

水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸、膨润土的相互作用研究

李春玲, 岳钦艳*, 李颖, 高宝玉, 李倩

(山东大学环境科学与工程学院, 山东省水环境污染控制与资源化重点实验室, 济南 250100)

摘要: 研究了 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸以及膨润土与腐殖酸的共存吸附剂的相互作用, 考察了相互作用时间、初始 pH、温度对相互作用的影响. 结果表明, 金属离子的去除率随时间增加而增大, 吸附量随温度升高而增大. 初始 pH 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率影响很大, pH 在中性范围附近 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率可以达到最大. 吸附动力学实验表明, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附符合伪二级吸附速率模型, 并得到 Cu^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上吸附的活化能 E_a 分别为 17.01 和 38.49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上吸附的活化能 E_a 分别为 15.15 和 13.35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明吸附过程以物理吸附为主. Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附符合 Langmuir 等温线模型. 得到的 ΔH^0 、 ΔS^0 和 ΔG^0 表明金属离子在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附是一个吸热、熵增、自发的过程.

关键词: 重金属离子; 腐殖酸; 膨润土; 动力学; 热力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0223-07

Interactions of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Humic Acid, Bentonite in the Water

LI Chun-ling, YUE Qin-yan, LI Ying, GAO Bao-yu, LI Qian

(Shandong Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Interactions of Cu^{2+} , Ni^{2+} on humic acid and the mixture adsorbent of humic acid and bentonite were studied. The effects of contact time, initial pH and temperature were determined. The removal rate of the metal ions increased with increasing contact time. The adsorption capacities increased with increasing temperature. Initial pH had a great impact on the removal rate of metal ions, when initial pH was around 7, the maximum removal rate can be achieved. Characteristics of adsorption kinetics of Cu^{2+} , Ni^{2+} from aqueous solutions on humic acid and mixture adsorbent were studied. The results showed that the adsorption process followed the pseudo second-order equation. The activation energy of Cu^{2+} on humic acid and mixture adsorbent were 17.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and 38.49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the activation energy of Ni^{2+} on humic acid and mixture adsorbent were 15.15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and 13.35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The activation energy indicated that the adsorption process belonged to physics adsorption. The adsorption process followed the Langmuir isotherm. ΔH^0 , ΔS^0 and ΔG^0 calculated showed that the adsorptions of metal ions on humic acid and mixture adsorbent were endothermic, entropy increasing and spontaneous.

Key words: heavy metal ions; humic acid; bentonite; kinetics; thermodynamics

水环境中的重金属离子由于具有不可降解性、生物积累效应以及在较低浓度下就有较大毒性等特点^[1], 已成为人们广泛关注的问题之一. 作为常见金属, 水中的铜、镍浓度过高时, 对植物及水生生物的生长有抑制作用^[2], 如果通过食物链积累, 就可能对生物和人类构成威胁^[3,4]. 重金属离子可被水体悬浮物中的粘土矿物、有机物质等吸附, 故极易从水相转移到固相^[5], 从而使其在水中的浓度降低, 毒性降低, 进而影响到其迁移转化. 粘土矿物是地球表面的重要组成, 粒度细, 表面积大, 可以利用它的可变电荷表面对重金属离子的吸附、解吸、沉淀来控制重金属元素的迁移、富集. 另外, 水体中有机物尤其是腐殖酸的存在对金属离子的迁移转化具有重要的作用. 目前, 尽管重金属离子与粘土颗粒的相互作用已有大量研究, 但对重金属离子与腐殖酸的相互作用及重金属离子、腐殖酸与膨润土三者的相互作用关

注还很少. 本研究选取膨润土作为水中粘土颗粒物的代表, 腐殖酸作为有机物的代表, 探讨了重金属离子在腐殖酸以及腐殖酸与膨润土的共存吸附剂上的吸附行为, 从而为研究天然水中重金属离子、颗粒物、有机质的相互作用提供依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

