

膨润土对重金属离子的吸附动力学^①

夏海萍

柯家骏

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘要 研究了膨润土对溶液中重金属离子 Cu^{2+} 的吸附动力学。实验结果表明: (1) 膨润土对 Cu^{2+} 离子的吸附过程可分为三个阶段: 初始阶段 ($t \leq 3 \text{ min}$) 满足于方程 $dC/dt = -A \cdot e^{-mt}$; 中期阶段 ($3 \text{ min} \geq t < 10 \text{ min}$) 是从初始阶段到后期阶段的过渡阶段; 后期阶段 ($t \geq 10 \text{ min}$) 满足于方程 $dC/dt = -k \cdot C$ 。(2) 吸附速度常数随吸附温度的提高而增加, 且与温度 T 之间的关系符合 Arrhenius 公式, 实验测得吸附活化能 $E = 24.88 \text{ kJ/mol}$, 吸附频率因子 $A = 2400 \text{ s}^{-1}$ 。

关键词 膨润土 重金属离子 Cu^{2+} 吸附动力学

膨润土自溶液中吸附重金属的反应是一个非均相固液反应, 影响该反应的因素很多也很复杂, 所以这方面的研究报道甚少。另一方面, 膨润土吸附动力学的研究对于生产实际中利用膨润土生产高效活性白土、橡胶工业用白炭黑、日化工业用矿物凝胶、电池制造业用新型固体电解质以及石化工业用新型重油裂解催化剂等是具有重要意义的^[1-6]; 近年来, 膨润土在环境工程中显示出良好的应用前景^[7-10]。本文将膨润土对重金属离子 Cu^{2+} 的吸附反应为例, 研究其吸附反应的动力学。

1 实验

1.1 原料

原料是产于河北省张家口地区的浅粉红色钙基膨润土, 粒度-200目大于97%。粉末X射线衍射表明:

主要物相为蒙脱石(占82%, 亚甲基兰法测定), 伴生物相为方英石。蒙脱石的组成为 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 该膨润土样品的主要化学成分见表1。

1.2 方法

表1 膨润土样品的化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
含量/%	60.09	11.22	1.46	3.02	3.22
成分	Na_2O	K_2O	H_2O	TiO_2	灼烧*
含量/%	2.56	1.18	5.31	0.15	9.36

注: 灼烧温度为 950°C 。

在搅拌速度为 1200 r/min 的条件下, 将一定量的膨润土粉末加入到含有重金属离子 Cu^{2+} 的硫酸铜(A. R.)溶液中进行搅拌吸附(液: 固 = $100:1$), 间隔一定时间抽取试样, 用离心机分离取出上清液, 分析其中重金属离子 Cu^{2+} 的含量。

1.3 分析

用 PE-4000 型原子吸收光谱仪进行溶液样品中重金属离子的含量分析。固体粉末样品用西门子 D-500 型 X 射线衍射仪分析。

2 结果与讨论

2.1 膨润土吸附 Cu^{2+} 离子动力学方程的确定

以溶液中 Cu^{2+} 离子浓度 (C_R) 的对数 $\ln C_R$ 对吸附时间 t 作图, 得到图1。从图中可以看出: 在吸附反应的初期, Cu^{2+} 离子浓度下降很

① 北京中关村地区联合分析测试中心资助 收稿日期: 1994-11-02; 修回日期: 1995-03-03

快,即吸附速度很快;在吸附反应的后期(当吸附时间 $t > 10 \text{ min}$ 以后),吸附速度明显减慢,此时 $\ln C_R$ 与 t 之间呈负线性相关,即膨润土对溶液中 Cu^{2+} 离子的吸附符合一级反应动力学方程,可用 $\ln C_R = -k \cdot t + B$ 来表示(其中, k 是吸附速率常数; B 是与溶液浓度有关的常数项)。

