文章编号:0253-9993(2007)08-0854-06

pH 和离子强度对泥煤吸附镍的影响

刘峙嵘,韦 鹏,曾 凯

(东华理工学院 应用化学系, 江西 抚州 344000)

摘 要:为了更好地使泥煤用来修复含镍废水,采用批次法研究了 pH、离子强度以及不同阴阳 离子对泥煤吸附镍的影响.实验表明,pH 是影响吸附的重要因素,随 pH 的增加镍吸附量增大, 反应速率也增大. Elovich 方程和动力学二级方程可以描述泥煤吸附 Ni²⁺的动力学过程. 随离子 强度的增大,泥煤对镍的平衡吸附量减小,平衡吸附量减小的程度也变小. 阳离子对吸附影响的 顺序为:过渡金属 > 碱土金属 > 碱金属; 阴离子对镍吸附也有一定影响.

关键词: 泥煤; 镍; 吸附; pH; 离子强度

中图分类号: P618.117 文献标识码: A

Effect of pH and ion strength for nickel adsorption on peat

LIU Zhi-rong, WEI Peng, ZENG Kai

(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: In order to better apply peat to remedy for nickel waste-water, the influences of pH, ion strength and kind of cations and anions for nickel adsorption were studied using the method of batch. The results show that the reaction is dependent on pH value. The adsorption capacities and adsorption rates increase with the increase of pH value. The kinetics data were linearised to Elovich and second kinetic equation. The equilibrium adsorption capacities decrease with the increase of ion strength. The order of influence by cations is transition metal > alkaline earth metal > alkali metal. The anions also exercise some influence on nickel adsorption.

Key words: peat; nickel; adsorption; pH; ionic strength

在过去的40多年里,人们对于泥煤进行了广泛的研究,原因归于其为极性多孔材料;价格低廉使用 方便;在自然条件下泥煤吸附许多元素造成生态系统中这些元素含量极低.在泥炭层中发现了锌、铅、 铬、铜和汞等重金属^[1].泥煤还会吸附地下水中碘、锶、铯、铀和铅等有毒重金属^[2].

向污水中投加活性炭或其它适宜吸附剂能有效除去其中污染物^[3]. 泥煤被证明是污水纯化的高效吸 附剂和过滤介质^[4,5]. 研究及实际应用都证明泥煤能很好地除去固体悬浮物、异味、有机物、石油与其它 营养物质. 水处理中主要考虑的是如何降低某种污染物到可接受水平的成本问题,因为污水处理系统占项 目投资的很大比例. 泥煤作为一种天然的吸附剂被研究广泛证明可很好地处理各种污水,且在吸附性能和 成本控制方面均好于碳、硅、氧化铝^[6]. 本文以缓冲溶液调节溶液 pH,采用批次法研究了 pH 和离子强 度对泥煤吸附镍的影响,以探讨镍在泥煤上的吸附过程,为泥煤用于含镍废水的处理提供有益的数据.

收稿日期: 2006-10-19 责任编辑: 高雪梅

基金项目:国家留学基金管理委员会资助项目(22307805);核资源与环境教育部重点实验室开放基金资助项目(051104);东华理工 学院博士基金资助项目(DHB0504)

作者简介:刘峙嵘 (1969 –),男,江西莲花人,博士,副教授. Tel: 0794 – 8258099, E – mail: liu – zhi – rong – oyx@ sohu. com

1 实 验

泥煤产自爱尔兰,先在105 ℃烘箱里放置24 h,然后过60 目土壤筛.实验所用试剂均为分析纯,主要仪器: Vario EL型 CHNS 元素分析仪(德国 Elementar 公司)、EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱-红外显微镜联用仪(德国 Bruker 公司)、SHA - C型数显恒温水浴振荡器(常州国华电器有限公司)、pHS - 3C型酸度计(杭州东星仪器设备厂)、GGX - 9 原子吸收分光光度计(地质矿产部北京地质仪器厂)等.