钠基膨润土产于山东潍坊, 经研磨过 200 目筛, 阳离子交换容量 CEC 为 60 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$, 其主要化学成分见表 1. 腐殖酸(生化试剂, 上海巨枫化学科技有限公司生产), 铜丝(99.99%), 镍粉(99.99%), 硝酸

收稿日期: 2009-03-05; 修订日期: 2009-05-16

基金项目: 山东省自然科学基金项目(Y2007B18)

作者简介: 李春玲(1983-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: libingyue799@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn

表 1 山东潍坊钠基膨润土的化学成分

Table 1 Chemical composition of sodium bentonite obtained from Weifang, Shandong Province

化学成分	SO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	其它	烧失量
所占质量分数/%	69.32	14.27	2.69	1.99	1.85	1.84	1.38	0.63	0.27	5.67

(优级纯), NaOH(分析纯), SHZ-82 型水浴恒温振荡器, PHS-25C 微机型酸度计, TAS-990 型原子吸收分光光度计.

1.2 实验方法

1.2.1 模拟水样的配制

实验所用含 Cu²⁺、Ni²⁺ 的模拟水样是将高纯铜丝、镍粉用一定量优级纯硝酸溶解, 然后加一定体积的蒸馏水配置而成, 该储备液呈酸性便于整个实验过程中保持稳定. 在实际操作中按照需要稀释到不同浓度.

1.2.2 时间对吸附作用的影响

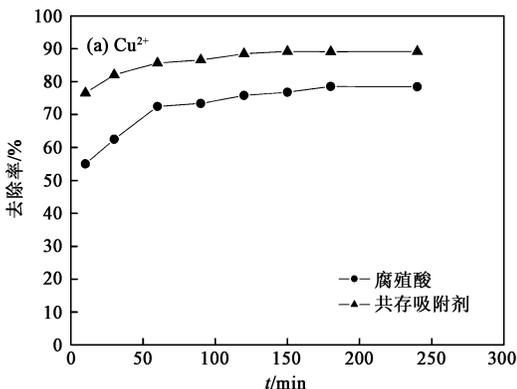
将 0.05 g 腐殖酸或共存吸附剂(0.05 g 腐殖酸与 0.05 g 膨润土混合)加入到 50 mL 初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 的含 Cu²⁺、Ni²⁺ 溶液中, 在室温(25℃)和转速为 200 r·min⁻¹ 的水浴恒温振荡器中振荡不同时间取出, 微孔滤膜过滤后用原子吸收分光光度计测定溶液中金属离子的剩余浓度, 计算 Cu²⁺、Ni²⁺ 的去除率以确定反应达到平衡的时间.

1.2.3 pH 对吸附作用的影响

用硝酸和 NaOH 调解, 使初始反应溶液具有一系列的 pH 值, 其它条件同 1.2.2, 从 Cu²⁺、Ni²⁺ 的去除效果考察 pH 的影响.

1.2.4 温度对吸附作用的影响

在 293、303 和 313K 的不同温度, 初始浓度分别为 Cu²⁺ 30 mg·L⁻¹ 和 Ni²⁺ 10 mg·L⁻¹ 的溶液中进行吸附实验, 各反应液的初始 pH 调解到 5, 其它条件同 1.2.2, 考察温度对吸附量影响.



1.2.5 吸附动力学

条件同 1.2.4, 对吸附量作分析, 并用不同的吸附动力学模型进行拟合, 计算出反应的活化能, 从而探讨其吸附机制.

1.2.6 吸附等温线

系列初始浓度 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 溶液在不同的温度下分别进行吸附实验, 其它条件同 1.2.4, 对吸附量作分析, 并用常见的等温线模型进行拟合, 得到反应的 ΔH^0 、 ΔS^0 和 ΔG^0 , 探讨其吸附机制.

