

纳米伊/蒙黏土吸附脱除水中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子

袁姗姗, 黎振源, 潘志东, 王燕民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 探索经精细加工的纳米伊/蒙混层黏土吸附水中 2 种二价重金属离子(即 Cu^{2+} 和 Cd^{2+})的吸附性能, 并考察了该黏土在吸附过程中 pH 值、黏土用量、吸附时间、吸附温度和重金属离子浓度诸因素对水中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子吸附性能的影响。结果表明: 纳米伊/蒙黏土对水中重金属离子的吸附量随 pH 值的增加而增加, 当 $\text{pH} > 4$ 时, 吸附量基本趋于稳定; 在优化条件下, 纳米伊/蒙黏土对水中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附脱除率分别为 95.15% 和 91.53%。用准一级和准二级动力学模型拟合纳米伊/蒙黏土吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学过程。结果表明, 准二级动力学模型能够拟合纳米伊/蒙黏土对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附过程。吸附热力学研究还表明, 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 属于物理吸附过程。另外, 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型分析纳米伊/蒙黏土分别吸附不同浓度 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附过程。Langmuir 模型能有效地拟合纳米伊/蒙黏土吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的等温吸附过程, 由其获得的单层纳米伊/蒙黏土对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 饱和吸附量分别为 7.99 mg/g 和 12.68 mg/g。

关键词: 伊/蒙黏土; 纳米颗粒; 吸附; 重金属离子

中图分类号: TQ424.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0043-07

网络出版时间: 2015-12-23 17:19:59

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.007.html>

Removal of Copper and Cadmium Ions in Aqueous Solution via Adsorption by Nano-sized Illite-Smectite Clay

YUAN Shanshan, LI Zhenyuan, PAN Zhidong, WANG Yanmin

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The adsorption of copper (Cu^{2+}) and cadmium (Cd^{2+}) ions onto nano-sized illite/smectite (I/S) mixed-layer clay mineral in water was investigated. The nano-sized flat particles of I/S clay were obtained via purification, superfine grinding, drying, surface modification and dispersion. The adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions onto the nano-sized I/S clay was examined at various parameters like pH value, concentration of nano-sized I/S clay, adsorption time, temperature, and concentration of heavy metal ions. The adsorption amount of heavy metal ions increases with the increase of pH value and is stable when $\text{pH} > 4$. The maximum adsorption efficiency of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions under the optimal condition is 95.15% and 91.53%, respectively. The adsorption kinetic was discussed based on the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models, indicating that the adsorption process for the heavy metal ions follows the pseudo-second-order kinetic model. According to the thermodynamic analysis, the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions onto nano-sized I/S clay in water is a physical process. The adsorption isotherm data were analyzed by the Langmuir and the Freundlich isotherm models, respectively. The results show that the adsorption process follows the Langmuir isotherm model. The Langmuir monolayer maximum adsorption capacities of nano-sized I/S clay for Cu^{2+} and Cd^{2+} ions are 7.99 mg/g and 12.68 mg/g, respectively.

Keywords: illite/smectite clay; nano-particle; adsorption; heavy metal ions

现代工业带来便利的同时也向环境中排放了工业废水, 这其中含有铜、镉、铅、锌等重金属离子。

水中的重金属离子无法被微生物分解, 会在生物体内富集或者形成毒性更强的化合物, 进而通过

收稿日期: 2015-08-26。 修订日期: 2015-10-20。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2015ZM102)资助项目。

第一作者: 袁姗姗(1989—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王燕民(1956—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师。

Received date: 2015-08-26. Revised date: 2015-10-20.

First author: YUAN Shanshan (1989-), female, Master candidate.

E-mail: 270522259@qq.com

Correspondent author: WANG Yanmin (1956-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangym@scut.edu.cn

食物链最终危害人体的健康^[1,2]。Cu²⁺在人体内的积累会导致大脑、皮肤、胰腺和心脏的损伤^[3]。长期摄入含有 Cd²⁺离子的食物会严重影响人体的肾功能，导致肾小管的回收功能减退，造成体内蛋白质代谢的紊乱，使尿液中含大量的低分子量蛋白质^[4]。黏土矿物廉价易得，化学稳定性好，常被应用于吸附处理水中重金属离子，如改性蒙脱土^[4]、纳米碳管-高岭土复合材料^[5]、膨润土^[6]、铁基膨润土^[7]、改性高岭土^[8]、伊利石^[9]和伊利石/高岭石混层黏土^[10]等。

