

# 水溶液体系中高岭石吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的研究

董 伟<sup>1</sup>, 黄江波<sup>2</sup>

(1. 湖北水利水电职业技术学院, 湖北 武汉 430070; 2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要** :研究了溶液浓度、pH 值、交换吸附时间、磁感应强度和磁场处理时间对高岭石吸附重金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的影响作用。实验结果及分析表明,影响高岭石对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的因素有:①在一定条件下,增加吸附作用时间,吸附量随之缓慢递增,最佳吸附时间是 40~50 min;②改变溶液中初始浓度,其吸附交换等温线呈 S 形,属于二级吸附;③溶液的 pH 值在 2~5 之间增加时,吸附量也随之直线增加。指出磁场作用对低浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量有着显著的影响,主要因素有磁场强度、磁化时间和磁化对象。

**关键词** :高岭石;重金属离子;磁感应强度;吸附量

中图分类号 :X75 文献标识码 :B 文章编号 :1004-693X(2006)02-0068-03

## Studying on $\text{Cu}^{2+}$ sorption of kaolinite in aqueous solution system

DONG Wei<sup>1</sup>, HUANG Jiang-bo<sup>2</sup>

(1. Hubei Water Resources Technical College, Wuhan 430070, China; 2. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract** :The influence of solution concentration, pH value, adsorption time, and intensity of magnetic induction on the  $\text{Cu}^{2+}$  sorption capability of kaolinite were studied. The result indicates that the important influencing factors are as follows: adsorption quantity increases with the adsorption time under certain conditions, and the favorable time is 40~50 min; the adsorption isothermal is of S-type when the initial concentration of solution changes, which shows a second-order adsorption; adsorption quantity increases with pH linearly if pH is in a range of 2~5. It is presented that the influence of magnetic field on the adsorption quantity of  $\text{Cu}^{2+}$  is remarkable, and the influencing factors include magnetic field strength, magnetization time and objects.

**Key words** :kaolinite; heavy metal ion; magnetic induction; adsorption quantity

近年来,人们利用黏土如海泡石、硅藻土、膨润土、沸石等来处理重金属废水或印染废水,为重金属废水的处理提供了一类新的方法。黏土矿物不仅具有较大的比表面积,还拥有大量的表面活性官能团,能强烈吸附水体中的微量重金属污染物。研究黏土矿物材料对重金属元素铜交换吸附作用,不仅可以了解在天然水体系中黏土矿物对铜的调节作用,而且可以使用黏土矿物材料处理重金属污染水体。

高岭石是自然界最常见的一种黏土矿物,它理想的化学式是  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ,也可以写成  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,其理论化学成分是  $\text{SiO}_2$  为 46.54%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 39.5%,  $\text{H}_2\text{O}$  为 13.96%。

许多学者对铜在高岭土表面的吸附模式进行了大量的研究,采用的方法主要是吸附等温线、配分方程和表面络合模式。但是目前关于磁处理对高岭石吸附  $\text{Cu}^{2+}$  影响的研究很少。

### 1 实验方法

#### 1.1 实验材料及分析方法

##### 1.1.1 实验材料

高岭石(粒径  $\leq 2 \mu\text{m}$ )、氯化铜溶液、硫代硫酸钠溶液。

##### 1.1.2 碘量法

$\text{Cu}^{2+}$  测定采用碘量法。碘量法是利用  $\text{I}_2$  的氧

化性和 I<sup>-</sup> 的还原性来进行滴定的方法。在微酸性溶液中,二价铜氧化碘离子,生成碘化亚铜沉淀,并定量析出游离碘。以淀粉作为指示剂,用硫代硫酸钠溶液滴定所析出的碘。



碘量法分析步骤:吸取 10.00 mL 试样于烧杯中,加水 20~30 mL,加 2 mL 50% 碘化钾,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色。加入 0.5% 淀粉溶液 3 mL,继续滴定至蓝色消失即为终点。

