

温度对高岭石吸附水溶液中铅离子的影响

Effects of Temperature on the Sorption of Pb^{2+} from Aqueous Solution by Natural Kaolinite

王学松/WANG Xue-song^{1,2}, 黄宗行/HUANG Zong-xing¹, 胡海琼/HU Hai-qiong¹, 王静/WANG Jing¹, 孙成/SUN Cheng²

1. 淮海工学院化学工程系, 江苏连云港 222005
2. 南京大学环境学院, 南京 210093

1. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, Jiangsu Province, China
2. School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China

[摘要] 研究了温度的变化对高岭石吸附水溶液中铅离子的影响,结果表明,实验数据更好地符合 Freundlich 吸附等温方程。热力学参数 (ΔG° , ΔH°) 的数值指示了该吸附过程是自发的和吸热的。利用黏附几率进一步考察了高岭石作为吸附剂处理水溶液中铅离子的机理,结果表明,该吸附过程主要为物理吸附所主导。

[关键词] 高岭石; 吸附; 铅离子; 活化能; 黏附几率

[中图分类号] X703, O647.31, TQ424.21

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)12-0027-04

收稿日期: 2006-10-09

基金项目: 江苏省海洋生物重点实验室项目(2005HS008)

作者简介: 王学松,男,南京大学环境科学与工程博士后流动站在站博士后,研究方向为污染控制化学; E-mail: snowpine1969@126.com

- structure, activation mechanism and pharmacology [J]. Curr. Drug Targets. CNS. Neurol. Disord. 2002(1): 297-317.
- [4] BORDI F, UGOLINI A. Involvement of mGluR (5) on acute nociceptive transmission[J]. Brain Res, 2000, 871: 223-233.
 - [5] TZSCHENTKE T M. Glutamatergic mechanisms in different disease states: overview and therapeutical implication -an introduction[J]. Amino Acids, 2002, 23: 147-152.
 - [6] WALKER K, REEVE A, BOWES M, et al. mGlu5 receptors and nociceptive function II: mGlu 5 receptors functionally expressed on peripheral sensory neurones mediate inflammatory hyperalgesia[J]. Neuropharmacology, 2001, 40: 10-19.
 - [7] OMOTE K, KAWAMATA T, KAWAMATA M, et al. Formalin - induced release of excitatory amino acids in the skin of the rat hindpaw [J]. Brain Res, 1998, 787: 161-164.
 - [8] SIMMONS R M, WEBSTER A A, KALRA A B, et al. Group II mGluR receptor agonists are effective in persistent and neuropathic pain models in rats [J]. Pharmacol Biochem Behav. 2002, 73(2): 419-427.
 - [9] MILLS C D, JOHNSON K M, HULSEBOSCH C E. Role of group II and group III metabotropic glutamate receptors in spinal cord injury[J]. J Exp Neurol, 2002, 173(1): 153-167.
 - [10] WEIN A J, HANNO P M. Targets for therapy of the painful bladder[J]. Urology, 2002, 59: 68-73.
 - [11] BON K, CAROL A L, WILSON S G, et al. Characterization of

- cyclophosphamide cystitis, a model of visceral and referred pain in the mouse: species and strain differences [J]. J Urology, 2003, 170: 1008-1012.
- [12] VIDNYANSZKY Z, NAMORI J, NEGYESSY L, et al. Cellular and subcellular localization of the mGlu5 metabotropic glutamate receptor in rat spinal cord[J]. Neuroreport, 1994, 6(1): 209-213.
 - [13] HEINKE B, SANDKUHLER J. Signal transduction pathways of group I metabotropic glutamate receptor -induced long-term depression at sensory spinal synapses [J]. Pain, 2005, 118 (1-2): 145-154.
 - [14] AZKUE J J, LIU X G, ZIMMERMANN M, et al. Induction of long-term potentiation of C fibre-evoked spinal field potentials requires recruitment of group I, but not group II/III metabotropic glutamate receptors[J]. Pain, 2003, 106(3): 373-379.
 - [15] CHEN J, SANDKUHLER J. Induction of homosynaptic long-term depression at spinal synapses of sensory Aδ-fibers requires activation of metabotropic glutamate receptors[J]. Neuroscience, 2000, 98(1): 141-148.
 - [16] BIANCHI R, REZZANI R, BORSANI E, et al. mGlu5 receptor antagonist decreases Fos expression in spinal neurons after noxious visceral stimulation [J]. Brain Res. 2003, 960 (1-2): 263-266.