产于广西防城港地区的伊/蒙混层黏土矿物具有储量大、储层厚、颗粒微细等特点。通常，伊/蒙混层黏土被认为是伊利石和蒙脱石两种微晶的混合矿物^[11]，是蒙脱石矿物在成岩作用下向伊利石转化(即，蒙脱石的伊利石化)过程中的一种过渡矿物类型^[12-13]，与伊利石和蒙脱石一样，属于典型的层状硅酸盐矿物。因此，它具有伊利石和蒙脱石的双重特性^[14]。然而将此种黏土作为吸附剂对重金属离子进行无害化处理的相关研究极少。

本文探索这种经精细加工后的纳米伊/蒙混层黏土应用于吸附去除水中的 Cu²⁺和 Cd²⁺离子试验工作。并探究了 pH 值、黏土用量、吸附时间、吸附温度和重金属离子浓度等诸因素对水中重金属离子吸附性能的影响。另外，还探讨了吸附过程中的动力学、热力学和等温吸附过程。

1 实验

1.1 纳米伊/蒙黏土的制备

产自广西的伊/蒙混层黏土原矿经过浸泡、捣浆、分散、过筛、提纯后制成料浆，随后用高密度介质搅拌磨(FPML OML-H/V, Buhler Group Co., Switzerland)超细研磨剥片 2 h。纳米伊/蒙黏土料浆经过共沸蒸馏法干燥，用高速粉碎分散机进行有效的表面改性和机械分散。制备的纳米粒级伊/蒙黏土密封后置于硅胶干燥器中备用。X 射线荧光光谱仪(Spectro Analytic Instruments GMBH, Germany)测试结果表明，伊/蒙混层黏土的主要化学成分为 20.05% Al₂O₃、70.63% SiO₂、1.49% MgO、2.63% K₂O 和 0.06% Fe₂O₃。由伊/蒙黏土(I/S)样品的 XRD 谱可知(见图 1)，在 2θ 为 6°~8°之间的特征衍射峰表明，此黏土矿物为伊/蒙混层矿物^[15]。纳米伊/蒙黏土微观形貌表明，经介质搅拌磨超细研磨剥片后，伊/蒙黏土呈层片状而且分散性良好(见图 2)，是一种二维纳米材料。其比表面积为 49.53 m²/g。

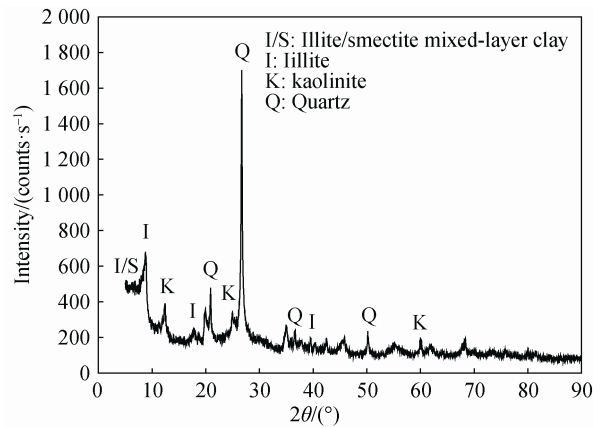


图 1 纳米伊/蒙黏土(I/S)的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of nano-sized illite/smectite (I/S) clay

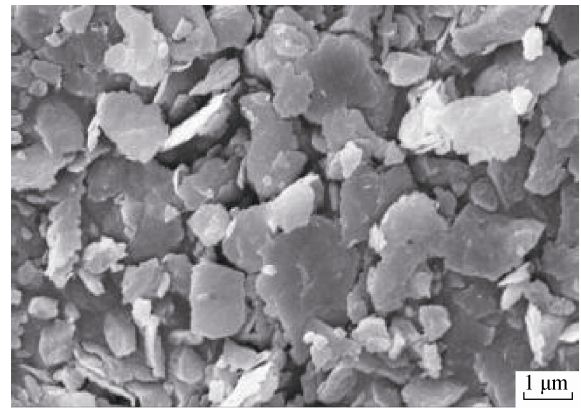


图 2 纳米伊/蒙黏土的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of nanoparticles of I/S clay