Cu<sup>2+</sup> 的浓度计算式如下:

$$c_{\text{Cu}} = VC/C_0 \quad (3)$$

式中:c(Cu)为试样 Cu<sup>2+</sup> 的浓度, mol/L;V 为滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液, mL;C 为硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;C<sub>0</sub> 为吸取试样溶液, mL。

### 1.1.3 磁处理

磁处理是采用的自制的永磁磁化装置进行的。此装置的原理是通过改变两个永久磁铁的距离,利用 SC-CLC1 磁场强度测量仪来调节实验所需要的磁感应强度。

## 1.2 实验方法

高岭石吸附铜(II)的实验方法是称取 2.0 g 高岭石样品若干分于塑料瓶中,加入 Cu<sup>2+</sup> 溶液,振荡,在不同磁感应强度下、不同 Cu<sup>2+</sup> 溶液浓度、不同 pH 值、不同的交换吸附时间条件下进行不同的实验。吸取约 30 mL 溶液在离心分离机上将高岭石与吸附残液分离后,取出上清液 10 mL,测定 pH 值滤液中 Cu<sup>2+</sup> 的残留量,计算被高岭石吸附的吸附量。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 吸附作用时间对高岭石吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响

在吸附温度 25℃,高岭石 2 g,c(Cu)=0.00398 mol/L,吸附溶液 50 mL 的实验条件下,吸附作用时间与吸附量的关系见图 1。

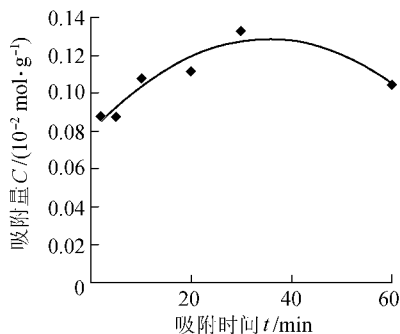


图 1 吸附时间对 Cu<sup>2+</sup> 吸附的影响

回归模拟方程为

$$C = 0.05 \times 10^{-4} t^2 + 0.0028t + 0.0795 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.905 \quad (5)$$

式中:C 为吸附量;t 为吸附时间;R<sup>2</sup> 为拟合率。

黏土矿物的吸附作用包括选择性吸附和非选择性吸附。非选择性吸附也称交换吸附,属于静电作用,受黏土矿物所带的永久电荷量控制。而选择性吸附也称专性吸附,属于化学吸附,受可变电荷表面的电量控制。

高岭石晶体的永久电荷量很少<sup>[1]</sup>,晶体之间主要依靠氢键连接,因此它的交换吸附量也有限,此时它的专性吸附作用相对显得比较重要。由于 Cu<sup>2+</sup> 的水化能较小,因此它容易与高岭石表面进行配位反应,以化学吸附的方式被吸附在高岭石的表面。同时,由于高岭石属于 1:1 型层状硅酸盐矿物,因此不等价离子间的类质置换不管发生在 Si—O 四面体片还是 Al—O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> 片中,金属阳离子都会被直接吸附在电荷的表面上。

由图 1 可以看出:在前 40 min,高岭石对溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量随着时间的延长而增加,而增长幅度逐渐减少,即随吸附时间的增加 dC/dt 在逐渐减小;在后面的时间里,其吸附量反而减少。因此,最佳吸附时间是 40~50 min。

### 2.2 溶液浓度对高岭石吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响

在吸附温度 25℃,高岭石 2 g,吸附溶液 50 mL,吸附时间 1h 的实验条件下,溶液浓度与吸附量的关系见图 2。

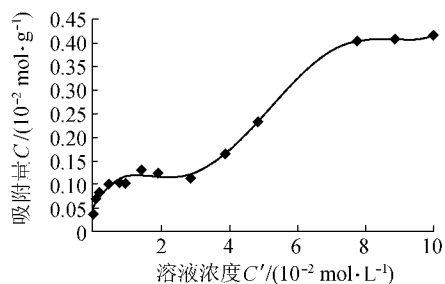


图 2 溶液浓度对 Cu<sup>2+</sup> 吸附的影响

回归模拟方程为

$$C = 0.06 \times 10^{-5} C'^6 + 0.0003 C'^5 - 0.0048 C'^4 + 0.0369 C'^3 - 0.118 C'^2 + 0.158 C' + 0.046 \quad (6)$$