1.2.7 吸附量计算

不同金属离子的吸附量通过式(1)得到:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻金属离子的吸附量, mg·g⁻¹; c_0 为溶液中金属离子的初始浓度, mg·L⁻¹; c_t 为 t 时刻金属离子的剩余浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g.

2 结果与分析

2.1 时间对吸附作用的影响

图 1 表明, 吸附时间对金属离子的去除率有较大的影响, 吸附初期, 随吸附时间的延长, 重金属离子的去除率迅速升高, 重金属离子主要在固体物质的分子表面和孔内表面与其结合, 而在吸附后期, 受扩散控制, 重金属离子主要在固体物质的深孔内界面与其结合, 故去除速率减缓^[9]. 对于 Cu²⁺, 与腐殖酸作用 180 min 达到平衡, 其去除率达到 75%; 与共

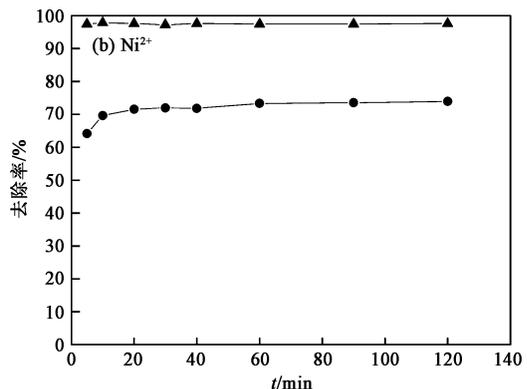


图 1 时间对金属离子去除率的影响

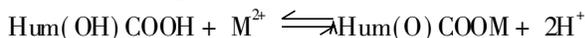
Fig.1 Effects of contact time on the removal rate of metal ions

存吸附剂作用 120 min 后达到平衡, 其去除率达到 85% 左右. 对于 Ni^{2+} , 与腐殖酸作用 60 min 达到平衡, 其去除率达到 70%; 与共存吸附剂作用 10 min 左右即达到平衡, 其去除率达到 95% 左右. 金属离子在共存吸附剂上吸附平衡时间比其在腐殖酸上的平衡时间短. 这是因为膨润土的存在使共存吸附剂的吸附位增加^[7], 从而能够使金属离子更多更快地去除.

2.2 pH 对吸附作用的影响

由图 2 可知, 金属离子的去除率是随 pH 值上升而增大的, 在 $\text{pH} < 4$ 的情况下, 金属离子的去除率都较低, 而 $\text{pH} > 4$ 时, 金属离子的去除率很高, pH 值在 6~8 时金属离子几乎全部被去除. 这是因为溶液中金属的形态随着 pH 的增加是有变化的, 较高的 pH 条件下金属离子易水解生成其氢氧化物而沉降、被物质吸附^[8]. 腐殖酸[简式为 $\text{Hum}(\text{OH})\text{COOH}$] 是一种多元酸, 含有的羧基和羟基等官能团, 与金属离子 (M^{2+}) 络合时, 得到腐殖酸与金属络合物

$[\text{Hum}(\text{O})\text{COOM}]$, 释放出 H^+ ^[9], 反应式如下:



低 pH 下溶液中较多的 H^+ 不利于正反应的进行, 抑制了 H^+ 的释放, 相反高 pH 对于 H^+ 的释放有利, 从而使金属离子的去除率升高. 天然膨润土中有机碳含量很低, 膨润土与重金属离子结合的驱动力源于晶层间的永久性负电荷, 其晶胞结构中铝氧八面体的 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 键是两性的, 在偏酸性环境 ($\text{pH} = 5$ 附近) $-\text{OH}$ 键易电离, 膨润土表面带负电荷, 有利于带正电荷的重金属离子在其表面的富集^[10]. 但酸性过大 ($\text{pH} < 4$) 时, 相互作用会减弱, 原因主要有 2 个: ① 金属离子与 H^+ 对相互作用点位的竞争; ② 高浓度的 H^+ 作用使铝氧八面体中的阳离子开始溶出, 晶体结构发生塌陷, 孔隙率及比表面积减小, 不利于吸附的进行^[11]. 因此, 中性条件适合吸附反应的进行.

