

离子强度对膨润土/木质素磺酸钠接枝丙烯酰胺-马来酸酐复合吸附树脂吸附 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的影响

姚庆鑫 谢建军* 刘军霞 唐丽萍 刘元

(中南林业科技大学材料科学与工程学院 长沙 410004)

摘 要 为揭示外加电解质离子强度对重金属离子吸附的影响规律与内在机制,制备了膨润土/木质素磺酸钠接枝丙烯酰胺-马来酸酐复合吸附树脂(BLPAMA),研究了外加电解质离子强度对 BLPAMA 吸附单一和二元 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的影响规律,以及有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 时 BLPAMA 对二元 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的吸附等温线、吸附热力学及吸附动力学。结果表明,在单一 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液中,随离子强度增加, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附量降低;在二元 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 溶液中,随离子强度增加, Pb^{2+} 吸附量降低而 Cu^{2+} 吸附量提高。

关键词 木质素;吸附;离子强度;外加电解质;重金属离子

中图分类号:O647.3;TB34;TQ028.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)08-0940-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.08.140436

近年来,随着工农业的迅速发展,水体中重金属离子污染日益严重。重金属离子的危害很大,它们不能被生物降解,但可以在水体中迁移、富集、放大,最终对生态环境及人类生命健康造成危害。目前,吸附法由于具有操作简便、处理效率高、运行成本较低等特点而被广泛用于治理水体重金属离子污染^[1]。值得注意的是,被污染水体是一个相当复杂的体系,除重金属离子外,还可能含有各种共存电解质,这些共存电解质将增加溶液的离子强度,且可能与重金属离子相互竞争而占据吸附树脂的活性位点,降低吸附树脂对有毒重金属离子的去除效率。目前,关于外加电解质离子强度对重金属离子吸附影响的报道,大多是直观测量离子强度对重金属离子吸附量的影响^[2-4],很少见到系统深入的研究外加电解质离子强度对吸附影响机制的报道^[5]。文献[5]从不同离子强度条件下吸附剂吸附金属离子的红外光谱差异说明了离子强度的内在影响机理。

本文制备了膨润土/木质素磺酸钠接枝丙烯酰胺-马来酸酐复合吸附树脂(BLPAMA),研究了在单一和二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,外加电解质离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响规律,以及在有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 的二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,外加电解质离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附等温线、吸附热力学及吸附动力学的影响,重点阐释了离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响规律及内在机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

膨润土/木质素磺酸钠接枝丙烯酰胺-马来酸酐复合吸附树脂(BLPAMA),制备方法参考文献[6]。BLPAMA 的表面等电点 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.9$; BLPAMA 在 25 °C 蒸馏水中的溶胀率为 112.1 g/g。硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸钠(NaNO_3):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 吸附实验

配制 100 mmol/L 的单一、二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作为储备液(其中,二元溶液中

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度各为 100 mmol/L, 所需的吸附溶液由储备液稀释得到。称取 0.1 g 吸附树脂 BLPAMA, 将其浸入 100 mL 一定浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 稍搅拌后在一定温度下静置吸附 24 h (动力学除外), 过滤。用原子吸收分光光度计测量吸附前及吸附平衡时金属离子的浓度, 按式(1)计算金属离子的平衡吸附量。所有实验重复进行 3 次, 取平均值, 偏差不超过 5%。

$$q_e = \frac{\rho_0 V_0 - \rho_e V_e}{m}$$

(1)

式中, q_e 为吸附树脂的平衡吸附量 (mg/g); ρ_0 、 ρ_e 分别为吸附前和吸附平衡时溶液中金属离子的质量浓度 (mg/L); V_0 、 V_e 分别为吸附前和吸附平衡时溶液体积 (L); m 为吸附树脂质量 (g)。

外加电解质离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响分别在含有 0.01 ~ 0.5 mol/L NaNO_3 的单一和二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中进行, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度分别为 2.0 mmol/L, 溶液 pH 值为 5.5, 温度为 25 °C, 吸附时间为 24 h。吸附等温线和吸附动力学研究分别在有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 的二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中进行, 溶液 pH 值为 5.5, 温度分别为 15、25、35、45 °C。其中, 吸附等温线研究中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度范围为 1.00 ~ 2.75 mmol/L, 吸附时间为 24 h; 吸附动力学研究中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度恒定为 2.0 mmol/L, 吸附时间范围为 5 min ~ 24 h。