$$R^2 = 0.9956 \quad (7)$$

式中:C 为吸附量;C' 为溶液浓度;R<sup>2</sup> 为拟合率。

由图 2 可以看出,在 pH 值和温度恒定的条件下,此曲线出现两个平台和拐点。在实验过程中也发现<sup>[2]</sup>随着交换吸附反应的进行,平衡液的 pH 值略有下降,在浓度较高时下降明显,这说明高岭石在实验范围内出现了沉积式吸附。

在黏土矿物和水合氧化物的表面上,羟基的分

布不均匀,羟基的键合主要有单键合、双键合和三键合形式,在高岭石表面的羟基与重金属离子交换反应时,不同类型的羟基其交换能力也不同,属于多级交换反应。

高岭石与  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应属于二级反应,  $\text{Cu}^{2+}$  先与高岭石表面的单键合羟基进行交换反应,当  $\text{Cu}^{2+}$  达到第一级交换基本饱和时,不但进行单键合交换反应,而且同时进行第二级交换反应,即双键合羟基交换。当吸附交换达到饱和时,高岭石的表面完全被重金属离子包围,溶液中多余的金属离子在高岭石表面沉积,致使表观吸附量增加。

### 2.3 pH 值对高岭石吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

在吸附温度  $25^\circ\text{C}$ ,高岭石  $2\text{g}$ ,  $c(\text{Cu}) = 0.002973\text{mol/L}$ ,吸附溶液  $50\text{mL}$ ,吸附时间  $1\text{h}$  的实验条件下,溶液 pH 值与吸附量的关系见图 3。

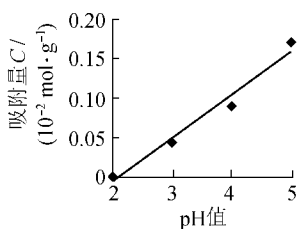


图 3 pH 值对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响

回归模拟方程为

$$C = 0.0551x - 0.1164 \quad (8)$$

$$R^2 = 0.9756 \quad (9)$$

式中:  $C$  为吸附量;  $x$  为 pH 值;  $R^2$  为拟合率。

由图 3 可以看出,随溶液 pH 值的增加,高岭石对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也随之增加,因为 pH 值的变化可以改变溶液中的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的相对浓度。已有研究表明<sup>[3]</sup>,在高岭石-水系统中,高岭石颗粒带有电荷而且电荷性质受溶液的 pH 值控制。在一定范围内,随着溶液 pH 值的升高,高岭石颗粒所带的负电荷也越多,高岭石对阳离子的吸附作用越强,吸附量越大。

### 2.4 磁感应强度对高岭石吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

在吸附温度  $25^\circ\text{C}$ ,高岭石  $2\text{g}$ ,  $c(\text{Cu}) = 0.002973\text{mol/L}$ ,吸附溶液  $50\text{mL}$ ,吸附时间  $1\text{h}$  的实验条件下,磁感应强度与吸附量的关系见图 4。

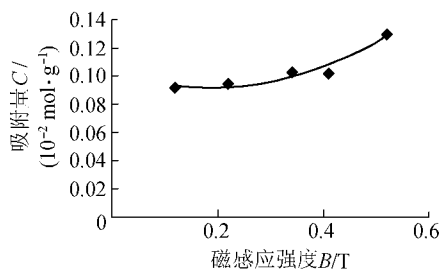


图 4 磁感应强度对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响

回归模拟方程为

$$C = 0.3302B^2 - 0.1241B + 0.1032 \quad (10)$$

$$R^2 = 0.9549 \quad (11)$$

式中:  $C$  为吸附量;  $B$  为磁感应强度;  $R^2$  为拟合率。

由图 4 可以看出,随着磁感应强度的增加,高岭石对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也随之增加,并不断加快,即随着磁感应强度的增加  $dC/dB$  在逐渐变大。