1.2 吸附实验

实验使用的玻璃器皿经 0.1 mol/L HNO₃ 溶液浸泡 12 h 后，用去离子水冲洗数次，烘干备用。浓度为 2 000 mg/L 的 Cu²⁺和 Cd²⁺离子基础溶液分别由分析纯的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Cd(NO₃)₂·4H₂O 配制。实验中不同浓度的重金属离子溶液均从基础溶液中稀释。在溶液 pH 值对吸附量影响的实验中，使用 1 mol/L HCl 溶液调节重金属离子溶液 pH 值。在吸附剂用量影响重金属离子吸附量系列实验中，纳米黏土的添加量从 5 g/L 逐渐增加到 30 g/L。在吸附动力学实验中，可调节吸附时间范围为 1~120 min。在等温吸附实验中，重金属离子的浓度可调范围为 40~280 mg/L。具体实验步骤为：取 100 mL 重金属离子溶液置于 250 mL 的烧杯中，加入适量的纳米伊/蒙黏土，在 313 K 恒温水浴锅中以 400 r/min 的转速搅拌到设定的时间后，用离心机以 5000 r/min 的转速离心分离 5 min。每组实验重复 3 次，取测试结果的平均值。单位质量的纳米伊/蒙黏土对重金属离

子的吸附量 $q_e(\text{mg/g})$ 及重金属离子脱除率 $R(\%)$ 分别采用如下公式计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m_s} \quad (1)$$

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为初始重金属离子浓度和吸附反应后重金属离子浓度; V 和 m_s 分别为金属离子溶液的体积和吸附剂的质量。

1.3 吸附动力学和吸附等温线模型

准一级和准二级动力学模型^[16]方程可用来评估吸附剂吸附量与吸附时间之间的关系。准一级动力学方程和准二级动力学方程如下:

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, k_1 和 k_2 分别是准一级和准二级动力学模型中的吸附速率常数; q_t 为吸附时间为 t 时, 单位质量纳米伊/蒙黏土对重金属离子的吸附量。

Langmuir 和 Freundlich 等温线模型^[17], 用于评价吸附剂的吸附机制。Langmuir 和 Freundlich 等温线模型方程如下

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{q}{bq_{\max}} \quad (5)$$

$$R_L = 1/(1 + bc_0) \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (7)$$

式中, q_{\max} 为最大单层吸附量; b 为 Langmuir 常数; R_L 为吸附强度; K_f 和 $1/n$ 为 Freundlich 常数。

1.4 表征

采用 X-Pert pro 型 X 射线衍射仪(PANalytical Co., the Netherlands)测定样品的物相。用 EVO-18 型扫描电子显微镜(Carl-Zeiss Co., Ltd., Germany)观察样品的颗粒形貌。样品比表面积和 Zeta 电位分别由 Flow Sorb II 型 N_2 吸附比表面仪(Micromeritics Instrument Co., USA)和上海中晨数字技术设备有限公司 JS94J2 型电泳仪测试得到。采用 Contra AA700 型连续光源原子吸收光谱仪 (AnalytikJena AG, Germany)检测溶液中重金属离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

图 3 为溶液 pH 值对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 离子吸附量和

Zeta 电位的影响。从图 3 可以看出, 当溶液 pH 值低于 2 时, 纳米伊/蒙黏土对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子的吸附量(q_e)接近于 0。当 pH 值从 2 增大到 4 时, 纳米伊/蒙黏土对重金属离子的吸附量急剧增大, Cu^{2+} 离子吸附量从 0.31 mg/g 增加至 6.99 mg/g, Cd^{2+} 离子吸附量从 0.13 mg/g 增加至 8.11 mg/g。当 $4 < \text{pH} < 7$ 时, q_e 的变化幅度不大, 趋于稳定。电动电位的分析结果表明, 当 pH 值从 2 增大到 7 时, Zeta 电位由 3.29 mV 变为 -69.95 mV, 纳米伊/蒙黏土表面电荷由正变为负。这可能是随着 pH 值升高纳米伊/蒙黏土表面去质子化, 表面净负电荷增加。pH 值较小时(pH 值 < 2), H^+ 与重金属离子形成了竞争吸附, 导致重金属离子吸附量低。随着 pH 值升高, 纳米伊/蒙黏土表面去质子化, 静负电荷量增加, 对重金属离子吸附能力增强, 因而 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子的吸附量增加。