2.2 温度对膨润土吸附 Cu^{2+} 动力学的影响

图2示出温度对吸附速度常数 k 值的影响。从图中可以看出,随吸附温度的升高, k 值

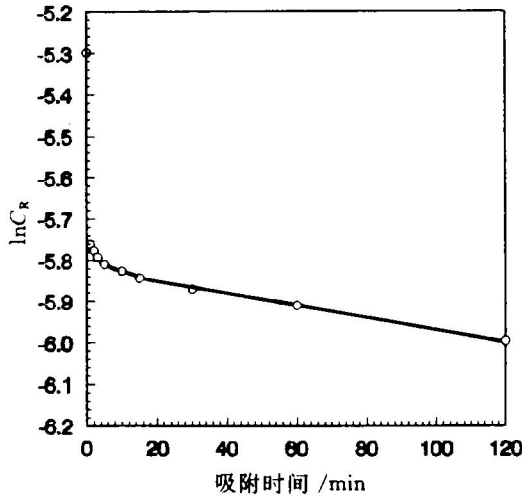


图1 $\ln C_R \sim t$ 曲线(25 °C)

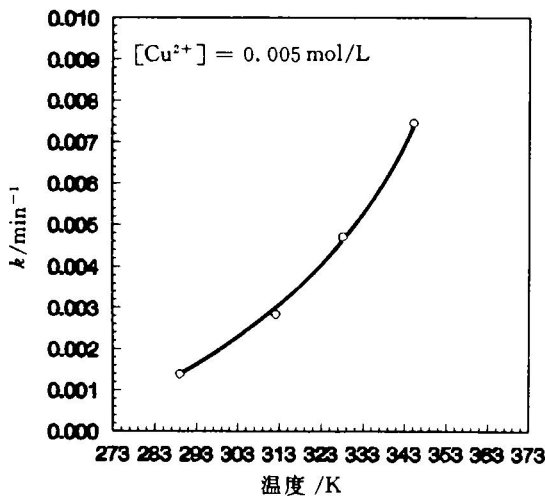


图2 温度对吸附速度常数 k 值的影响

增加。若以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,则可知 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间呈线性相关,用最小二乘法对其回归可得方程:

$$\ln k = -\frac{2992.15}{t} + 3.76 \quad (1)$$

其线性相关系数为 $r = 0.9995$ 。若将方程(1)与 Arrhenius 公式对比,可以得到吸附的活化能为 $E = 24.88 \text{ kJ/mol}$; 吸附的频率因子 $A = 2400 \text{ s}^{-1}$ 。

2.3 溶液浓度对膨润土吸附 Cu^{2+} 离子动力学的影响

(1) 溶液浓度对 Cu^{2+} 吸附率(η)的影响

图3示出初始 Cu^{2+} 离子浓度对膨润土吸附率的影响。从图中可以看出:初始阶段的吸附速度很快(即吸附率上升很快),随后逐渐减慢,并趋向平衡;趋于平衡时,膨润土对 Cu^{2+} 离子的吸附率是随初始 Cu^{2+} 离子浓度的升高而降低。另外,从图中也可以看出,随初始 Cu^{2+} 离子浓度的增加,膨润土达到吸附平衡的时间也越长,即吸附曲线的斜率也越大。

(2) 溶液浓度对初始阶段膨润土吸附 Cu^{2+} 离子的影响

从图1中曲线可以看出:初始阶段吸附速度很快,其遵循的规律与后期($t > 10 \text{ min}$)的

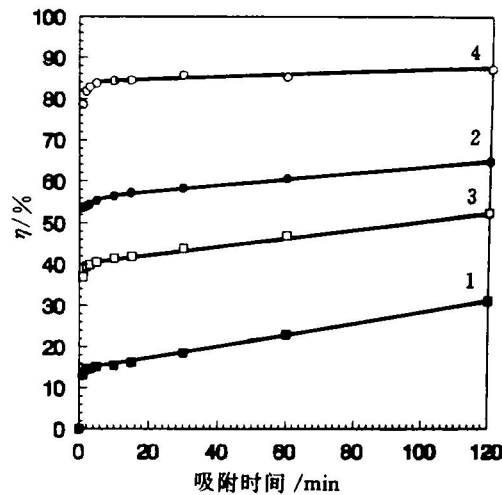


图3 浓度对 Cu^{2+} 离子吸附率 η 的影响(25 °C)

1— $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol/L}$; 2— $[\text{Cu}^{2+}] = 0.003 \text{ mol/L}$;
3— $[\text{Cu}^{2+}] = 0.005 \text{ mol/L}$; 4— $[\text{Cu}^{2+}] = 0.020 \text{ mol/L}$