2 结果与讨论

2.1 离子强度对 BLPAMA 吸附 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的影响

外加电解质离子强度对 BLPAMA 吸附单一以及二元 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的影响如图 1 所示, 在单一 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量随着离子强度增加而显著降低, 且当离子强度小于 0.1 mol/L 时, 离子强度对 BLPAMA 吸附 Cu^{2+} 的影响更敏感。在二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, Pb^{2+} 吸附量随着离子强度增加而显著降低, 但 Cu^{2+} 吸附量随着离子强度增加而缓慢增加。

由图 1 可知, 无论是在单一 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中还是在二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, BLPAMA 对 Pb^{2+} 吸附量明显高于对 Cu^{2+} 吸附量, 说明 Pb^{2+} 与 BLPAMA 间的吸附作用力较大, 且在二元溶液中 Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 相互竞争吸附到 BLPAMA 上。这主要是因为: 1) 金属离子的有效水合半径越小, 其在溶液中扩散阻力越小, 越有利于从本体溶液扩散到吸附树脂表面而被吸附。溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的有效水合离子半径分别为 0.45、0.60 nm^[6], 即: Pb^{2+} 具有较小的有效水合离子半径, 故 Pb^{2+} 比 Cu^{2+} 更容易扩散到 BLPAMA 表面而被吸附; 2) BLPAMA 与 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 间的吸附作用力不同, 该作用力可用共价指数 (Covalent Index) 表示^[7]:

$$\text{Covalent Index} = X_m^2(r + 0.85)$$

(2)

式中, X_m^2 代表电负性, r 代表离子半径, 0.85 为常数。共价指数越大, 说明金属离子与吸附树脂间的作用力越强, 其越容易被吸附^[8]。 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 与 BLPAMA 的共价指数分别为 11.10、5.67, 说明 Pb^{2+} 与 BLPAMA 间作用力较强, Pb^{2+} 更容易被吸附。

2.2 离子强度对吸附等温线的影响

根据吸附等温线类型可判断吸附树脂的表面性质及吸附树脂与金属离子之间的作用机理。在有、

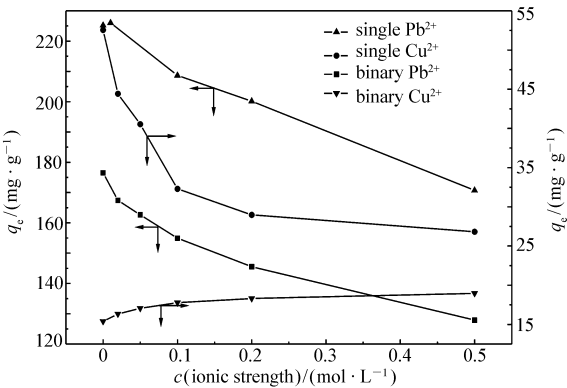


图 1 单一和二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中外加电解质离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响
Fig.1 Effect of ionic strengths on the adsorption of Pb^{2+} or Cu^{2+} onto BLPAMA in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ single or binary metal ion solutions
additive electrolyte: NaNO_3 , the initial concentration of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ is 2.0 mmol/L, adsorbent dosage: 1.0 g/L, initial pH: 5.5, temperature: 25 °C, contact time: 24 h

无外加 0.2 mol/L NaNO₃ 的二元 Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂ 溶液中, BLPAMA 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的等温吸附数据采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 吸附模型进行拟合, 各吸附模型方程^[6] 如下:

Langmuir 模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}b} + \frac{\rho_e}{q_{\max}}$$

(3)

Freundlich 模型:

$$\lg q_e = \frac{1}{n}\lg \rho_e + \lg K$$

(4)

D-R 模型:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

(5)

式中, q_{\max} 为吸附树脂形成单分子层吸附的最大吸附量 (mg/g), b 为 Langmuir 平衡吸附常数 (L/mg), K 和 n 均为 Freundlich 吸附经验常数, q_e 和 q_m 分别为吸附树脂的平衡吸附量 (mg/g) 和饱和吸附量 (mg/g), β 为与吸附能有关的常数 (mol²/kJ²), ε 为 Polanyi 势能 (J/mol), 其值由下式计算:

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/\rho_e)$$

(6)

表 1 不同温度下二元 Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂ 溶液中有、无外加 0.2 mol/L NaNO₃ 时 BLPAMA 吸附 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型拟合参数

Table 1 Simulation parameters of Langmuir, Freundlich and D-R models for the adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ onto BLPAMA with and without addition of 0.2 mol/L NaNO₃ in Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂ binary metal ion solution at different temperatures