2.3 温度对相互作用的影响

图 3 和图 4 分别表示 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 在不同热力

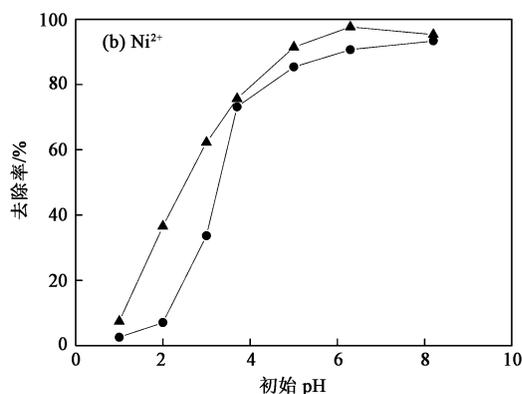
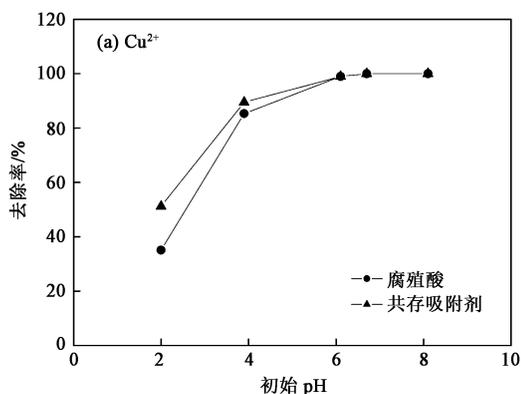


图 2 初始 pH 对金属离子去除率的影响

Fig. 2 Effects of initial pH on the removal rate of metal ions

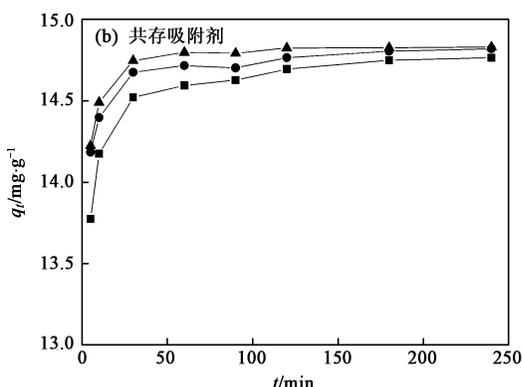
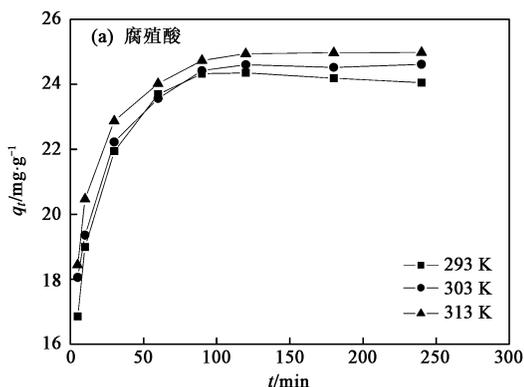
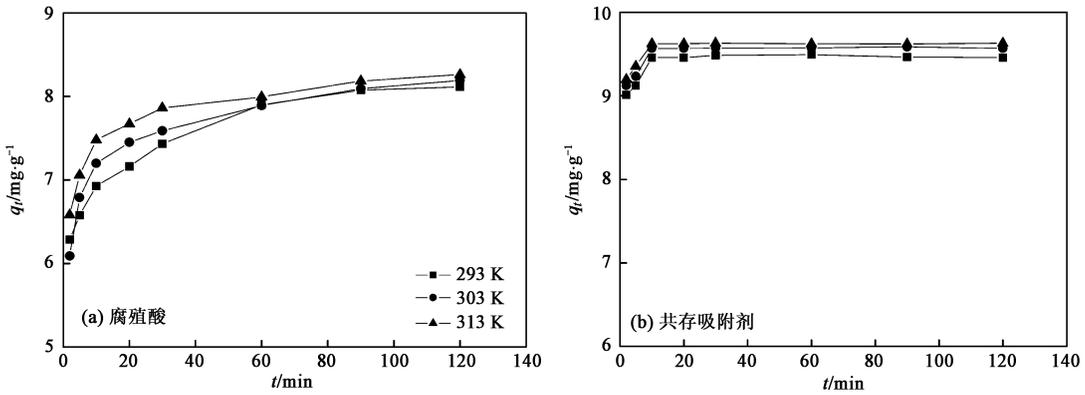