用不同 pH 缓冲溶液配制 Ni²⁺标准溶液(由前期实验可知,缓冲溶液对镍的分析没有影响),取一定量的 Ni²⁺标准溶液,加入到有 1 g 泥煤的碘量瓶中,在 30 ℃,85 r/min 转速下振荡吸附,吸附平衡后进 行离心,取上层清液,用火焰原子吸收分光光度计测定浓度,考察不同 pH、温度、时间和浓度对吸附的 影响时,改变 pH 值和离子强度的数值,其余操作相同. 镍吸附率和吸附量的计算公式为

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \ Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W},$$

式中, *R* 为吸附率,%; *C*₀ 为水相中 Ni²⁺ 的初始浓度, mg/L; *C*_e 为吸附平衡时水相中 Ni²⁺ 的浓度, mg/L; *C*_t 为 *t* min 时水相中 Ni²⁺ 的浓度, mg/L; *V* 为水相体积(反应液体积), L; *W* 为泥煤干质量, g; *Q*_t 为 *t* min 内 Ni²⁺ 在泥煤中的吸附量, mg/g.

2 结果与讨论

2.1 泥煤的理化性质

泥煤元素组成质量百分含量 w(C) = 54.27%, w(H) = 5.69%, w(O) = 39.34%, w(N) = 0.70%.

泥煤的元素组成与其腐殖度、矿化度有关,H:C= 1.26:1,表明腐殖度偏低;C:N=90.45:1,表明矿化度 偏高.由图1可知,1711 cm⁻¹出现的峰是以二聚体存 在的羧酸和C=O伸缩振动的吸收峰,结合3377 cm⁻¹ 出现的O-H的宽吸收峰,说明泥煤中存在羧基、羟基 等可参与吸附的活性含氧官能团,另外还有很多脂肪及



Fig. 1 The FTIR spectra of peat

芳香族官能团. 泥煤的红外光谱与腐殖酸的红外光谱很相似^[7-9],说明泥煤中含有大量的腐殖酸. 泥煤中 官能团的特征吸附带归属见表1.

表 1 泥煤的红外光谱的特征吸收带归属^[10~16] Table 1 The ascription of absorption bands in FTIR spectra of peat

吸收带位置/cm ⁻¹	归属
3 377	缔合—OH 伸缩振动吸收 $ u_{ m (OH)}$ 和缔合—NH 伸缩振动吸收 $ u_{ m (NH)}$
2 922	— CH_2 的不对称收缩振动 $ u_{\mathrm{as(CH)}}$ 和二聚体羧酸中—OH的伸缩振动 $ u_{\mathrm{(OH)}}$ 的重叠峰
2 854	脂肪— CH_2 对称伸缩振动吸收 $\nu_{s(CH)}$
1 711	羧酸的二聚体和羰基官能团的 C $=$ O 伸缩振动吸收 ν (C $=$ O)
1 613	芳环的骨架 C = C 振动吸收 ν _(C=C) , Η 键缔合 C = O 吸收 ν _(C=O) 等相互叠加吸收峰
1 514	芳香族 C == C 骨架振动吸收 $\nu_{(C=C)}$, 仲胺伸缩振动吸收 $\nu_{(NH)}$
1 430	脂肪 C—H 的弯曲振动 $\delta_{(CH)}$ 和羧酸中 $\delta_{(OH)}$ 与 $ u_{(C=0)}$ 之间偶合产生的吸收
1 370	醇或羧酸类的 O—H 弯曲振动 δ _(OH)
1 270	酚、醇、芳醚、酯、羧酸官能团中的 C—O 伸缩振动 $\nu_{(C-0)}$, $\nu_{(C-0-C)}$, $\nu_{(C-0H)}$, 游离 O—H 的变形振动 $\delta_{(C-0-H)}$ 和胺类的 C—N 伸缩振动 $\nu_{(C-N)}$
1 159	烷氧基和脂肪醚的 C—O 的伸缩振动吸收 $ u_{(C=0)}$
1 063	0—H 的伸缩振动 ν _(0H) ; Si—O 的伸缩振动 ν _(Si=0) 和 Si—O—Si 的变形振动 δ _(Si=O-Si)
613	C—H 的变形振动 δ _(CH)