	Temperature/ ℃	Langmuir model				Freundlich model			D-R model		
		$q_{\max, \text{exp}} /$ (mg·g ⁻¹)	$q_{\max, \text{cal}} /$ (mg·g ⁻¹)	$10^3 b /$ (L·mg ⁻¹)	R^2	K	n	R^2	$q_m /$ (mg·g ⁻¹)	$\beta /$ (mol ² ·kJ ⁻²)	R^2
Pb ²⁺ (without addition of NaNO ₃)	15	178.54	190.62	51.33	0.999	81.97	7.096	0.997	169.33	56.217	0.895
	25	182.80	190.60	73.44	0.999	107.89	10.621	0.994	175.58	39.963	0.958
	35	186.40	192.87	92.87	0.999	117.46	12.031	0.988	180.07	26.354	0.958
	45	193.73	198.52	132.00	0.999	130.57	13.972	0.979	186.09	9.208	0.922
Pb ²⁺ (with addition of 0.2 mol/L NaNO ₃)	15	167.98	197.79	15.62	0.999	36.51	3.812	0.981	164.61	492.456	0.868
	25	173.96	206.34	15.73	0.995	34.41	3.552	0.925	173.89	518.680	0.907
	35	179.05	209.35	17.79	0.996	37.71	3.670	0.907	180.30	449.834	0.961
	45	186.68	218.64	18.00	0.995	38.55	3.608	0.879	189.58	437.914	0.977
Cu ²⁺ (without addition of NaNO ₃)	15	14.66	17.93	33.56	0.995	3.58	3.424	0.991	14.33	88.174	0.877
	25	16.28	19.38	39.52	0.998	4.45	3.702	0.990	15.97	73.599	0.914
	35	17.30	20.21	43.52	0.996	5.32	4.099	0.990	16.83	60.183	0.864
	45	17.99	20.46	55.10	0.999	6.49	7.05	0.972	17.85	53.227	0.943
Cu ²⁺ (with addition of 0.2 mol/L NaNO ₃)	15	20.09	34.93	8.61	0.987	1.30	1.839	0.989	20.64	52.280	0.904
	25	22.11	39.22	8.66	0.967	1.36	1.784	0.966	23.46	345.247	0.940
	35	23.27	36.27	12.38	0.957	2.01	2.016	0.914	25.02	281.335	0.975
	45	23.78	30.58	24.59	0.981	4.46	935	0.848	25.33	184.340	0.982

Langmuir、Freundlich 和 D-R 吸附模型的拟合结果如表 1 所示。由表 1 可知, 在有、无外加 0.2 mol/L NaNO₃ 存在的二元 Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂ 溶液中, Langmuir 比 Freundlich 和 D-R 模型均能更好地描述 BLPAMA 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附, 说明 BLPAMA 吸附 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 属于单分子层化学吸附。图 2 给出 BLPAMA 吸附 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的 Langmuir 等温吸附模型拟合图。

表 1 中拟合所得的 Langmuir 模型参数 b 表示吸附树脂的活性吸附位点与金属离子间的亲和力^[9], 其可进一步解释离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的影响: 对于 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附, 溶液中有 NaNO₃ 时所得 Langmuir 常数 b 均小于无 NaNO₃ 的 Langmuir 常数 b , 说明共存电解质离子强度降低了 BLPAMA 与 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 间的亲和力, 从而使吸附更加困难。