不同,即不能简单地用一级反应动力学方程来描述。为了解溶液浓度对吸附初始阶段的影响,采用二次样条拟合技术对实验数据进行处理。图4是根据获得的结果而作的相对吸附速度 $d\eta/dt \sim t$ 曲线图。

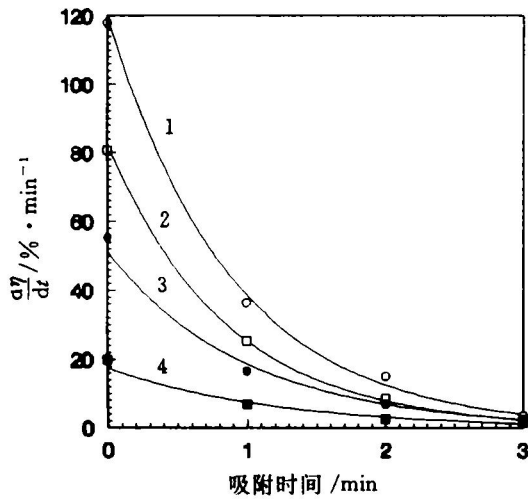


图4 $d\eta/dt \sim t$ 曲线图(25℃)

1— $[Cu^{2+}] = 0.001 \text{ mol/L}$; 2— $[Cu^{2+}] = 0.003 \text{ mol/L}$;
3— $[Cu^{2+}] = 0.005 \text{ mol/L}$; 4— $[Cu^{2+}] = 0.020 \text{ mol/L}$

从图4中可以看出,在吸附的初始阶段,膨润土对 Cu^{2+} 离子的相对吸附速度随吸附时间的延长而迅速下降,且这种下降趋势与初始 Cu^{2+} 离子浓度无关;另一方面,在吸附时间相同时,相对吸附速度随初始 Cu^{2+} 离子浓度的增加而降低。

若以 $\ln(d\eta/dt)$ 对 t 作图,则可知相对吸附速度 $d\eta/dt$ 与吸附时间 t 之间线性相关,即存在以下关系式:

$$\ln\left(\frac{d\eta}{dt}\right) = -m \cdot t + n \quad (2)$$

式中 m —与吸附剂膨润土有关的系数,近似为1.2; n —与溶液初始浓度有关的系数,它表示 $t \rightarrow 0 \text{ min}$ 时,相对吸附速度的对数,即 $n = \ln(d\eta/dt)_{t \rightarrow 0}$ 。 n 的具体数值列于表2。

另一方面,由于存在以下关系式:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

方程(2)可以改写为:

$$\frac{dC}{dt} = -A \cdot e^{-mt} \quad (4)$$

(3) 溶液浓度对膨润土吸附 Cu^{2+} 离子反应后期的影响

表2 系数 n 的值

$C_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.001	0.003	0.005	0.020
n	4.76	4.40	4.05	3.30

表3列出在不同初始 Cu^{2+} 离子浓度(C_0)下,膨润土对 Cu^{2+} 离子吸附速度常数 k 值及与浓度有关的常数项 B 。

表3 吸附速度常数 k 和常数 B 的值

$C_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.001	0.003	0.005	0.020
$k/10^3 \text{ min}^{-1}$	1.89	1.88	1.89	1.89
B	-8.74	-6.63	-5.82	-4.06

从表3中可以看出,速度常数 k 的值与浓度无关,而常数 B 值随溶液中初始 Cu^{2+} 离子浓度的增加而增加。经回归计算可以得出 B 值与 C_0 之间存在以下关系式:

$$B = 1.55 \ln C_0 + 2.19 \quad (5)$$

其线性相关系数为 $r = 0.9989$ 。

2.4 讨论

膨润土对溶液中重金属离子的吸附是一个复杂的非均相固液反应,起吸附作用主要是其中的主要组成矿物蒙脱石。所以,膨润土对溶液中重金属离子的吸附主要是由蒙脱石吸附的。蒙脱石对溶液中重金属离子的吸附主要是由两部分组成:层间离子交换吸附和表面离子吸附;在某些情况下还可能在膨润土的表面形成表面化合物,从而产生表面沉淀吸附。

蒙脱石对溶液重金属离子的吸附大致可分为三个阶段:初始阶段,吸附与固液界面的形成密切相关,以表面离子吸附为主;后期阶段,吸附与固液界面中发生的离子交换有关,以层间离子交换吸附为主;中期阶段是初始阶段和后期阶段的一个过渡阶段。即表现为经不同的吸附时间后,吸附过程遵循不同的规律。

