

海带对 Pb^{2+} 吸附动力学及热力学研究

曹 军¹, 尤雅婷², 李小涛³

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001; 3. 中国石化集团石油工程地球物理有限公司江苏分公司, 江苏 扬州 225007)

摘要:以海带作为吸附剂, 从动力学和热力学角度讨论了海带对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附情况以及溶液的 pH 值对吸附的影响。实验数据利用准一、准二级动力学模型以及 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式等进行拟合。实验表明, 海带对 Pb^{2+} 的吸附反应更符合准二级动力学方程及 Langmuir 吸附等温线; 吸附速率较快, 60min 内, 溶液中 Pb^{2+} 的去除率可达 90%。

关键词:海带; 吸附等温式; 动力学模型; Pb^{2+}

中图分类号: X714

文献标识码: A

文章编号: 1674-3636(2013)02-0338-03

0 引 言

重金属铅由于不能自然降解, 进而易通过食物链进入人体, 严重危害人类健康。(张淑琴等, 2008)。因此, 对采矿、冶炼、电镀等行业产生的含铅工业废水的处理问题一直是环保工作者研究的热点。活性炭、离子交换树脂、离子交换纤维、硅微囊等(罗道成等, 2004)吸附材料处理工业废水固然有良好的效果, 但其经济成本较高。

藻类主要是通过生物吸附的途径去除及回收重金属, 多采用知细胞与固定化细胞 2 种富集体系(李志勇等, 1997)。藻类群体外的胶质层主要由糖类、果胶质等大分子物质所组成, 易于和重金属形成缔合物或络合物, 附着在群体细胞的外胶上被改变形态, 从而降低污水中游离态 Pb、Zn 的含量, 实现解毒功能(温志良等, 2000)。藻类对金属离子具有较强的富集能力, 可作为生物吸附剂应用于工业污水中有机物和重金属的去除及回收, 是目前国外研究较多的一种处理水污染的方法(Christ et al, 1990)。

实验研究了海带吸附水溶液中 Pb^{2+} 的动力学和热力学特征, 并对相关参数影响其吸附性能进行了探讨。

1 实验材料和方法

1.1 实验原材料及试剂

原材料: 选择来自市场销售的海带。用自来水洗去海带表面附着的泥沙及盐类物质, 再用蒸馏水洗涤, 在实验室于低温(小于 60℃)下烘干、研磨, 过 0.15 mm 筛, 保存于干燥器中备用。

试剂: 0.01 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

1.2 实验仪器和设备

水浴恒温振荡器、电子天平、电热恒温干燥箱、原子吸收分光光度计、pH 计等。

1.3 试验方法

在 250 mL 锥形瓶中, 准确量取一定浓度的 Pb^{2+} 溶液 100 mL, 加入 0.2 g 海带粉, 分别进行溶液 pH 值、吸附动力学、吸附热力学试验。所有试验的振荡速度均为 120 r/min, 振荡一定的时间后过滤, 用原子吸收分光光度计测定溶液中的 Pb^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

取 100 mL 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液于一系列 250 mL 锥形瓶中, 分别调节 pH 值为 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 各加入 0.2 g 海带粉吸附剂于 25℃

下振荡 2h 后过滤,测量其吸附量。pH 值对海带吸附 Pb^{2+} 的影响如图 1 所示。

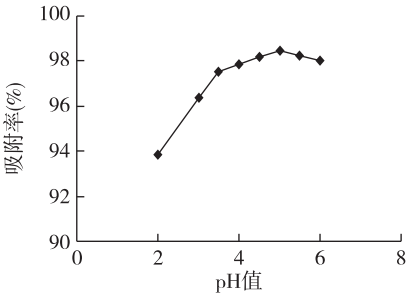


图 1 pH 值对 Pb^{2+} 吸附量的影响

由图 1 可以看出,海带对 Pb^{2+} 的吸附效率随 pH 值的升高而升高,在 2~4 之间变化较大,但在 pH 值大于 4.5 以后变化趋缓。很显然,在酸度较高的情况下,浓度较大的 H^{+} 与溶液中的 Pb^{2+} 竞争海藻细胞壁上的吸附位点,使得海带对 Pb^{2+} 的吸附效率降低(Doyle et al,1980;Gamham et al,1993)。实验得出海带吸附 Pb^{2+} 的最佳 pH 值范围为 4.5~5.5。

2.2 吸附动力学

取 100 mL 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液于一系列 250 mL 锥形瓶中,溶液 pH 值调至 4.5,投加 0.2 g 海带粉,在 25 ℃ 下分别振荡 10,30,60,90,100,110,120,150,180min。取出过滤,测定其吸附量。实验结果见图 2。

从图 2 可以看出,在前 30min,海带对 Pb^{2+} 的吸附速度较快;后 30min,吸附速度相对较慢。当吸附时间达到 60min 时, Pb^{2+} 吸附基本达到饱和,由此得出海带吸附 Pb^{2+} 的平衡时间为 60min。

海带吸附 Pb^{2+} 的准一级动力学方程可以表示为:

$$\lg(q_m - q_t) = \lg q_t - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{1}$$

准二级动力学方程可以表示为:

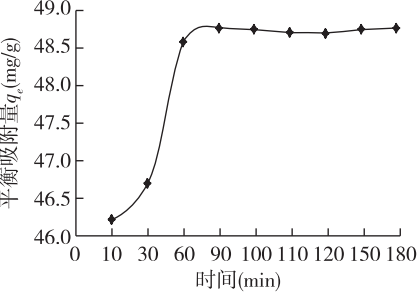


图 2 吸附时间对 Pb^{2+} 吸附量的影响

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

式(1)、式(2)中: q_m 、 q_t 分别表示最大吸附量和单位时间内对应的吸附量,mg/g; t 为反应时间,min; k_1 为反应速率常数,1/min; k_2 为反应速率常数,g/(mg·min)。动力学参数见表 1。