7

6

້໑ 5

3

2

0

图 2

100

8(

50

100 t / \min

吸附量/mg· 4 pH=7

pH=6

pH=5

pH=4

pH=3

pH=2

200

250

150

不同 pH 的吸附动力学曲线

The adsorption kinetics curves of different pH value

2.2 pH 对吸附动力学的影响

泥煤在不同 pH 值时对镍的吸附动态如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 镍在泥煤上的吸附过程可以分为2 个 阶段:① 泥煤上可吸附镍的空位点较多,Ni²⁺与泥煤 迅速反应达到较大值阶段: ② 吸附量稳定平衡阶段, 此过程可能与镍进入泥煤颗粒内部后点位排列有一定 关系. 当 pH = 7 时, 泥煤对镍的吸附量在100 min内已 经达到平衡,而 pH = 2 时,则至少需要 300 min 才能 达到平衡状态.介质 pH 增加,吸附量增大,到达平衡 吸附量的时间降低,并目增加了吸附反应速率.

由图2还可以看出, pH值升高吸附量增大, 低 pH值不利于吸附, 这是因为过渡金属离子——镍与 H^{\dagger} 都有空轨道,易接受氧(氮、硫)的孤对电子.当 pH 值较低时, H^{\dagger} 竞争能力较强,泥煤不易与镍离 子配位,另外或许由于H⁺能够与泥煤中羧基、羟基基团作用使其质子化,进而与N²⁺产生静电斥力,严 重地阻碍了 Ni²⁺与泥煤上活性基团配位. 适宜的 pH 值为 4~9. 高于此 pH 值范围, 金属镍元素容易发生 水解,不利于吸附.

Fig. 2

2.3 泥煤吸附镍前后的红外光谱

由于红外光谱的复杂性,它虽还不能完全反映出所 测有机质的全部结构性质,但其提供的信息可为我们研 究泥煤吸附机理提供有益的帮助. 泥煤在不同 pH 下吸 附镍前后的 FTIR 变化如图 3 所示, 原泥煤中以二聚体 存在的羧酸在1710 cm⁻¹吸收峰随着 pH 增加,结合的 镍量增多,虽然没有大的位移,但峰强度越来越小,在 pH =7 时已经没有峰值, 说明羧酸根已经全部电离成羧 酸根离子,伴随着该峰的减弱和消失分别在1607~ 1 615 cm⁻¹和 1 409 ~ 1 420 cm⁻¹出现对应于羧酸盐 COO⁻基的不对称与对称伸缩振动吸收,峰强度比原泥 煤均有不同程度的增加,而原泥煤中羧基以-COOH形



Fig. 3 The FTIR spectra of Ni-Peat complex 2~9-----pH=2~9条件下吸附了镍的泥煤的红外光谱

式存在,没有电离,所以在1409~1420 cm⁻¹内没有吸收峰,吸附后峰强度随 pH 的增加而增大,说明镍 与泥煤中的羧基发生了离子交换或络合. OH 在 3 500 ~ 3 000 cm⁻¹吸收峰发生了不同程度向长波方向的偏 移,可能是由于羧基电离,它的—OH 伸缩振动吸收减弱,而缔合—NH 没有参与配合,所以峰值向

3 400 cm⁻¹附近偏移. 在 1 270 cm⁻¹附近的峰 值有不同程度的降低趋势,可能是由于羧基电 离,因此游离的 OH 减少造成的,进一步说明 了羧基与镍离子结合的可能性. 虽然观察 --OH峰有所变化,但仅从红外光谱尚不能确 定酚羟基参与吸附.

2.4 动力学模型

将不同吸附时间泥煤对镍的吸附量与表2 中的经典动力学方程拟合,确定描述镍在泥煤 上吸附动力学过程的最优方程形式,以模型线 性化系数 R² 的大小来判断模型优劣.