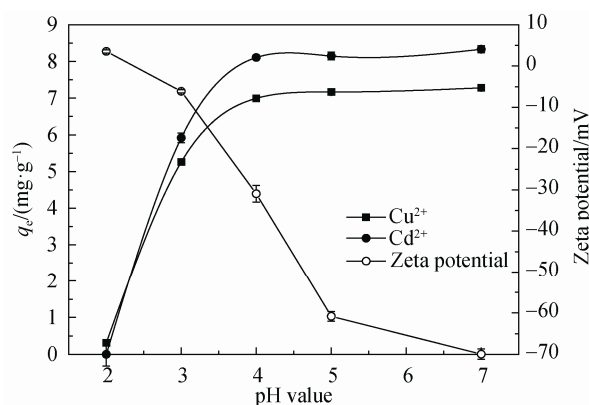


图 3 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 离子吸附量(q_e)和 Zeta 电位随溶液 pH 值变化
Fig. 3 Effect of pH value on the adsorption amount (q_e) of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions and the Zeta potential

2.2 纳米伊/蒙黏土添加量的影响

图 4 为纳米伊/蒙黏土添加量对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子吸附量的影响。当黏土添加量从 5 g/L 增至 20 g/L 时, Cu^{2+} 离子的吸附脱除率从 40.43% 增至 95.15%, Cd^{2+} 离子吸附脱除率从 47.63% 增加到 91.53%。当黏土添加量超过 20 g/L 时, Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子吸附去除率随黏土添加量增加的效果不明显。然而单位质量纳米黏土对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量(q_e)下降, Cu^{2+} 离子的 q_e 从 7.81 mg/g 降至 3.17 mg/g, Cd^{2+} 离子的 q_e 则是从 9.53 mg/g 降至 3.05 mg/g。这可能是溶液中重金属离子浓度一定时, 吸附剂的增加导致单位质量黏土的未吸附饱和位点增加; 另外, 随着吸附剂添加量增多, 吸附剂颗粒在水中发生聚集, 减少了吸附剂的总面积和增加了重金属离子在黏土中的扩散路径, 因而单位质量纳米伊/蒙黏土吸附量降低^[18]。

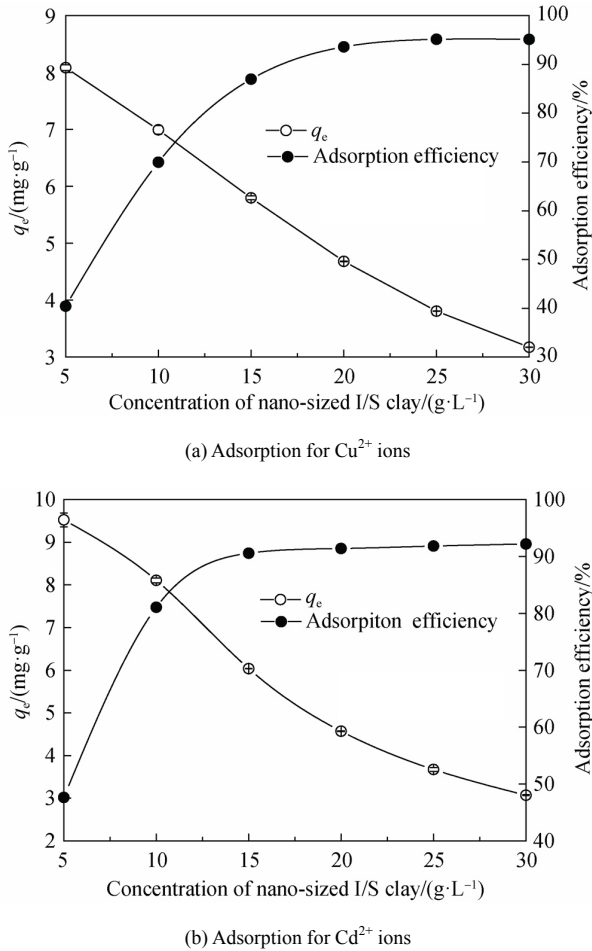


图 4 纳米伊/蒙黏土含量对水中 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附性能的影响
Fig. 4 Effect of I/S clay concentration on the adsorption performance for Cu²⁺ and Cd²⁺ ions in water

2.3 吸附时间的影响及吸附动力学

图 5 为 Cu²⁺和 Cd²⁺离子吸附量随时间的变化曲线。在吸附开始的 10 min 内，纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附量增加较快。吸附时间超过 30 min 后，两种重金属离子的吸附量基本不变，分

别稳定在 6.95 mg/g 和 10.61 mg/g 左右。因此，实验条件下，纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附平衡在吸附开始后 30 min 左右达到。