(责任编辑 李慧政)

Abstract: This report is based on the investigation of the effects of temperature on the removal of Pb²⁺ in aqueous effluent using natural kaolinite in a batch sorption process. The result showed that the experimental data are in good agreement with the Freundlich isotherm. Various thermodynamic parameters, such as ΔG°, ΔH°, ΔS° and Ea have been calculated. The data showed that the sorption process is spontaneous and endothermic in nature. The sticking probability model was further employed to assess the applicability of the natural kaolinite as an alternative adsorbent for Pb²⁺ in aqueous system. The findings of this investigation suggest that physical sorption plays a role in controlling the sorption rate.

Key Words: kaolinite; adsorption; lead ions; activation energy; sticking probability

CLC Numbers: X703, O647.31,TQ424.21

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)12-0027-04

1 引言

铅离子对水生生物和水生生态系统具有显著的毒性,因此,必须加以控制。许多传统的治理技术如化学沉淀、反渗透、离子交换、活性炭吸附以及电解等方法被用来降低废水中的重金属离子的浓度,但是这些方法或是存在着二次污染,或是成本高、对低浓度(10~100 mg/L)的重金属废水处理效果不甚理想等诸多问题。近年来,环境工程界越来越重视廉价高效替代技术的研究及其在实际工程上的应用^[1]。

天然粘土矿物如蒙脱石、高岭石等不仅具有比表面积大、吸附性能良好的特点,而且具有储量丰富、来源广、成本低等特点,因此受到环境工程界的广泛关注^[1]。一些研究者采用酸碱滴定和表面络合理论等方法对高岭石的表面性质进行了研究,并建立了高岭石表面对质子的吸附模式^[2],但对于温度的变化对高岭石去除水溶液中的 Pb²⁺的影响尚无系统的研究。因此,本文主要对高岭石吸附水溶液中 Pb²⁺的热力学特征进行了比较详细的探讨。

2 材料与方法

2.1 样品预处理

将高岭石粉碎成更小的块状物,研磨,过 100 目筛,样品在 105℃烘箱内烘烤 2 h,取出,自然冷却至室温,备用。

2.2 温度对吸附效果的影响

分别从浓度为 20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 的铅储备溶液中量取 50 ml 溶液置于 5 个 250 ml 锥形瓶中,然后向其中分别投加 0.25 g 高岭石。在温度为 20℃的水浴恒温振荡器中振荡 90 min,然后取出过滤,滤液待测。

温度为 30℃、40℃和 50℃时重复上述操作。

2.3 铅离子的测定方法

采用双硫脲比色法(与国标 GB7470-87 等效)测定溶液中铅离子浓度。

2.4 数据处理与吸附理论

2.4.1 Pb²⁺的吸附量计算公式

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \tag{1}$$

式(1)中 q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_i 为溶液的初始浓度(mg/L); C_e 为平衡浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); M 为吸附剂质量(g)。

2.4.2 数据处理模型

利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验数据进行拟合。

Langmuir 吸附等温模型^[3]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{2}$$

式(2)可变换为线性表达式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \tag{3}$$

式中 q_m 为最大吸附量, b 为吸附常数。若吸附过程符合该方程所描述的规律,则以 C_e/q_e 对 C_e 作图可得一直线。

Freundlich 吸附等温方程^[4]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

式(4)可变换成对数线性表达式:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_f \tag{5}$$