由表3可看出,除了 Elovich 方程和动力

表 2 供拟合的动力学方程

方程名称	方程式	简化形式
动力学一级方程 抛物线方程	$lg(1 - Q_t/Q_e) = -K_a t + A$ $Q_t/Q_e = R_1 t^{1/2} + C$	$Y = a + bt$ $Y = a + bt^{1/2}$
Elovich 方程	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	$Y = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$
双常数方程 动力学二级方程	$\begin{split} & \lg Q_t = \lg a + b \lg t \\ & Q_t / (Q_e - Q_t) = k_2 t + a \end{split}$	$Y = a + b \lg t$ $Y = bt + a$

注: Q_t 为t时间内泥煤对镍的吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; t 为吸附反应时间, min; K_a 为表观吸附 (解吸) 速率常数; R 为相对 扩散系数; k_2 为反应速率常数; $a, b, A, \alpha, \beta, C$ 均为常数; Y 为 因变量.

学二级方程的线性相关系数较高之外,其它的方程与实验数据的相关性都不太好;如果实验数据与 Elovich 方程具有较高的相关性,说明泥煤对镍的吸附属非均相的扩散过程,不是简单的一级反应,而是一个 由反应速率和扩散综合控制的过程. Elovich 方程的表达式为

$$\mathrm{d}Q_t/\mathrm{d}t = \alpha \mathrm{e}^{-\beta Q_t}$$

取相同的边界条件得到

$$Q_t = \left[\ln(1 + \alpha \beta t) \right] / \beta,$$

式中, α , β 为方程参数, α 为在吸附零点处的化学作用吸附速率, 即 $Q_i \rightarrow 0$ 时, $dQ_i/dt \rightarrow \alpha$; α 仅在反应最 初极短的时间内对反应速率起作用, 可见随着 pH 的增加, 在反应最初极短的时间内反应速率增加; β 则 与表面覆盖度及化学吸附活化能有关, β 值小, 不仅吸附速率大, 而且吸附随着吸附量增加而下降的程度 也小, 实验中 β 值随着 pH 的增加存在一个先小后大的过程.因此, 泥煤对镍的吸附随着 pH 的变化可能 存在着一个吸附机理的转变.

рН	参数	一级动力学方程	抛物线方程	Elovich 方程	双常数方程	二级动力学方程
	a	-0.148 5	0.1214	0. 182 9	-0.692 5	0.3524
2	b	-0.004 1	0.063 1	2.664 8	0.4557	0.0207
	R^2	0.864 9	0.882 3	0.991 1	0.902 8	0.9505
	a	-0.294 3	0.352 9	1.365 1	-0.186 2	0.478 2
3	b	-0.006 9	0.058 0	2.909 0	0.2667	0.071 0
	R^2	0.9178	0.852 5	0.988 4	0.9077	0.9869
	a	-0.4027	0.447 0	5.832 6	0.139 8	1.251 0
4	b	-0.007 0	0.052 4	1.936 2	0.2267	0.086 4
	R^2	0.8107	0.771 2	0.981 5	0.8764	0.9561
	a	-0.379 2	0.381 1	3.3761	0.090 0	0.986 1
5	b	-0.008 5	0.063 2	1.4687	0.294 9	0.1171
	R^2	0.794 8	0.733 5	0.962 0	0.8391	0.9594
	a	-0.377 9	0.7057	6 785. 466 4	0.615 6	2.042 1
6	b	-0.024 4	0.032 2	2.254 8	0.1017	0.238 0
	R^2	0.967 1	0.8978	0.993 9	0.9706	0.9529
	a	-0.578 8	0.752 5	72 147.719 1	0.646 2	-0.6404
7	b	-0.024 8	0.028 6	2. 592 9	0.092 3	0.6718
	R^2	0.991 0	0.789 2	0.9904	0.917 6	0.9947

表 3 不同 pH 值下镍在泥煤上吸附的动力学方程拟合 Table 3 Kinetic equation fitting for nickel adsorption on peat at various pH values

2.5 离子强度对吸附动力学的影响

离子强度 *I* 等于溶液中每种离子 *i* 的质量摩尔浓度 m_i 乘以该离子的价数 Z_i 的平方所得诸项和的一半, 即 $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$. 由图 4 (a) 可知,离子强度的改变对到达吸附平衡的时间影响不大.由图 4 (b) 可 知,随着离子强度的增加,泥煤对 Ni²⁺的平衡吸附量减小,去除率减小的程度也变小.这是由于支持电 解质离子参与了表面反应,即溶液中 Na⁺与 Ni²⁺离子竞争泥煤的表面位,离子强度增大,实际上就是 NaNO₃ 浓度增大,故溶液中 Na⁺与泥煤的结合力加强,从而导致泥煤对 Ni²⁺的吸附减弱^[17].