2.3 离子强度对吸附热力学的影响

吸附过程的热力学参数主要包括吉布斯自由能变 ΔG (kJ/mol)、焓变 ΔH (kJ/mol) 和熵变 ΔS

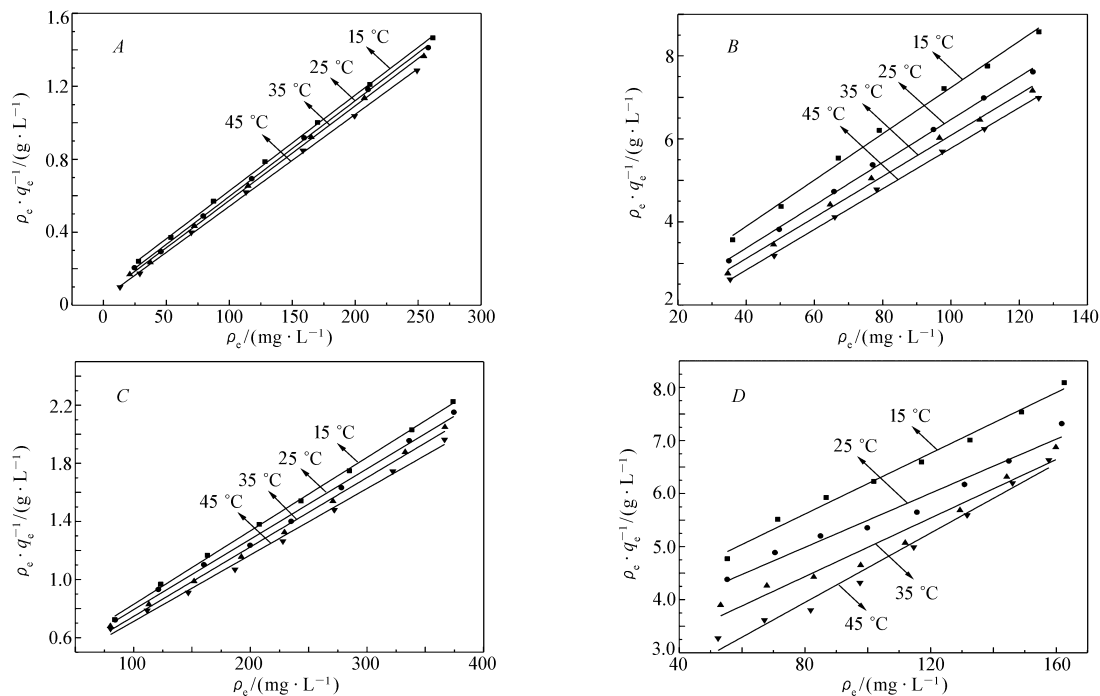


图2 不同温度下二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 时 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} (A,C) 和 Cu^{2+} (B,D) 的 Langmuir 等温吸附模型拟合图

Fig.2 Fitting curves of Langmuir model for the adsorption of Pb^{2+} (A,C) and Cu^{2+} (B,D) onto BLPAMA with and without addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ binary metal ion solution at different temperatures
A,B. without addition of NaNO_3 in the adsorption system; C,D. with addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in the adsorption system

($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), 其计算如下^[4]:

$$\Delta G = -RT\ln K_L \tag{7}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

式中, K_L (L/mol) 为 Langmuir 吸附平衡常数, 其值等于 Langmuir 常数 b 与重金属离子相对原子质量的乘积, R 为标准气体常数 ($8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T 为绝对温度 (K)。

由表 2 的热力学参数可知, 1) 吸附吉布斯自由能变 ΔG 在实验温度范围内均为负值, 表明 BLPAMA 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附过程是自发进行的。另外, 随溶液离子强度增加, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附吉布斯自由能变 ΔG 逐渐增大 (ΔG 的绝对值逐渐减小), 说明 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的自发性逐渐降低, 这可能是因为外加电解质离子与 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 相互竞争而使吸附受到干扰。2) Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附焓变 ΔH 均为正值, 表明吸附过程是吸热反应, 进一步解释了等温线研究中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附量随温度升高而升高的结果。一般地, 吸附过程的热效应主要取决于两个方面: 一是金属离子和吸附树脂的去水合作用属于吸热过程; 二是金属离子与吸附树脂相互结合属于放热过程。整个吸附过程的热效应取决于以上两个过程的综合结果。对于本吸附体系, 随溶液离子强度增加, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附焓变均有所变化, 但是变化程度不相同, 可能是由于离子强度对以上两方面的影响程度不同所致。3) BLPAMA 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附过程的熵变 ΔS 均为正值, 说明吸附为熵增过程 (自发过程), 吸附体系的混乱度增加。根据离子吸附交换理论, 吸附过程的熵变取决于两个过程: 一是在吸附树脂与金属离子作用之前, 水分子在吸附树脂表面及金属离子周围有序、紧密排列形成水化层, 而吸附过程破坏水化层、使得水分子发生解吸附并处于自由状态, 这个过程是熵增大过程; 二是金属离子由溶液相吸附到树脂表面会失去一部分自由度 (包括平动自由度和转动自由度), 这是熵减少过程。整个体系熵变为上述两个过程熵变之和, 其值大小取决于哪个过程占主导作用。本文中溶液离子强度增加使 BLPAMA 对 Pb^{2+} 的吸附混乱度降低, 而使 BLPAMA 对 Cu^{2+} 的吸附混乱度增加。

表 2 不同温度下二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 时
BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的热力学拟合参数

Table 2 Thermodynamic simulation parameters for the adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} onto BLPAMA with and without addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ binary metal ion solution at different temperatures