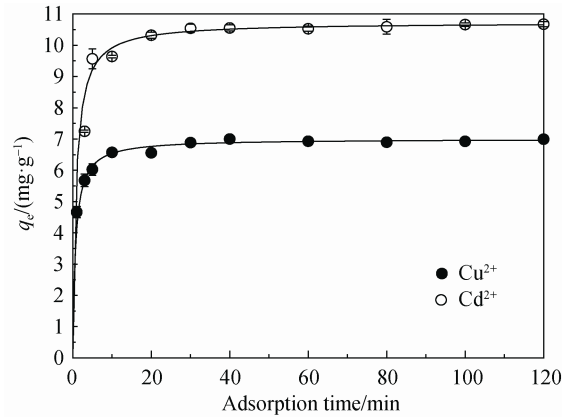


图 5 吸附时间对纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子量的影响(点为实验结果；线为准二级模型拟合的曲线)
Fig. 5 Effect of adsorption time on the adsorption amount (q_e) of heavy metal ions (Dots – Experimental results; Theoretical curves – Predicted by Pseudo-second-order model)

另外，准一级和准二级动力学模型分析和模拟结果如表 1 所示。准一级动力学模型预测纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附量 q_e 分别是 1.284 mg/g 和 3.321 mg/g，与实验结果相差甚远。因此，准一级动力学模型不适合拟合本实验的数据。而准二级动力学模型预测的单位吸附量分别是 7.005 mg/g 和 10.73 mg/g，接近于吸附实验结果，并且拟合结果的相关系数均大于 0.99。准二级动力学模型的拟合曲线与纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的实验结果吻合(见图 5)，准二级动力学模型能够用于拟合纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附过程。相似的结果在采用其他类型的黏土矿物吸附重金属离子的动力学过程中亦可得到^[3,19]。

表 1 实验结果和准一级、准二级动力学模型拟合数据

Table 1 The experimental results and predicted data by pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Heavy metal ions	Predicted data by pseudo-first-order kinetic models			Predicted data by pseudo-second-order kinetic models			The experimental results data
	k ₁ /min ⁻¹	q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	k ₂ /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	q _e /(mg·g ⁻¹)
Cu ²⁺	0.1473	1.284	0.9122	0.2012	7.005	0.9998	6.95
Cd ²⁺	0.1281	3.321	0.9326	0.1136	10.73	0.9999	10.61

k₁, k₂—Adsorption rate constant; q_e—Adsorption amount of metal ions onto per unit mass of the adsorbent; R²—correlation coefficient.

2.4 吸附温度的影响及热力学过程

Gibbs 自由能(ΔG)、熵变(ΔH)、焓变(ΔS)热力学参数由如下方程计算^[20]:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

式中: R 为气体常数; K_d(K_d = q_e/c_e)为分配系数。设定影响纳米伊/蒙黏土单位吸附量的温度区间

为 283~323 K, Cu²⁺和 Cd²⁺离子浓度分别为 100 mg/L 和 200 mg/L, 吸附时间为 120 min。图 6 为纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的 lnK_d-1/T 图。表 2 为 Cu²⁺和 Cd²⁺离子在纳米伊/蒙黏土上吸附的热力学参数。

从图 6 和表 2 可见, 当吸附温度从 283 K 上升到 323 K 时, 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的 Gibbs 自由能(ΔG)分别从-1.35 kJ/mol 上升至-2.85 kJ/mol 和从-0.15 kJ/mol 上升至-0.89 kJ/mol。由于 ΔG 皆为负值, 纳米伊/蒙黏土吸附水中 Cu²⁺和 Cd²⁺离子为自发的过程。同时, 因为 ΔH>0, 纳米伊/蒙黏土吸附水中 Cu²⁺和 Cd²⁺离子为吸热过程^[21]。此外, 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的熵变 ΔS 分别为 8.32 kJ/mol 和 5.47 kJ/mol, 均小于 16 kJ/mol, 因此, 可以认为纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附机制为物理吸附^[21]。

2.5 重金属离子浓度的影响及等温吸附线

图 7 为 Cu²⁺和 Cd²⁺离子吸附量随初始离子浓度变化的曲线。由图 7 可见, 当 Cu²⁺和 Cd²⁺离子初始

浓度由 40 mg/L 分别上升至 200 mg/L 和 280 mg/L 时, 纳米伊/蒙黏土对 Cu²⁺和 Cd²⁺吸附量随着初始离子浓度的升高而上升, 但相应的吸附效率分别由 94.11%降低到 32.42%和由 90.75%降至 48.21%。这可能是随着初始离子浓度的增加, 吸附剂表面活性吸附位点逐渐趋于吸附饱和, 导致吸附效率降低^[22]。