图 3 Cu^{2+} 在 2 种吸附剂上的吸附量受温度的影响

Fig. 3 Effects of temperature on the adsorption capacities of Cu^{2+} on the two adsorbents

图 4 Ni^{2+} 在 2 种吸附剂上的吸附量受温度的影响Fig. 4 Effects of temperature on the adsorption capacities of Ni^{2+} on the two adsorbents

学温度下的吸附量随时间变化曲线,随着温度的升高, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附量随之增加.这说明重金属离子与腐殖酸及共存吸附剂的相互作用是吸热的,结合能力随温度升高而增大,是由于在较高温度时,重金属离子的扩散速度相应提高,离子的活度也相应增大,更多重金属离子得以进入不溶性吸附剂的表面结构中^[6].

2.4 金属离子在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附动力学

吸附过程的动力学主要是研究吸附剂吸附溶质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,从而探讨其吸附机制.本文用 2 种动力学模型对数据进行拟合,以期得到最适合的描述.

(1) 伪一级吸附模型

采用 Lagergren^[12] 方程计算吸附速率:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为伪一级吸附速率常数, min^{-1} . 对式(2)从 $t=0$ 到 $t>0$ ($q=0$ 到 $q>0$) 进行积分,可以得到:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

(2) 伪二级吸附模型

方程表达式^[13]为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

对式(4)从 $t=0$ 到 $t>0$ ($q=0$ 到 $q>0$) 进行积分,写成直线形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

式中, h 为初始吸附速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$.

按照上述 2 种动力学模型,利用最小二乘法对实验数据进行线性拟合,通过直线的斜率和截距计算得到的动力学参数见表 2. 比较表 2 中各个方程拟合的线性相关系数 R^2 可知,伪二级方程对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附行为都有很好的描述 ($R^2 > 0.999$),伪一级方程的拟合程度较差.这是因为,尽管一级动力学模型已经广泛地应用于各种吸附过程,但它却有局限性^[14].一级模型作图前需要知道 q_e 值,但在实际吸附过程中,真正达到平衡需要很长时间,因此不可能准确测得其平衡吸附量,所以,一级模型常常只适合吸附初始阶段的动力学描述,而不能准确地描述吸附的全过程.相比之下,伪二级模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[15],更真实全面地反映了金属离子在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附机制.以 Cu^{2+} 在腐殖酸上的吸附为例,3 个温度下用伪二级模型计算出的 q_e 值分别为 24.39、24.93、25.25 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与实际测量值(分别为 24.36、24.62、24.99 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)非常接近,相对误差不超过 2%.

2.5 吸附活化状态函数

根据 Arrhenius 公式得到:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + c \quad (7)$$

式中, k 为反应速率常数(取伪二级吸附速率常数 k_2); E_a 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数.由线性拟合的斜率可以求得吸附过程的活化能 E_a .计算得到 Cu^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上吸附的 E_a 分别为 17.01 和 38.49 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上吸附的 E_a 分别为 15.15 和 13.35

表 2 吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Parameters of the adsorption kinetic models