	Temperature/℃	$10^3 b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
Pb^{2+} (without addition of NaNO_3)	15	51.33	10 635.58	-22.21		
	25	73.44	15 216.77	-23.87		
	35	92.87	19 242.66	-25.27	23.41	158.35
	45	132.00	27 350.40	-27.02		
Pb^{2+} (with addition of 0.2 mol/L NaNO_3)	15	15.62	3 236.46	-19.36		
	25	15.73	3 259.26	-20.05		
	35	17.79	3 686.09	-21.04	4.19	81.61
	45	18.00	3 729.60	-21.75		
Cu^{2+} (without addition of NaNO_3)	15	33.56	2 132.60	-18.36		
	25	39.52	2 511.34	-19.41		
	35	43.52	2 765.52	-20.30	2.12	105.68
	45	55.10	3 501.38	-21.59		
Cu^{2+} (with addition of 0.2 mol/L NaNO_3)	15	8.61	547.13	-15.10		
	25	8.66	550.31	-15.64		
	35	12.38	786.70	-17.08	27.09	144.85
	45	24.59	1 562.60	-19.45		

2.4 离子强度对吸附动力学的影响

在有、无 0.2 mol/L NaNO_3 的二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,BLPAMA 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附动力学数据采用拟一级、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行拟合,各动力学方程如下^[6]:

拟一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \tag{9}$$

拟二级动力学模型:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{10}$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_p t^{0.5} + B \tag{11}$$

式中, q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时的吸附量(mg/g)和吸附时间 t 时的吸附量(mg/g); k_1 、 k_2 分别为拟一级、拟二级动力学方程速率常数(min^{-1} 、 $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$); k_p 为颗粒内扩散速率常数($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$); B 为和边界层厚度有关的常数(mg/g)。

拟一级、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型的拟合结果见表 3。由表 3 可知,有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 时,拟二级动力学模型比拟一级动力学模型和颗粒内扩散模型均能更好的拟合 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 在 BLPAMA 树脂上的吸附过程。BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的拟二级动力学模型拟合见图 3。

表 3 不同温度下二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 时
BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的拟一级、拟二级动力学和颗粒内扩散模型拟合参数

Table 3 Simulation parameters of pseudo-first, pseudo-second order kinetic model and intraparticle diffusion model for the adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} onto BLPAMA with and without addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ binary metal ion solution at different temperatures

	Temperature/℃	Pseudo-first kinetic order model				Pseudo-second order kinetic model			Intraparticle diffusion model		
		$q_{\max,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{\max,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$10^3 k_1/\text{min}^{-1}$	R^2	$q_{\max,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$10^5 k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$k_p/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	B	R^2
Pb^{2+} (without	15	174.90	155.72	2.42	0.968	144.37	4.718	0.994	6.137	-6.497	0.991
	25	177.67	154.11	2.80	0.956	152.97	5.284	0.996	6.757	-4.438	0.981

continued from previous page

	Temperature/ ℃	Pseudo-first kinetic order model				Pseudo-second order kinetic model			Intraparticle diffusion model		
		$q_{\max,\text{exp}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\max,\text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$10^3 k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_{\max,\text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$10^5 k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	$k_p/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$)	B	R^2
addition of	35	182.68	146.04	2.88	0.891	154.08	7.112	0.996	4.048	-16.044	0.936
NaNO_3)	45	192.48	142.21	3.15	0.866	163.53	9.139	0.997	7.376	14.566	0.905
Pb^{2+}	15	158.00	137.10	3.62	0.982	164.46	4.292	0.996	6.756	-4.561	0.983
(with addition	25	167.81	136.22	6.89	0.981	191.28	6.298	0.998	8.152	11.971	0.940
of 0.2 mol/L	35	172.99	133.17	10.15	0.982	194.38	9.900	0.997	7.857	34.326	0.915
NaNO_3)	45	180.46	90.68	7.97	0.941	187.96	19.116	0.999	6.505	64.948	0.841
Cu^{2+}	15	14.27	15.55	7.73	0.984	20.55	25.600	0.991	0.826	-1.464	0.994
(without	25	15.69	16.45	9.31	0.968	19.59	47.070	0.994	0.876	-0.180	0.983
addition of	35	16.80	17.15	13.65	0.969	19.36	95.000	0.999	0.851	2.694	0.919
NaNO_3)	45	17.61	12.20	12.55	0.977	19.06	166.680	0.999	0.760	5.355	0.816
Cu^{2+}	15	17.76	13.36	3.23	0.974	15.61	91.332	0.979	0.616	2.046	0.986
(with addition	25	20.47	12.87	4.41	0.905	19.77	105.438	0.997	0.780	4.028	0.898
of 0.2 mol/L	35	22.07	12.11	6.52	0.931	22.67	128.086	0.998	0.809	6.887	0.905
NaNO_3)	45	22.99	11.94	9.43	0.971	24.13	159.511	0.999	0.781	9.326	0.862

根据拟二级动力学的速率常数 k_2 可计算吸附过程活化能:

$$k_2 = A\exp(\frac{-E_a}{RT})$$

(12)