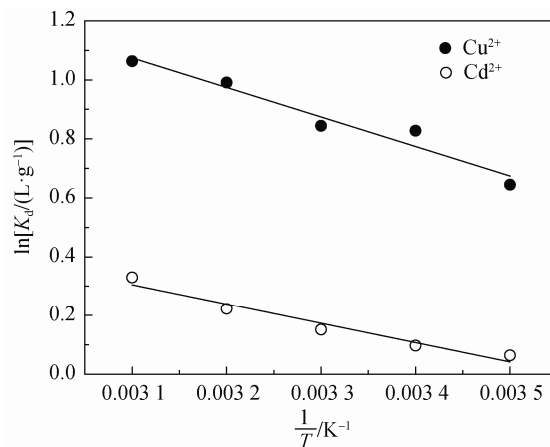


图 6 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的 lnK_d-1/T 图
Fig. 6 Plot of lnK_d vs 1/T for adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions

表 2 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions onto nano-sized I/S clay

Heavy metal ions	ΔH/ (kJ·mol ⁻¹)	ΔS/ (J/mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG/(kJ·mol ⁻¹)				
			283 K	293 K	303 K	313 K	323 K
Cu ²⁺	8.32	34.73	-1.51	-2.02	-2.13	-2.58	-2.86
Cd ²⁺	5.47	19.50	-0.15	-0.24	-0.38	-0.58	-0.89

ΔG—Gibbs free energy; ΔH—Enthalpy change; ΔS—Entropy change.

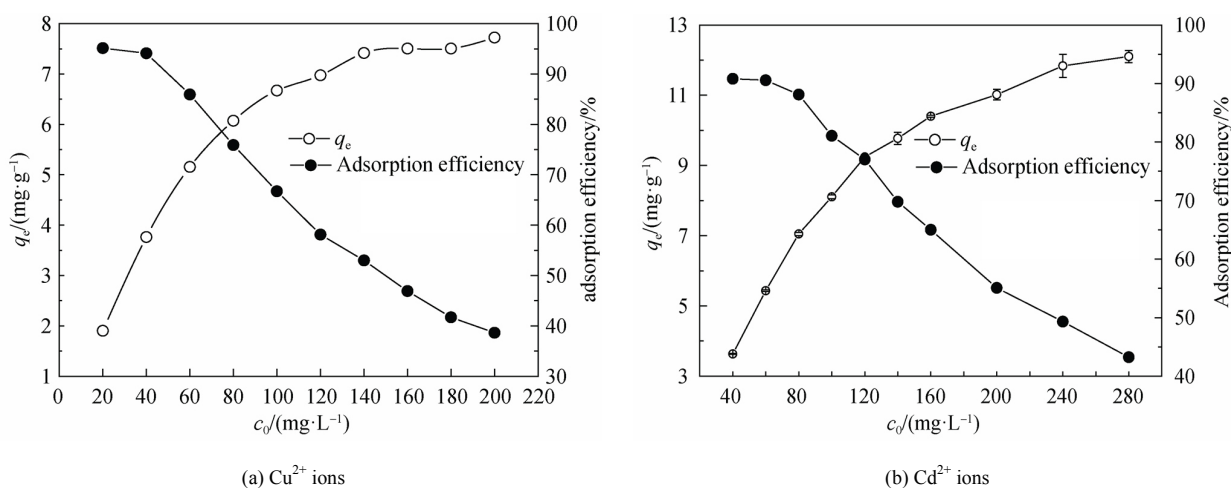


图 7 初始 Cu²⁺和 Cd²⁺离子浓度对纳米伊/蒙黏土吸附水中 Cu²⁺和 Cd²⁺离子吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of initial Cu²⁺ or Cd²⁺ ions concentration on adsorption performance of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions onto nano-sized I/S clay

Langmuir 等温吸附模型假定吸附发生在表面而且是单层吸附^[23]。由表 3 可知, Langmuir 等温吸附模型计算得到纳米伊/蒙黏土对 Cu²⁺和 Cd²⁺离子与

实验结果相近。Langmuir 等温吸附模型拟合结果的相关系数 R² 值均在 0.99 以上, 这表明 Langmuir 等温吸附模型可有效地拟合实验数据。由 Langmuir