金属离子	吸附剂	T/K	伪一级吸附模型			伪二级吸附模型			
			$q_d/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$h/[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}]$	R^2
Cu^{2+}	腐殖酸	293	10.00	0.0321	0.9821	24.39	0.0107	6.35	0.9997
		303	9.15	0.0335	0.9887	24.93	0.0140	8.71	0.9995
		313	7.46	0.0457	0.9831	25.25	0.0167	10.63	0.9998
	共存吸附剂	293	15.79	0.0012	0.9375	14.73	0.1113	24.15	0.9998
		303	15.85	0.0015	0.9887	14.79	0.2107	46.10	0.9994
		313	16.24	0.0017	0.8907	14.84	0.3047	67.11	0.9993
Ni^{2+}	腐殖酸	293	2.09	0.0421	0.9877	8.18	0.0768	5.14	0.9995
		303	1.77	0.0310	0.9444	8.21	0.0856	5.77	0.9995
		313	1.44	0.0326	0.9422	8.28	0.1145	7.86	0.9998
	共存吸附剂	293	1.32	0.4793	0.9798	4.86	2.1275	50.25	0.9998
		303	1.45	0.5121	0.9757	4.90	2.7401	65.79	0.9999
		313	1.46	0.5674	0.9786	4.92	3.0153	72.99	0.9995

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 一般来说, 物理吸附速度较快, 需要的活化能很小, 大约为 $8.368\sim 25.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 而化学吸附所需要的活化能通常大于 $83.72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [16]. 因此, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上吸附均以物理吸附为主, 吸附速率较快, 且受温度的影响比较小.

2.6 吸附等温线

平衡吸附等温线可以研究吸附剂与吸附质之间的相互作用, 确定吸附机理. 将试验数据应用于不同的方程, 如 Langmuir、Freundlich 等温线模型. Langmuir 等温线属于单层覆盖, 吸附位置均一[17]. 根据分子间作用力随距离的增大而减小的假设, 预言了外部表面吸附下吸附的单层覆盖是存在的. Langmuir 等温线模型:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (8)$$

式中, c_e 为溶液中金属离子的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

q_e 为吸附平衡时金属离子吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$. q_m 和 b 的值可由 c_e/q_e 对 c_e 作图得到.

Freundlich 吸附等温线给出了一个包括不同表面、活性位点的指数分布、能量的表达式. 这个等温线可以用来描述不同体系和可逆吸附, 并不受单层吸附限制[18]. Freundlich 等温线模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (9)$$

式中, K_F 、 n 是 Freundlich 常数, 分别表示吸附范围和溶液与浓度之间的非线性程度.

从表 3 中的相关系数可知, 金属离子在 2 种吸附剂上的吸附等温线符合 Langmuir 模型. 另外, 由 Langmuir 模型计算得到的吸附量也和实验得到的数据很接近. 这说明金属离子在 2 种吸附剂上的吸附属于单层吸附, 吸附位置均一.

表 3 等温线拟合参数

Table 3 Parameters of the isotherms

金属离子	吸附剂	T/K	Langmuir			Freundlich		
			$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
Cu^{2+}	腐殖酸	293	56.50	6.531	0.9964	14.82	3.276	0.9414
		303	58.14	5.163	0.9990	16.77	3.434	0.8939
		313	59.52	4.208	0.9980	19.75	3.839	0.9270
	共存吸附剂	293	42.02	5.424	0.9997	13.71	3.761	0.9358
		303	42.55	4.417	0.9989	15.93	4.168	0.9726
		313	43.67	4.262	0.9994	16.09	4.253	0.9555
Ni^{2+}	腐殖酸	293	16.93	0.2675	0.9995	1.416	0.6219	0.9627
		303	18.83	0.2809	0.9870	1.387	0.5637	0.9789
		313	20.20	0.3000	0.9889	1.399	0.5308	0.9720
	共存吸附剂	293	10.48	1.038	0.9996	6.229	6.464	0.9650
		303	10.83	1.228	0.9995	6.589	6.337	0.9610
		313	11.36	1.508	0.9985	6.893	6.258	0.9825