式(5)中, K_f 为 Freundlich 吸附系数; $1/n$ 为吸附指数,通常在 0~1 之间。

2.4.3 热力学参数的计算

在该体系中,热力学参数 Gibbs 自由能变(ΔG°)[kJ/mol]、焓变(ΔH°)[kJ/mol]和熵变(ΔS°)[kJ/mol K]利用式(6)和式(7)进行计算^[5]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \tag{6}$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{7}$$

其中, R 为气体常数 (8.314 J/(mol K)), T 为绝对温度(K), K_0 为热力学平衡常数,其数值采用插值的方法获得,即利用不同温度下的 $\ln q_e/C_e$ 与 q_e 作图,当 q_e 趋近于 0 时,其截距为 K_0 ^[6]。

2.4.4 活化能(E_a)和黏附几率(S)的计算

为了考察其吸附机理,分别计算了不同温度下活化能和黏附几率。黏附几率能够在一定程度上指示吸附质和吸附剂之间的作用机理,与吸附质在吸附剂表面的覆盖度(θ)、活化能以及温度有关。其数学表达式为:

$$S = (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{8.1}$$

$$\theta = \left(1 - \frac{C_e}{C_i}\right) \tag{8.2}$$

式中 C_i 和 C_e 分别为给定温度下铅离子的初始浓度和平衡浓度(mg/L)。将式(8.1)两边取对数,变形为式(9):

$$\ln(1 - \theta) = \ln S + \frac{E_a}{RT} \tag{9}$$

表 1 吸附剂和吸附质之间的黏附几率的关系

Tbl. 1 The potential sticking probability relationship between sorbate and sorbent

S 的数值	吸附特征与机理
>1	无吸附
=1	线性吸附,物理吸附与化学吸附共存
=0	主要表现为化学吸附
0~1	主要表现为物理吸附

以 $\ln(1 - \theta)$ 对 $1/T$ 作图,即可获得活化能(E_a)和黏附几率(S)。黏附几率数值的大小可在一定程度上指示吸附机理,其两者之间的关系见表 1^[6]。

3 结果与讨论

3.1 单位吸附量(q_e)与初始浓度(C_i)之间的关系

图 1 显示了不同温度下,单位吸附量与初始浓度之间的关

系。由图 1 可以看出,同一温度条件下,单位吸附量随溶液中铅的初始浓度的增加呈线性增加,这是由于初始浓度越大,铅离子就越能克服相应的传质阻力,导致更多的铅离子被吸附。

在相同浓度条件下,单位吸附量同样也随温度的增加而升高,指示了该吸附过程可能是吸热的。

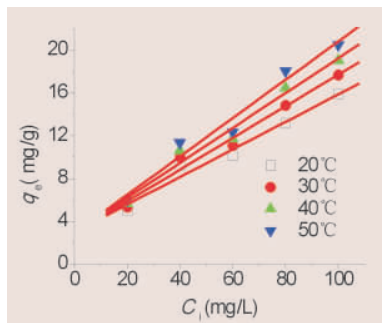


图 1 不同温度下单位吸附量(q_e)与溶液初始浓度(C_i)的关系

Fig. 1 Plots of q_e and initial concentration (C_i) at various temperatures

3.2 吸附等温方程的拟合与评价

3.2.1 Langmuir 等温模型

利用式(3)对 4 个不同温度的实验数据进行了分析,结果见图 2 和表 2。表 2 表明,最大吸附量(q_m)随温度的升高而增大。Langmuir 等温模型中的常数 b 指示了吸附质和吸附剂之间的亲合强度,该数值越大,亲合力越大^[7]。表 2 中 b 值随温度的升高而增大,说明了温度的升高有利于高岭石对水溶液中铅离子的吸附。