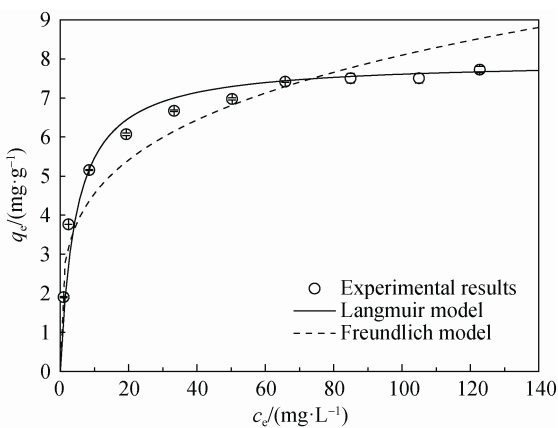
等温线模型得到的拟合值与实验数据吻合(见图 8)。

表 3 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

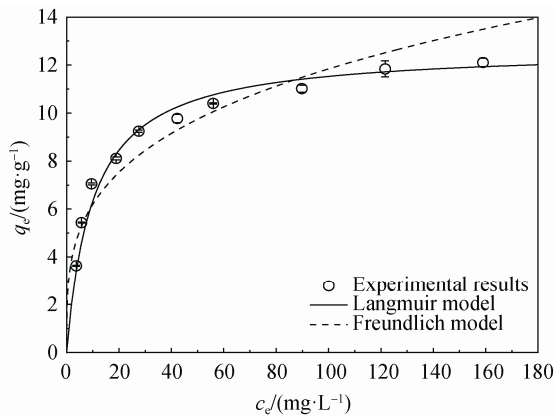
Table 3 Parameters calculated by Langmuir and Freundlich isotherm models for adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions onto nano-sized I/S clay

Heavy metal ions	Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_f/(mg \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
Cu ²⁺	7.99	0.19	0.9992	3.51	0.17	0.9566
Cd ²⁺	12.68	0.10	0.9980	3.24	0.28	0.8928

q_{max} —Maximum monolayer capacity of adsorbate; b —Langmuir isotherm constant; K_f and $1/n$ —Freundlich isotherm constant which indicate the capacity and intensity of the adsorption, respectively.



(a) Cu²⁺ ions



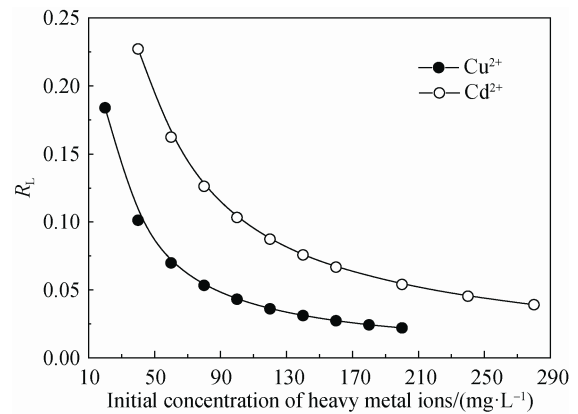
(b) Cd²⁺ ions

图 8 纳米伊/蒙黏土对 Cu²⁺和 Cd²⁺离子吸附量的实验值与等温吸附线

Fig. 8 Comparison of equilibrium isotherms between the experimental results and predicted data for adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions

同时, 根据无量纲参数 R_L (见式 6)的数值大小, 吸附强度有 4 种可能。即, 有利吸附($0 < R_L < 1$), 不利的吸附($R_L > 1$), 线性吸附($R_L = 1$)和不可逆吸附($R_L = 0$)。当初始重金属离子浓度范围为 40~280 mg/L 时, 纳米伊/蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的 R_L 的值在

0.20 和 0.022 之间(见图 9), 均小于 1, 这表明实验条件有利于吸附的进行。由于 R_L 值随着初始重金属离子浓度的增加而降低, 在更高的重金属离子浓度时, 其吸附过程会逐渐趋近于不可逆($R_L = 0$)。虽然 Freundlich 等温线模型拟合结果也具有相对较高的相关系数(即 0.95 和 0.89), 但是低于用 Langmuir 等温线模型所获得的相关系数。另外, Langmuir 等温线的拟合值与实验数据的契合度高于 Freundlich 等温线(见图 8), 这表明 Langmuir 等温吸附模型可有效地描述其吸附过程。



R_L —Dimensionless parameter.