3 热力学研究

本文研究热力学参数自由能改变 ΔG^0 、焓变 ΔH^0 、熵变 ΔS^0 ，了解吸附反应的状态特征。自由能改变 ΔG^0 由公式(10)计算：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (10)$$

式中， R 是理想气体常数[8.314 J·(mol·K)⁻¹]; T 是热力学温度，K; K_D 是分配系数定义为 q_e/c_e [19]。焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 可由下式得到：

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

由表4可知， $\Delta G^0 < 0$ ，说明金属离子在2种吸附剂上的吸附过程是自发进行的，即金属离子容易被吸附剂吸附。吸附焓 $\Delta H^0 > 0$ 说明金属离子在2种吸

附剂上的吸附过程是吸热的。吸附熵 $\Delta S^0 > 0$ ，表明吸附是熵驱动过程。对于液固界面吸附过程，总熵变是溶质的吸附(伴随熵减少即自由度减少)与溶剂的脱附(导致熵增加即自由度增加)两者的总和，它取决于溶质和溶剂与固体表面作用的强弱及它们的分子体积^[20]。因为水的相对分子质量和分子体积与金属离子相比要小，吸附剂在吸附金属离子后，使金属离子的运动比在水溶液中更规则，即金属离子在吸附剂上的运动不如在水溶液中的运动自由，因此，对于这2种吸附剂吸附金属离子是一个熵变减少的过程。但由于在吸附金属离子的同时有大量水分子被解吸下来，对水分子来说其解吸过程由原来在吸附剂上的整齐、紧密排列到解吸后的自由运动，这是个熵增的变化，其熵变是很大的，因此，最终导致吸附

表4 吸附热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters

金属离子	吸附剂	T/K	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
Cu ²⁺	腐殖酸	293			-0.608	0.9672
		303	4.86	14.56	-0.412	
		313			-0.319	
	共存吸附剂	293			-0.420	0.9613
		303	4.54	13.96	-0.228	
		313			-0.140	
Ni ²⁺	腐殖酸	293			-14.88	0.9858
		303	11.08	88.70	-15.84	
		313			-16.66	
	共存吸附剂	293			-13.56	0.9866
		303	4.56	61.81	-14.15	
		313			-17.80	

金属离子全过程的总熵变为正值。

4 Cu²⁺、Ni²⁺ 与腐殖酸、膨润土的相互作用机制

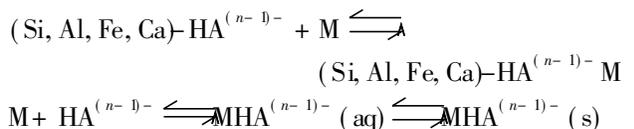
4.1 Cu²⁺、Ni²⁺ 与腐殖酸的相互作用

天然水体中最重要的有机螯合剂(配位体)是腐殖质。腐殖质微粒与重金属离子的相互作用，主要是通过它对金属离子的螯合作用和离子交换作用来实现。腐殖质对重金属离子的2种相互作用的相对大小，与重金属离子的性质有密切关系，实验证明：腐殖酸对Cu²⁺、Ni²⁺以螯合作用为主^[21]。Cu²⁺、Ni²⁺与腐殖酸分子侧链上的多种含氧官能团如羧基、羟基、羰基等发生螯合作用而被去除。

4.2 Cu²⁺、Ni²⁺ 与腐殖酸、膨润土的相互作用

由实验可知，金属离子在共存吸附剂上的去除率明显大于在腐殖酸上的去除率，可知在所研究的浓度

范围内，膨润土的存在对金属离子在腐殖酸上的吸附均有促进作用。事实上，金属离子(M)在溶液中的降低，是膨润土对自由金属离子的吸附、金属与吸附在膨润土上的腐殖酸(HA)的螯合，以及金属与游离腐殖酸的螯合共同作用的结果^[7]。其反应方程为：