这是因为磁场处理高岭石后,其表面可变负电荷增加,正电荷下降<sup>[4]</sup>。而胶体双电层动电电位  $\zeta^-$  的降低,其羟基释放量增加,而水合基则减少。可见,磁处理增强了水合基的脱质子作用,即  $-\text{H}_2$  经磁化后变成  $-\text{OH} + \text{H}^+$ 。

又因为高岭石被磁化后,其比表面积明显下降,这可能与其表面可变电荷的磁效应有关(即磁化引起可变电荷发生变化,从而导致双层电位  $\zeta^-$  电位变化),这些都有利于高岭石对重金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的吸收。

### 2.5 磁处理时间对高岭石吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

在吸附温度  $25^\circ\text{C}$ ,高岭石  $2\text{g}$ ,  $c(\text{Cu}) = 0.003930\text{mol/L}$ ,吸附溶液  $50\text{mL}$ ,吸附时间  $1\text{h}$  的实验条件下,磁处理时间与吸附量的关系见图 5。

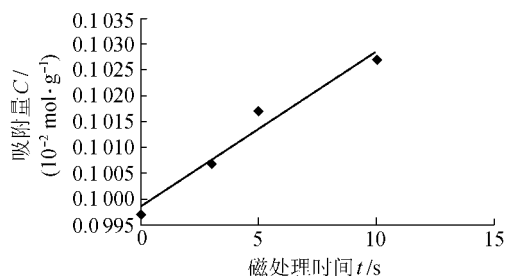


图 5 磁处理时间对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响

回归模拟方程为

$$C = 0.0003t + 0.0998 \quad (12)$$

$$R^2 = 0.966 \quad (13)$$

式中:  $C$  为吸附量;  $t$  为磁处理时间;  $R^2$  为拟合率。

由图 5 和式(12)可以看出,磁处理高岭石与  $\text{Cu}^{2+}$  混合溶液的时间越长,高岭石对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也随之直线增加。这表明,磁场对高岭石吸附铜产生显著影响,磁场对高岭石- $\text{Cu}^{2+}$  水溶液体系的影响因素可归纳为以下几方面<sup>[4]</sup>:①磁场处理水溶液后,使得水中的部分氢键断裂,引起水的内部结构改变,产生其理化特性的一系列变化,磁场处理水溶液,使得水中含氧量增加,引起超氧阴离子自由基增加,磁场还可降低水溶液的表面张力,增加离子迁移速度。②磁场影响  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中的缔合度,降低了  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中的迁移速度,从而增加吸附速度。③磁场可以改变高岭石的表面特性,提高  $\zeta^-$  电位,有利于对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。(下转第 83 页)

府保证最低销售水量。另外一个中标工程由麦考罗特公司监督。水委会是4个工程的评估委员会和专家委员会。所有工程完工后,将成为世界上最大的海水淡化工程。

这些工程都将使用海水反渗透工艺,能源自供。与苦咸水淡化工程要求一样,水委会明确指海水淡化水质也必须优于饮用水标准。这种优质水与天然水混合后,具有软化水的作用,能降低水中氯、钠、硼浓度。这样,不仅居民、工农业用户的饮用水水质被改善,而且用于农业灌溉的处理水也同时被改善。

淡化水成本大约在0.5~0.6美元/m<sup>3</sup>,比世界上其他海水淡化厂的成本要低。

### 6 现状与对策

以色列正处于水经济危机边缘。不仅水的需求

和消耗在不断上升,自然资源开发殆尽,而且由于过度开采和人类频繁活动,源水水质还在继续恶化。

面对如此形势,以色列政府制定了总体行动纲领:①保护现有水资源;②主要通过海水淡化和源水净化增加饮用水量;③大力发展污水的收集和净化处理技术,使再生污水代替饮用水成为农业灌溉用水的主要来源;④利用提升水价、改善管理、立法等强制手段,加大各部门的节水力度;⑤致力于农业技术的开发和利用,使低质水,如回收的污水、苦咸水等能用于农业灌溉。

### 参考文献:

[1] Ministry of National Infrastructures the Water Commission. Israel's Water Economy[EB/OL]. <http://www.mfa.gov.il/mfa/go.asp?MFAHombboo>.