(下转 65 页)

~180 h, 焙烧一台阳极约消耗电能 25 000 kW·h/台; 而在槽外铸型和焙烧一台阳极约消耗烟煤 8 t/台, 故每焙烧一台阳极可节约能源价值达币 6 550 元/台。萍乡铝厂 60 kA 铝电解系列第二期工程安装 40 台槽, 则可节约焙烧阳极的能耗价值达币 26.2 万元。

(2) 在槽外铸型和焙烧阳极较之槽内通电焙烧法每台阳极可缩短焙烧时间 90~100 h, 由此每台铝电解槽可相应增加产铝时间 4 d。萍乡铝厂 60 kA 铝电解系列第二期工程 40 台槽则可增加产值币 122.4 万元。

(3) 由于槽外铸型和焙烧阳极简化了工序, 施工方便, 可大大节约劳动工时, 因而降低了工资成本。

6 结语

60 kA 侧插自焙阳极铝电解槽的阳极采用

槽外铸型和节能焙烧在技术上完全可行, 在经济上有利。与槽内铸型和通电焙烧相比较, 槽外铸型和节能焙烧具有以下优点:

(1) 阳极锥体成长更趋均匀, 焙烧后的炭素阳极具有良好的导电性能和机械强度, 可完全满足铝电解工艺的要求。

(2) 可大幅度节约能源消耗。槽外焙烧一台阳极所消耗的能源价值不到槽内焙烧一台阳极所消耗能源价值的 18%。

(3) 由于缩短了阳极焙烧时间, 每台电解槽可相应增加铝产量约 1.7 t。

(4) 简化了操作工序, 易于施工, 劳动强度大大降低。

因此可以认为, 60 kA 侧插自焙阳极铝电解槽的阳极采用槽外铸型和节能焙烧具有较高的技术经济价值, 值得推广应用。

(编辑 吴家泉)

(上接 53 页)

提高吸附温度, 会使溶液中的活化离子数增加, 吸附过程中发生的有效碰撞数增多; 另一方面, 也导致蒙脱石与水溶液之间形成的固液界面发生改变, 使吸附过程更易于进行, 所以使吸附速度常数 k 也随之增加。

3 结论

(1) 根据膨润土对 Cu^{2+} 离子吸附所遵循的动力学方程, 可以将其分为三个阶段: 初始阶段 ($t \leq 3 \text{ min}$), 满足于方程 $dC/dt = -A \cdot e^{-mt}$; 中期阶段 ($3 \text{ min} < t < 10 \text{ min}$), 是从初始阶段到后期阶段的过渡阶段; 后期阶段 ($t \geq 10 \text{ min}$), 满足于方程 $dC/dt = -k \cdot C$ 。

(2) 吸附速度常数 k 随吸附温度的提高而增加, 且 k 与温度 T 之间的关系符合 Arrhenius 公式。实验测得其吸附活化能 $E = 24.88$

kJ/mol, 吸附频率因子 $A = 2400 \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献

- 于 乾. 硅酸盐通报, 1991, 11(3): 49-52.
- 林祖襄等. 无机材料学报, 1990, 5(4): 372-374; 1992, 7(1): 87-91.
- 林枫凉, 王文楼. 无机材料学报, 1991, 6(3): 294-299.
- 夏海萍, 柯家骏. 无机材料学报, 1994, 9(3).
- 梁 娟, 王善均主编. 催化剂新材料. 北京: 化学工业出版社, 1990: 52-74.
- Jia-Jun Ke, Sorensen E. Mineral Proc and Extractive Metall Rev, 1992, 9: 107-124.
- 柯家骏等. 重庆环境科学, 1993, 15(1): 4-6.
- 夏海萍, 柯家骏. 见: 中国化学会第四届全国应用化学学术会议论文集. 成都科技大学出版社, 1994: 142-144.
- 夏海萍, 柯家骏. 见: 中国金属学会第九届/中国有色金属学会第四届冶金物理化学学术年会论文集. 广州, 1994.
- 夏海萍. 博士学位论文. 中国科学院化工冶金研究所, 1994:

(编辑 李 军)