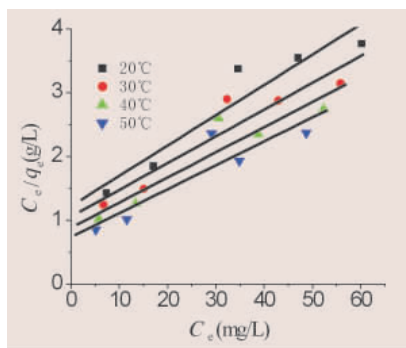


图 2 Langmuir 等温方程的线性拟合

Fig. 2 Linear fitting using Langmuir isotherm at various temperatures

平衡参数(R_L)的大小能够在一定程度上指示吸附过程是否是有利的^[8-9],其计算公式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (10)$$

式中 R_L 为平衡参数; b 为 Langmuir 等温式中的常数(数值见表 2), C_i 为初始浓度。

从图 3 可以看出,在 4 种不同温度下,平衡参数 R_L 的数值都处于 0~1 之间,表明了高岭石吸附 Pb^{2+} 的性能比较好^[8-9]。

3.2.2 Freundlich 吸附等温模型

利用 Freundlich 等温模型对实验数据进行了非线性拟合,结果见图 4 和表 3。表 2 和表 3 中的决定系数 R^2 的比较结果表明,高岭石对溶液中铅离子的吸附较好地遵循了 Freundlich 方程。Freundlich 等温方程中的 K_F 数值在一定程度上反映了吸附量的大小。

表 2 Langmuir 等温式拟合的相关参数数值

Tbl. 2 Values of parameters of Langmuir isotherm at various temperatures

温度(°C)	决定系数(R^2)	b (L/mg)	q_m (mg/g)
20	0.907 8	0.038 912	21.0
30	0.889 6	0.039 691	23.8
40	0.867 5	0.044 625	25.4
50	0.830 3	0.050 963	26.6

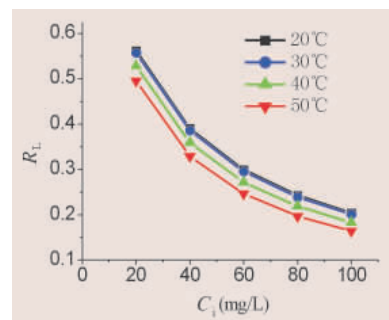


图 3 平衡参数(R_L)与初始浓度(C_i)的关系

Fig. 3 Relationships between R_L and C_i at various temperatures

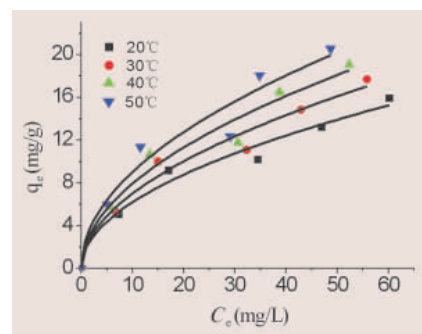


图 4 高岭石吸附 Pb^{2+} 的 Freundlich 拟合

Fig. 4 Non-linear fitting of experimental data using Freundlich isotherm at various temperatures

表 3 Freundlich 等温式参数数值

Tbl. 3 Values of correlation coefficients and corresponding parameters in Freundlich isotherm at various temperatures

温度(°C)	决定系数(R^2)	K_F	n
20	0.978 32	1.931 89	1.982 907
30	0.973 51	2.112 99	1.927 599
40	0.967 01	2.423 98	1.947 533
50	0.950 77	2.828 26	1.991 437

表 3 显示,吸附也是随着温度的升高而增大,这与 Langmuir 等温模型对数据拟合的结果是一致的。另外,参数 n 数值在不同温度下均大于 1,表明高岭石对溶液中铅离子的吸附是有利的^[10]。

3.3 吸附过程中的热力学特征

根据式(6)和式(7)(见图 5)分别计算了吸附过程中的 Gibbs 自由能以及焓变和熵变的数值,其结果见表 4。由表 4 可以看出,在不同温度下, ΔG^0 的数值小于 0,表明高岭石吸附水溶液中铅离