(收稿日期 2005-04-18 编辑 高渭文)

(上接第70页)因此,在有磁场的条件下,可以增大高岭石对Cu<sup>2+</sup>吸附的吸附量,特别是对低浓度的Cu<sup>2+</sup>,其效果更加明显。

### 2.6 磁处理对象对高岭石吸附Cu<sup>2+</sup>的影响

在吸附温度25℃,高岭石2g, c(Cu) = 0.009608 mol/L,吸附溶液50 mL,磁处理时间5 min,吸附时间1 h的实验条件下,对Cu<sup>2+</sup>溶液、高岭石、Cu<sup>2+</sup>溶液和高岭石分别进行磁处理后再混合吸附。溶液的浓度与吸附量的关系见图6。

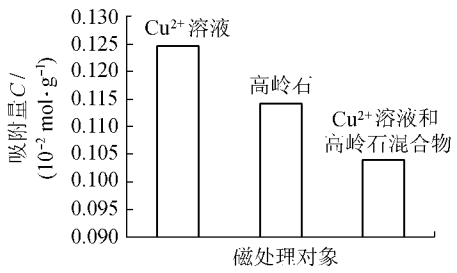


图6 磁处理对象对Cu<sup>2+</sup>吸附的影响

由图6可以看出,对于不同的磁化对象,混合后,其吸附量也会不同,磁化的Cu<sup>2+</sup>溶液与没有磁化的高岭石交换吸附,其吸附量最大,没有磁化的Cu<sup>2+</sup>溶液与磁化的高岭石交换吸附,其吸附量次之,但是两者都磁化的,其吸附量反而很小。这说明虽然磁处理会增强高岭石对Cu<sup>2+</sup>的吸附量,但是将磁化的高岭石与磁化的Cu<sup>2+</sup>溶液进行混合,却起到了抑制作用,使得吸附量大大减少。

### 3 结论

a. 高岭石类粘土矿物吸附重金属离子(特别是

低浓度的)的主要原因是围绕硅氧-铝氧单位边缘的破键产生了多余的负电荷,以及外露羟基(-OH)的作用。影响高岭石对Cu<sup>2+</sup>吸附的因素有:①在一定条件下,增加吸附作用时间,吸附量随之缓慢递增,但吸附时间过长吸附量则反而变小,最佳吸附时间是40~50 min;②改变溶液中初始浓度,其吸附交换等温线成S型,属于二级吸附;③溶液的pH值在2~5之间增加时,吸附量亦随之直线增加。

b. 磁场作用对Cu<sup>2+</sup>(特别是低浓度的)的吸附量有着显著影响,影响的主要因素有:磁感应强度、磁化时间和磁化对象。①增加磁感应强度,吸附量随之递增,且增长速度随之变快;②增加磁化时间,吸附量随之平稳递增;③对于不同磁处理对象,磁化溶液后的吸附效果最好,磁化高岭石效果次之,固液都磁化效果则最差。

### 参考文献:

[1] 何宏平,郭九皋,谢先德,等.蒙脱石等矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J].矿物学报,1996,19(2):231-234.  
[2] 韩恩山,朱令之,王桂香.超微细粘土矿物及其与金属离子相互作用研究[J].河北工业大学学报,2000,29(1):102-105.  
[3] 李永绣,况小东,何小彬,等.天然高岭石类粘土矿物对Se<sup>3+</sup>、Th<sup>4+</sup>的吸附[J].稀土,1996,17(6):19-22.  
[4] 庄杰,刘孝义.磁处理对粘土矿物比表面积的影响[J].沈阳农业大学学报,1996,27(2):148-153.

(收稿日期 2004-11-27 编辑 高渭文)