图 9 不同初始重金属离子浓度的 R_L 值

Fig. 9 Plot of R_L at various initial concentrations of heavy metal ions

3 结论

纳米伊/蒙混层黏土可有效地吸附脱除水中的 Cu²⁺和 Cd²⁺离子, 在优化条件下, 其优化吸附脱除率分别为 95.15%和 91.53%。吸附过程受溶液初始 pH 值、吸附剂用量、吸附时间、吸附温度和重金属离子初始浓度等因素影响。纳米伊/蒙黏土对 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的吸附量在溶液初始 pH 值大于 4 时趋于稳定; 单位黏土吸附量会随着黏土用量的增加而减少。吸附动力学实验结果表明, Cu²⁺和 Cd²⁺离子在纳米伊/蒙黏土的吸附符合准二级吸附速率模型。在热力学研究表明, 纳米伊蒙黏土吸附 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的熵变(ΔH)分别为 8.32 kJ/mol 和 5.47 kJ/mol, 为物理吸附过程。吸附过程的等温线数据符合 Langmuir 等温线模型, 其获得的单层纳米伊/蒙黏土对水中 Cu²⁺和 Cd²⁺离子的饱和吸附量分别为 7.99 mg/g 和 12.68 mg/g。

参考文献:

[1] AN H K, PARK B Y, KIM D S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution [J]. Water Res, 2001, 35: 3551-3556.

- [2] JIANG M, JIN X, LU X, et al. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay [J]. *Desalination*, 2010, 252: 33–39.
- [3] TURAN N G, ELEVLI S, MESCIB. Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments [J]. *Appl Clay Sci*, 2011, 52: 392–399.
- [4] HUANG Ruihua, WANG Bo, YANG Bingchao, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC-bentonite [J]. *Desalination*, 2011, 280: 297–304.
- [5] UNUABONAH E I, ADEBOWALE K O, OLU-OWOLABI B, et al. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93: 1–9.
- [6] 曹晓强, 张燕, 邱俊, 等. 膨润土对溶液中镍离子的吸附特性及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1448–1454.
CAO Xiaoqiang, ZHANG Yan, QIU Jun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1448–1454.
- [7] MARCO-BROWN J L, BARBOSA-LEMA C M, TORRE SANCHEZ R M, et al. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite [J]. *Appl Clay Sci*, 2012, 58: 25–33.
- [8] JIANG M, WANG Q, JIN X, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 170: 332–339.
- [9] ECHEVERRIA J C, ZARRANZ I, ESTELLA J, et al. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite [J]. *Appl Clay Sci*, 2005, 30: 103–115.
- [10] GUERRA D J L, SILVA R A R. Kinetic and thermodynamic studies of Brazilian illite-kaolinite in natural and intercalated forms as adsorbents to removal of Zn^{2+} from aqueous solutions [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2014, 45: 268–274.
- [11] REYNOLD R C. X-ray diffraction studies of illite/smectite from rock <1 μm randomly oriented powders, and <1 μm originated powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts [J]. *Clay Clay Miner*, 1992, 40(4): 387–396.
- [12] VELDE B, BRUSEW A M. Composition variation in component layers in natural illite/smectite[J]. *Clay Miner*, 1986, 34: 651–657.
- [13] 雷新荣, 刘惠芳, 陆琦. 沉积地层中伊蒙混层黏土矿物的晶体结构晶体化学研究[J]. *沉积学报*, 1997, 15: 98–103.
LEI Rongxin, LIU Huifang, LU Qi, et al. *Acta Sedimentol sin(in Chinese)*, 1997, 15: 98–103.
- [14] MIROSLAC H, NORBENRT C, VLADIMIR S. Rare-earth elemental systematics of mixed-layered illite-smectite from sedimentary and hydrothermal environments of the western Carpathians (Slovakia) [J]. *Chem Geol*, 2008, 249: 167–190.
- [15] REYNOLDS R C Jr, HOWER J. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites[J]. *Clay Clay Miner*, 1970, 18: 25–36.
- [16] SARI A, TUZEN M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, 170: 155–163.
- [17] OZDES D, DULAN C, SENTURK H B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by using Turkey illite clay[J]. *J Environ Manage*, 2011, 92: 3082–3090.
- [18] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays [J]. *Colloid Surf A*, 2006, 277: 191–200.
- [19] SARI A, TUZEN M. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite [J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 88/89: 63–72.
- [20] SMITH J M, VAN NESS H C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4th ed [M]. USA: McGraw-Hill, 1987.
- [21] NJOKU V O, AZHARUL ISLAM M, ASIF M, et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H_3PO_4 -activated langsat empty fruit bunch [J]. *J Environ Manage*, 2015, 154: 138–144.
- [22] JIANG M, WANG Q, JIN X, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 170: 332–339.
- [23] DAWODU F A, AKPOMIE K G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite [J]. *J Mater Res Technol*, 2014, 3(2): 129–141.