式中, E_a 为吸附活化能 (kJ/mol), A 为 Arrhenius 常数 (或称指前因子), R 为标准气体常数 (8.314 J/(mol·K)), T 为热力学温度 (K)。计算可知:未加 NaNO_3 时 BLPAMA 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的活化能分别为:17.30、48.18 kJ/mol;有 0.2 mol/L NaNO_3 时 BLPAMA 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的活化能分别为:37.44、14.19 kJ/mol。随溶液离子强度增加, BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 的活化能升高,说明吸附反应发生所需要克服的能量障碍增加,表明溶液离子强度增加抑制了 Pb^{2+} 吸附;而对 Cu^{2+} 吸附则恰好相反。

根据吸附活化能可将吸附过程划分为 3 种^[10]:1) 当 $E_a < 16$ kJ/mol 时,吸附过程为膜扩散控制;2) 当 $E_a = 16 \sim 40$ kJ/mol 时,吸附过程为颗粒扩散控制;3) 当 $E_a > 40$ kJ/mol 时,吸附过程为化学反应控制。由此可见, BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 的控制过程为颗粒扩散控制,且随溶液离子强度增加其控制过程始终不变。Mamdouh^[11]认为,当颗粒内扩散方程中 q_t 和 $t^{0.5}$ 呈良好的线性关系且通过原点时,颗粒内扩散过程为吸附速率的唯一控制步骤。本文中 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 的 q_t 和 $t^{0.5}$ 呈现出较好的线性关系(45 ℃时稍差),但不通过原点(常数 B 不为 0),这说明颗粒内扩散过程是 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 的速率控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤, Pb^{2+} 的吸附还会受膜扩散控制和/或表面吸附等粒子外部扩散过程的控制。对于 BLPAMA 吸附 Cu^{2+} ,其控制过程随溶液离子强度增加由化学反应控制逐渐变为膜扩散控制。而颗粒内扩散方程中 q_t 和 $t^{0.5}$ 的线性相关系数较低,说明颗粒内扩散过程不是 BLPAMA 吸附 Cu^{2+} 的速率控制步骤。值得注意的是,由于在吸附动力学实验操作过程中采用静置吸附而非连续搅拌,故 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的过程中金属离子的本体扩散控制步骤亦不能忽略。

2.5 离子强度对吸附影响的内在机制

由等温线和动力学研究可知,当吸附体系中加入 0.2 mol/L NaNO_3 后, BLPAMA 对 Pb^{2+} 平衡吸附量有所降低,这可能是因为:1) 随溶液离子强度增加, Pb^{2+} 活度系数降低,从而阻碍了 Pb^{2+} 从本体溶液扩散到 BLPAMA 的表面^[12]。2) Pb^{2+} 被吸附后可能与 BLPAMA 的活性位点形成外层表面配合物,而外加 Na^+ 能够与 Pb^{2+} 竞争吸附到 BLPAMA 的外层表面活性位点,且由于 Na^+ 半径较小(0.27 nm)^[13],故外加 Na^+ 对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 具有较大的抑制作用^[14]。3) 随溶液离子强度增加,外加电解质离子压缩 BLPAMA 扩散双电层厚度,削弱了 BLPAMA 微粒间的静电排斥作用,使之发生团聚,从而使 BLPAMA 的有效吸附位点数量减少^[12]。另外,随溶液离子强度增加, BLPAMA 三维空间网络内外渗透压差逐渐减小, BLPAMA 的溶胀倍率降低,导致 BLPAMA 树脂内部大量活性吸附基团不能与 Pb^{2+} 相互作用而降低了 Pb^{2+} 的吸附量。4) BLPAMA 与 Pb^{2+} 在水溶液中表现为静电吸引作用(吸附溶液 pH = 5.5 > $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.9$),