2.6 不同阴离子对吸附的影响

不同阴离子对吸附的影响如图 5 (a) 所示,当向溶液中加入 Na₃PO₄ 溶液时,由于 Na₃PO₄ 溶液呈强 碱性,使溶液 pH 值增大而导致 Ni²⁺的吸附量增大,同时又由于增大了溶液中的离子强度,而导致 Ni²⁺的 吸附量减少,在这两种因素的共同作用下,当加入的 Na₃PO₄ 的离子强度不大时,吸附量随 Na₃PO₄ 浓度

的增加而增大,然后可能离子强度的作用大于 pH 的影响,吸附有个减小的过程,最后由于 pH 过高,导 致镍沉淀.因此如图 5 (a)所示有不规律的变化趋势.当加入 Na₂SO₄ 时,吸附量随着 Na₂SO₄ 浓度的增 加而减小,向体系中加入 NaCl 时,吸附量随 NaCl 浓度的增加而减小,但吸附量的变化幅度比加入 Na₂SO₄ 的小.这是因为加入介质后增大了溶液中的离子强度,离子强度随着介质浓度的增大而增大,在 Na⁺浓度一样的条件下, Na₂SO₄ 的离子强度比 NaCl 的离子强度更大,所以当加入 Na₂SO₄ 时吸附量的变化 幅度比加入 NaCl 时更大.





Fig. 4 Effect of ionic strength on adsorption kinetics and equilibrium adsorption



图 5 不同阴离子和阳离子对吸附的影响 Fig. 5 Influence of different anions and different cations on adsorption

2.7 不同阳离子对吸附的影响

为了考察吸附氛围对泥煤吸附 Ni²⁺的影响,选用3种具有代表性的介质(碱金属盐、碱土金属盐和 过渡金属盐)加入到体系中,考察阳离子对吸附的影响,结果如图5(b)所示.

可见 3 种介质的加入对泥煤吸附 Ni²⁺ 的影响差别较大,其影响大小顺序为 CdCl₂ > MgCl₂ > NaCl,作 用机理也相差较大.向体系中加入 CdCl₂ 时,由于 Cd²⁺ 也是过渡金属,能够与羧基发生配位,所以会与 Ni²⁺发生竞争吸附,使镍的吸附量 Q_{Ni} 减小.向体系中加入 MgCl₂ 时, Q_{Ni} 变化幅度相对减小,加入 NaCl 时 $Q_{Ni(II)}$ 减小幅度最小.这两种盐的加入,可能一方面使体系离子强度增加,干扰泥煤与 Ni²⁺之间的离子 交换吸附 (Q_1),使 Q_1 减少,且 Q_1 随盐浓度的增加减少量增大;另一方面由于盐析作用也导致 NiSO₄ 在 水溶液中的溶解度降低,使其趋向于较多地被泥煤物理吸附 (Q_2),使 Q_2 增加,且 Q_2 随盐浓度的增大而 增大,但物理吸附在总吸附量中占的比例较小.碱金属和碱土金属离子半径较小,无法与泥煤功能基团产 生配位作用,因此可以认为盐的加入对配位吸附 (Q_3)不造成影响.在 NaCl 或 MgCl₂存在下,泥煤对 Ni²⁺的平衡吸附量 Q_{Ni} 主要是 3 种形式吸附量之和 ($Q_{Ni} = Q_1 + Q_2 + Q_3$).向体系中加入 MgCl₂ 时,相同盐 浓度的体系,MgCl₂ 体系离子强度大于 NaCl 体系,致使 MgCl₂ 对 Q_1 的影响程度较大,相应 Q_{Ni} 较 NaCl 体 系小.不同溶液介质影响泥煤吸附 Ni²⁺的规律反映出配位吸附在吸附过程中起到主导作用^[18].