不溶态金属络合物的形成促进了更多的重金属离子被吸附，作用机制有2点：①HA易于离解，与重金属络合，其络合物与膨润土有一定的结合能力；②HA能吸附在膨润土的表面^[22]，形成了对金属更强的离子交换中心。因此，重金属离子、腐殖酸与膨润土三者之间形成不溶态复合物，进一步生成更大的颗粒，从而使重金属离子在水相中减少。

5 结论

(1) 在所研究 pH 值范围内, 金属离子在腐殖酸、共存吸附剂上的去除率是随 pH 值的上升而增大的, pH 值在 6~8 时金属离子的去除效率达到最大。随着温度的升高, 重金属离子的吸附量增大, 其结合能力增强。

(2) Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附符合伪二级吸附动力学模型。得到的 E_a 值表明, 其在腐殖酸及共存吸附剂上吸附均以物理吸附为主, 吸附速率较快, 且受温度的影响比较小。

(3) Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附符合 Langmuir 等温线模型。得到 $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$ 、 $\Delta G^0 < 0$, 表明金属离子在腐殖酸及共存吸附剂上的吸附是一个吸热、熵增、自发的过程。

(4) Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸的相互作用以螯合为主。 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与共存吸附剂的相互作用包括膨润土对自由金属离子的吸附、金属与吸附在膨润土上的腐殖酸的螯合, 以及金属与游离腐殖酸的螯合作用。

参考文献:

[1] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
 [2] 张宏涛, 卢玉祺, 孙淑庄, 等. 水质分析大全[M]. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989.
 [3] Volesky B, Weber J, Vieira R. Adsorption of Cd and Cu by different types of sargassum biomass [J]. Process Metal, 1999, 9: 473-482.
 [4] 刚葆琪, 庄志雄. 我国镍毒理学研究进展[J]. 卫生毒理学杂志, 2000, 14(3): 129-135.
 [5] 刘亮, 董德明, 路永正, 等. 自然水体悬浮颗粒物中主要化学组分对铅、铜的吸附作用——实验室模拟吸附特征与水环境中富集特征的比较[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(5): 851-855.
 [6] 马明广, 周敏, 蒋煜峰, 等. 不溶性腐殖酸对重金属离子的吸附及研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(3): 68-71.
 [7] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 109-112.

[8] Zhou L X, Wang W C. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption [J]. J Environ Qua, 2001, 30: 878-883.
 [9] 杨春文. 腐殖质与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的络合作用及其在农业中的应用[J]. 西北民族大学学报(自然科学版), 2003, 24: 67-73.
 [10] 李光林, 魏世强, 青长乐. 镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(1): 74-80.
 [11] 祝春水, 赵宇侠, 魏涛, 等. 柠檬酸对膨润土吸附镍离子的影响研究[J]. 工业安全与环保, 2002, 33(7): 1-4.
 [12] Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling [J]. Biochem Eng J, 2001, 7(1): 79-84.
 [13] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochem, 1999, 34: 451-465.
 [14] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 127-130.
 [15] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. Colloid Inter Sci, 2004, 278: 18-25.
 [16] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1530-1536.
 [17] Hu Q H, Qiao S Z, Haghseresh F, et al. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite [J]. Chem Res, 2006, 45: 733-738.
 [18] Safa Z A, Erdem B. Adsorption of Acid Blue193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite [J]. J Colloid Inter Sci, 2004, 280: 44-54.
 [19] Aravindhan J R, Rao B U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis* [J]. J Hazard Mater, 2007, 142: 68-76.
 [20] 孙伶, 邵红, 王恩德. 镍钛改性膨润土对铬的吸附性能研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 543-546.
 [21] 李克斌, 刘维屏, 邵颖. 重金属离子在腐殖酸上吸附的研究[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(1): 9-11.
 [22] Salman M, El-Eswed B, Khalili F. Adsorption of humic acid on bentonite [J]. Appl Clay Sci, 2007, 38: 51-56.