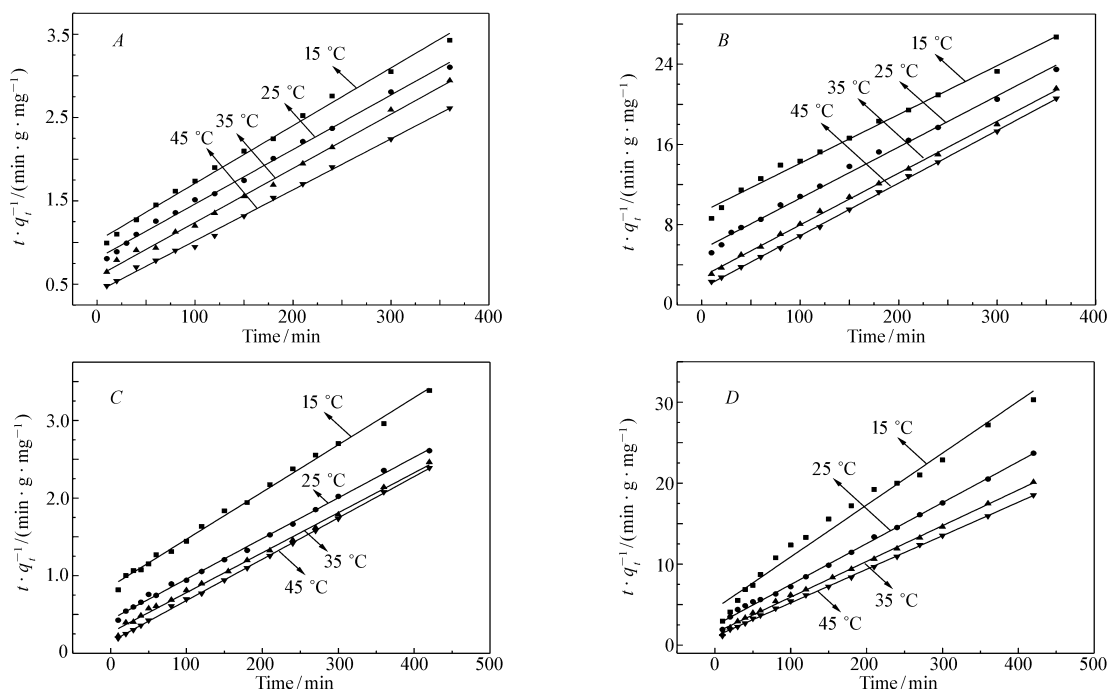


图3 不同温度下二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中有、无外加 0.2 mol/L NaNO_3 时 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} (A,C) 和 Cu^{2+} (B,D) 的拟二级动力学模型拟合图

Fig.3 Fitting curves of pseudo-second order kinetic model for the adsorption of Pb^{2+} (A,C) and Cu^{2+} (B,D) onto BLPAMA with and without addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ binary metal ion solution at different temperatures

A,B. without addition of NaNO_3 in the adsorption system; C,D. with addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in the adsorption system

随溶液离子强度增加,外加电解质离子逐渐包围 BLPAMA 表面带相反电荷的吸附位点,部分中和吸附位点的电荷,削弱吸附位点与 Pb^{2+} 间的静电吸引作用,不利于 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 。

对于二元 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 溶液中 Cu^{2+} 的吸附,当吸附体系中加入 0.2 mol/L NaNO_3 后, BLPAMA 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量有所增加,这可能是因为: Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 在 BLPAMA 固相界面存在交互作用,即: Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 相互竞争吸附到 BLPAMA 上,由于溶液离子强度增加抑制了 Pb^{2+} 在 BLPAMA 固相界面的吸附,使得 BLPAMA 上有更多的空余活性吸附位点用于 Cu^{2+} 的吸附。因此,溶液离子强度增加有利于 Cu^{2+} 的吸附。

3 结 论

外加电解质的离子强度对 BLPAMA 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 具有显著影响。在单一 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,溶液离子强度的增加降低了 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量;在二元 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,随溶液离子强度增加, Pb^{2+} 吸附量降低,吸附活化能和吉布斯自由能变升高,吸附焓变及熵变降低;而 Cu^{2+} 吸附量升高,吸附活化能降低,吸附吉布斯自由能变、吸附焓变和熵变升高。离子强度对 Pb^{2+} 吸附的影响来源于 Pb^{2+} 活度系数降低、形成外层表面配合物、BLPAMA 团聚、BLPAMA 与 Pb^{2+} 的静电引力减弱等多方面因素;离子强度对 Cu^{2+} 吸附量增加主要来源于 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 竞争抑制作用降低。

参 考 文 献

- [1] Gao Y, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Preparation of High Surface Area-activated Carbon From Lignin of Papermaking Black Liquor by KOH Activation for Ni(II) Adsorption[J]. *Chem Eng J*, 2013, **217**:345-353.
- [2] Hu X J, Liu Y G, Wang H, *et al.* Adsorption of Copper by Magnetic Graphene Oxide-supported β -Cyclodextrin: Effects of pH, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Citric Acid[J]. *Chem Eng Res Des*, 2015, **93**:675-683.
- [3] Wang T, Liu W, Xiong L, *et al.* Influence of pH, Ionic Strength and Humic Acid on Competitive Adsorption of Pb(II), Cd