表 1 动力学模型参数

离子	准一级动力学参数		准二级动力学参数	
	R	$k_1/(1/\text{min})$	R	$k_2/[g/(\text{mg}\cdot\text{min})]$
Pb^{2+}	0.947 2	0.0591 87	0.999 9	0.056 028

从表 1 中不难看出,准二级动力学模型拟合后的方程其相关系数 R 均大于 0.99,它的精确度高于准一级动力学模型拟合后方程的相关系数,这说明海带对 Pb^{2+} 的吸附更符合准二级动力学模型。

2.3 吸附热力学

准确配制初始体积质量为 50, 80, 100, 200, 400, 600, 800,1 000 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液,各 100 mL 于一系列 250 mL 锥形瓶中,pH 值均调整为 4.5。分别投加 0.2 g 海带粉,分别在 20,25,30,35 ℃ 下振荡 60min,过滤,稀释后测量其浓度。将实验数据用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合。

Langmuir 方程为:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{3}$$

式(3)中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_m 为最大吸附量,mg/g; b 为吸附常数,L/mg。

Freundlich 方程式为:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

式(4)中, K_F 为吸附系数; C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb^{2+} 的浓度; $1/n$ 为吸附指数,通常数值在 0~1 之间。拟合参数见表 2。

由表 2 可以看出,海带对 Pb^{2+} 的吸附指数 $1/n$ 介于 0.3~0.5 之间,这表明海带对 Pb^{2+} 的吸附比较容易进行。随着温度的升高, K_F 变大,说明海带对 Pb^{2+} 的吸附能力增大。这可能是由于随着温度的升高,金属离子以及吸附剂的迁移加快,加速了金属离子与吸附剂表面的接触,在其他条件不变的情况下,饱和吸附量随之增大(相波等,2007),温度最高时饱和吸附量最大。

表 2 2 种等温式方程拟合参数

温度/℃	Langmuir 方程拟合参数		Freundlich 方程拟合参数		
	R^2	b	R^2	K_F	$1/n$
20	0.998 8	0.048 951	0.989 6	28.025 84	0.379 3
25	0.999 2	0.070 796	0.989 4	32.331 85	0.361 7
30	0.998 8	0.071 057	0.981 0	34.154 64	0.358 4
35	0.999 2	0.079 755	0.980 9	35.407 86	0.359 0

比较 Langmuir 和 Freundlich 等温式拟合所得 R^2 , 可以看出海带对金属离子的吸附过程更好地符合 Langmuir 等温式。

3 结 论

(1) 海带对 Pb^{2+} 的吸附率当 pH 值在 2~4 之间变化较大, 且随 pH 值的升高而升高, 但在 pH 值大于 4.5 以后, 变化趋缓。海带吸附 Pb^{2+} 的最佳 pH 值范围为 4.5~5.5。

(2) 随着时间的增加, 海带对 Pb^{2+} 吸附量随之增大; 当吸附达到饱和时, 吸附量将基本不变, 在曲线上反映出一个平台的趋势。海带吸附 Pb^{2+} 平衡时间为 60min。

(3) 准二级动力学模型拟合后的方程其相关系数大于 0.99, 它的精确度高于准一级动力学模型拟合后方程的相关系数, 这说明海带对 Pb^{2+} 的吸附更符合准二级动力学模型。

(4) 比较 Langmuir 和 Freundlich 等温式拟合所得的相关系数 R 值, 可得海带对 Pb^{2+} 的吸附过程更好地符合 Langmuir 等温式。

参考文献:

李志勇, 郭祀远. 1997. 利用藻类去除与回收工业废水中的金属[J]. 重庆环境科学, (19)6:27-32.

罗道成, 易平贵. 2004. 改性海泡石对废水中 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能的研究[J]. 水处理信息报导, (2):55-55.

温志良, 温琰茂. 2000. 藻类在水环境保护中的利用[J]. 贵州环保科技, 6(3):9-12.

相波, 李义久. 2007. 吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用[J]. 有色金属, 59(1):77-80.

张淑琴, 童仕唐. 2008. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 33(4):91-94.

CHRIST R H, MARTIN J R, GUPTILL P W, et al. 1990. Interactions of metals and protons with algae: 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons[J]. Environ Sci Technol, 24(3):337-342.

DOYLE R J, MATTHEWS T H, STREIPS U N. 1980. Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall [J]. J Bacterial, 143(1):471-480.

GAMHAM G W, CODD G A, GADD G M. 1993. Accumulation of zirconium by microalge and cyanobacteria [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 39(4):666-672.

Study on adsorption kinetic and thermodynamic of *Laminaria japonica* for Pb^{2+}

CAO Jun¹, YOU Ya-ting², LI Xiao-tao³

(1. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China; 2. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China; 3. Jiangsu Branch of Petroleum Engineering Geophysics, Sinopec Group, Yangzhou 225007, Jiangsu)

Abstract: *Laminaria japonica* as an adsorbent, the kinetic and thermodynamic of Pb^{2+} adsorption onto *Laminaria japonica* was investigated in the text. Experiments were carried out as functions of solution pH value. The data were fitted with pseudo-first order kinetic and pseudo-second order kinetic model. The experimental data of Pb^{2+} adsorption onto *Laminaria japonica* followed the Langmuir and Freundlich isotherms. The results indicated that thermodynamic and kinetic experimental date followed the pseudo-second order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm; the kinetics under the conditions studied was relatively fast, about 90% of the heavy metal ions removal occurred within 60 minutes.

Keywords: *Laminaria japonica*; Adsorption isotherm; Kinetic model; Pb^{2+}