 与吸附剂性质有关,对于一定的吸附质, k 越大,表明吸附进行的程度越大,对吸附质的吸附量越大,也表明吸附剂的吸附性能越好. 温度升高时, k 减小而 n 基本保持不变,所以升高温度不利于吸附的进行,因而去除率随温度升高而降低,此时并没有改变吸附作用力. 但本研究中温度高于35℃后,去除率不再降低并保持稳定,这可能是因为在此较高温度下,改型膨润土对 Cu^{2+} 的吸附从化学吸附转变为物理吸附,而物理吸附作用力主要是范德华力,受温度影响较小.

3 讨论与结论

与 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 和 NaOH 等钠化剂相比, NaCl 与钙基膨润土的置换反应不生成沉淀或胶体,容易过滤,便于后续处理,是较理想的钠化剂. 以 NaCl 作钠化剂,采用悬浮液法工艺,在矿浆质量分数16%、钠化剂质量分数6%、反应温度65℃、反应时间90 min的条件下制得的钠基膨润土,其阳离子交换量达到 $0.992 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、膨胀容达到 $19.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、胶质价达到 $5.98 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,接近一级品标准^[15]. 钠化改型膨润土对溶液中的 Cu^{2+} 有良好的吸附性能,90 min可达到吸附平衡,吸附符合Freundlich模型,是一种单分子层的表面吸附,主要通过离子交换作用进行. 酸度对吸附的影响很大,强酸性条件不利于吸附的进行,酸度越低吸附量越大,但 $\text{pH} > 5$ 以后,吸附量就趋于稳定. 而温度对吸附的影响较小,在15~35℃范围内,温度升高,吸附量减小,但温度高于35℃后,吸附量就基本不变. 在25℃和 $\text{pH} 5$ 的条件下,向50 mL Cu^{2+} 质量浓度为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中加入0.200 g改型膨润土, Cu^{2+} 去除率达到97.85%,而溶液中残留的 Cu^{2+} 质量浓度仅为 $0.215 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于国家规定(GB8978—1996)的一级排放标准($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 因此钠化改型膨润土可用于含铜废水的处理,在防止重金属铜的污染和环境保护中发挥重要作用.

参考文献:

[1] 姜桂兰,张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学

工业出版社,2005:13-75.

- [2] NASEEM R,TAHIR S S. Removal of Pb(Ⅱ) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent[J]. Water Res,2001,35(16):3982-3986.
- [3] 孙鑫淮,刘峙嵘. 钠基膨润土对水相中锌离子的吸附性能研究[J]. 广州化工,2010,38(8):167-169.
- [4] 莫晓余,黄珂,程培夏,等. 两种改性膨润土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附性能的比较[J]. 湘潭大学自然科学学报,2012,34(4):89-94.
- [5] 蒋琳,孙国兴. 膨润土负载壳聚糖吸附汞离子试验研究[J]. 山西建筑,2010,36(20):170-171.
- [6] 郭卫月,栗祥欣. 利用钠活化膨润土去除水溶液中的Ni和Co[J]. 河北化工,2012,35(2):68-71.
- [7] 杨维,王立东,林森,等. 新型改性膨润土制备及其对Cr(Ⅵ)的吸附性能[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2007,23(6):1004-1008.
- [8] SHI Lina,ZHANG Xin,CHEN Zuliang. Removal of chromium(Ⅵ) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Water Res,2011,45(2):886-892.
- [9] 罗平,田英,张辉,等. 酸改性膨润土对废水中铬的吸附性能研究[J]. 非金属矿,2012,35(6):77-79.
- [10] 曹明礼,张明,刘世珍. 有机膨润土制备及其对水溶液中苯胺吸附作用的研究[J]. 非金属矿,2003,26(1):52-53.
- [11] BANAT F A,BASHIR B,ASHEH S,et al. Adsorption of phenol by bentonite[J]. Environ Pollut,2000,107(3):391-398.
- [12] 金伟,任建敏. 有机改性膨润土对硝基苯的吸附研究[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版,2012,29(6):85-87.
- [13] 姚建辉. CTMAB有机膨润土制备及对六六六吸附性能研究[J]. 广州化工,2006,34(2):24-26.
- [14] 刘玲,谢绍尧. 改性膨润土吸附废水溶液中甲醛的性能研究[J]. 工业水处理,2012,32(9):35-37.
- [15] 周佳荣,易发成,侯莉. 钙基膨润土的钠化改型方法研究[J]. 中国矿业,2007,16(3):84-87.
- [16] 栾文楼,李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京:地质出版社,1998:5-14.
- [17] 乔守良,徐雁敏,赵钦勋. 改进DDTC法测定水中铜[J]. 农业环境与发展,1998,15(3):24-25.
- [18] 陈启元,刘士军. 物理化学[M]. 北京:科学出版社,2012:318-328.
- [19] 马志领,李志林. 无机及分析化学[M]. 北京:化学工业出版社,2007:217-221.

【责任编辑 李晓卉】