- (II) and Cr(III) onto Titanate Nanotubes[J]. *Chem Eng J*,2013 ,215 :366-374.
- [4] Wang L,Zhang J,Zhao R,*et al.* Adsorption of Pb(II) on Activated Carbon Prepared from Polygonum Orientale Linn: Kinetics, Isotherms, pH, and Ionic Strength Studies[J]. *Bioresour Technol*,2010 ,**101**(15):5808-5814.
- [5] WANG Shuai,LI Cuilan,WANG Nan,*et al.* Infrared Spectrum Study on Effect of Ionic Strength on Cu^{2+} Adsorption on Goethite and $\delta\text{-MnO}_2$ Surface[J]. *J Jilin Univ*(Sci Ed),2011 ,**49**(2):353-357(in Chinese).
王帅,李翠兰,王楠,等. 介质离子强度对 Cu^{2+} 在针铁矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面吸附影响的红外光谱[J]. 吉林大学学报:理学版,2011 ,**49**(2):353-357.
- [6] Yao Q X,Xie J J,Liu J X,*et al.* Adsorption of Lead Ions Using a Modified Lignin Hydrogel[J]. *J Polym Res*,2014 ,**21**(6):465-481.
- [7] Han R P,Lu Z,Zou W H,*et al.* Removal of Copper(II) and Lead(II) from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Sand: II. Equilibrium Study and Competitive Adsorption[J]. *J Hazard Mater*,2006 ,**137**(1):480-488.
- [8] Zhu Y H,Hu J,Wang J L. Competitive Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto Xanthate-modified Magnetic Chitosan[J]. *J Hazard Mater*,2012 ,**221/222**:151-161.
- [9] Han R P,Zhang L J,Song C,*et al.* Characterization of Modified Wheat Straw, Kinetic and Equilibrium Study about Copper Ion and Methylene Blue Adsorption in Batch Mode[J]. *Carbohydr Polym*,2010 ,**79**:1140-1149.
- [10] Yan H,Dai J,Yang Z,*et al.* Enhanced and Selective Adsorption of Copper(II) Ions on Surface Carboxymethylated Chitosan Hydrogel Beads[J]. *Chem Eng J*,2011 ,**174**:586-594.
- [11] Nassar M M. Intraparticle Diffusion of Basic Red and Basic Yellow Dyes on Palm Fruit Bunch[J]. *Water Sci Technol*,1999 ,**40**(7):133-139.
- [12] Hao L Y,Song H,Zhang L,*et al.* SiO_2 /graphene Composite for Highly Selective Adsorption of Pb(II) Ion[J]. *J Colloid Interface Sci*,2012 ,**369**(1):381-387.
- [13] Esmadi F,Simm J. Sorption of Cobalt(II) by Amorphous Ferric Hydroxide[J]. *Colloids Surf A:Physicochem Eng Aspects*,1995 ,**104**(2):265-270.
- [14] YAO Qingxin,XIE Jianjun,ZENG Nian,*et al.* Preparation and Adsorption Property of BLAMA Adsorbent Composites[J]. *J Funct Mater*,2014 ,**45**(2):02129-02133(in Chinese).
姚庆鑫,谢建军,曾念,等. BLPAMA 复合吸附树脂制备与吸附性能[J]. 功能材料,2014 ,**45**(2):02129-02133.

Effect of Ionic Strength on the Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} onto Bentonite/Sodium Lignosulfonate Graft-Polymerized with Acrylamide and Maleic Anhydride

YAO Qingxin, XIE Jianjun*, LIU Junxia, TANG Liping, LIU Yuan
(School of Materials Science and Engineering, Central South University of
Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract Adsorbent composites comprising of bentonite/sodium lignosulfonate graft-polymerized with acrylamide and maleic anhydride (BLPAMA) were prepared and used to investigate the effect of ionic strength on the adsorption of Pb^{2+} or Cu^{2+} onto BLPAMA in single or binary metal ion solutions, the adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics of Pb^{2+} and Cu^{2+} onto BLPAMA with or without addition of 0.2 mol/L NaNO_3 in the binary metal ion solutions. The results show that the increase of ionic strength leads the adsorption capacity of Pb^{2+} or Cu^{2+} to decrease in the single metal ion solution, the adsorption capacity of Pb^{2+} to decrease while the adsorption capacity of Cu^{2+} to increase in the binary metal ion solution.

Keywords lignin; adsorption; ionic strength; additive electrolyte; heavy metal ions

Received 2014-12-22; Revised 2015-03-10; Accepted 2015-05-07

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 31270603).

Corresponding author: XIE Jianjun, professor; Tel./Fax: 0731-85623305; E-mail: xiejianjun12@sina.com; Research interests: functional polymer materials, adhesive and polymerization reaction engineering.