3 结 论

分批次吸附实验表明,泥煤对水溶液中的 Ni²⁺吸附较强,而且较快,吸附率或吸附量随着时间的延 长而增加,吸附过程可大致分为两个阶段,pH 是影响吸附的重要因素,随 pH 的增加吸附量增大,反应 速率也增大.吸附前后泥煤 FTIR 光谱的变化证实了羧基参与了泥煤与镍离子的作用. Elovich 方程和动力 学二级方程可以描述泥煤吸附 Ni²⁺实验数据.随离子强度的增大,泥煤对镍的平衡吸附量减小,平衡吸 附量减小的程度也变小.阳离子对吸附的影响明显,过渡金属盐对吸附的影响最大,碱土金属次小,碱金 属最小;阴离子对镍吸附有一定影响.不同离子形式对镍吸附的影响可能是由于离子强度、吸附机理共同 作用的结果.

参考文献:

- Glooschenko W A, Capobianco J A. Trace element content of northern Ontario peat [J]. Environment Science Technology, 1982, 16 (3): 187 ~ 188.
- [2] Sheppard S C, Gibb C L, Hawkins J L. Fate of contaminants during utilization of peat materials [J]. Journal of Environment Quality, 1989, 18 (4): 503 ~ 506.
- [3] Ahmed M N, Ram R N. Removal of basic dye from waste water using silica as adsorbent [J]. Environmental Pollution, 1992, 77 (1): 79~86.
- [4] Nawar S S, Doma H S. Removal of dyes from effluents using low cost agricultural by products [J]. Science Total Environment, 1989, 79 (3): 271 ~ 279.
- [5] Viraraghavan T, Dronamraju M M. Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A——Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control, 1993, 28 (6): 1 261 ~ 1 276.
- [6] Viraraghavan T, Ayyaswami A. Use of peat in water pollution control: a review [J]. Canadian Journal of Civil Engineering, 1987, 14 (2): 230 ~ 233.
- [7] 顾志忙,王晓蓉,顾雪元,等.傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征 [J].分析化学,2000, 28 (3): 314~317.
- [8] 顾雪元,顾志忙,王晓蓉. 土壤中腐殖酸与稀土离子作用的傅里叶变换红外光谱 [J]. 分析化学,2001,29 (5): 569~572.
- [9] Sierra M M D, Giovanela M. Structural description of humic substances from subtropical coastal environments using elemental analysis, FT – IR and C – 13 – Solid State NMR data [J]. Journal of Coastal Research, 2004, 42: 219 ~ 231.
- [10] 文启孝, 杜丽娟, 张晓华, 等. 土壤有机质研究法 [M]. 北京: 农业出版社, 1984. 225~226.
- [11] 李 丽,冉 勇,傅家谟,等. 超滤分级研究腐殖酸的结构组成 [J]. 地球化学, 2004, 33 (4): 387~390.
- [12] 曲荣君, 阮文举. 甲壳质-重金属离子配合物的红外光谱研究 [J]. 离子交换与吸附, 2000, 16 (3): 213~218.
- [13] 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1989. 99~198.
- [14] 中西香尔, PH 索罗曼. 红外光谱分析 100 例 [M]. 王绪明, 译. 北京: 科学出版社, 1984. 8~59.
- [15] 洪山海.光谱解析法在有机化学中的应用 [M].北京:科学出版社, 1981.7~75.
- [16] 蒋 疆,王 果. 草炭溶解态有机物质与 Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺络合物的红外光谱 [J]. 福建农林大学学报 (自然科学版), 2002, 31 (2): 266~269.
- [17] 吴宏海,吴大清. 溶液介质条件对重金属离子与石英表面反应的影响 [J]. 地球化学, 2000, 29 (1): 62~66.
- [18] 袁彦超,张明秋,容敏智,等. 交联壳聚糖树脂对 Ni (II) 的吸附行为研究 [J]. 化学学报, 2005, 63 (18): 1 753~1 758.