

文章编号:0253-9950(2012)06-0341-06

纤维素对 Co(II) 的吸附性能

黄 燕¹, 官晟东¹, 胡 君², 王华林^{1,*}

1. 合肥工业大学 化工工程学院, 安徽 合肥 230009;

2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

摘要: 实验采用了静态批式法研究了离子强度、pH 值、吸附时间、温度等因素对 Co(II) 在纤维素上吸附性能的影响。结果表明, 离子强度和 pH 对吸附过程有显著影响, 在低 pH 值下, Co(II) 在纤维素上的吸附主要通过外层络合和离子交换, 在高 pH 值下, 主要通过内层络合和表面沉淀。利用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合研究, 表明 Freundlich 可以更好的拟合吸附行为。升高温度有利于 Co(II) 在纤维素上的吸附, 由热力学数据(ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus) 计算结果得知, Co(II) 在纤维素上的吸附是个自发且吸热的过程。

关键词: 纤维素; Co(II); 吸附; 温度

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A

Adsorptivity About Cobalt Sorptioned to Cellulose

HUANG Yan¹, GONG Sheng-dong¹, HU Jun², WANG Hua-lin^{1,*}

1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: The sorption of cobalt to cellulose was studied by batch technique as a function of various environmental parameters such as ionic strength, pH, contact time, and temperature. The results indicate that the sorption of Co(II) on cellulose is strongly dependent on pH and ionic strength. The sorption of Co(II) is dominated by outer-sphere surface complexation and ion exchange at low pH, whereas inner-sphere surface complexation or surface precipitation is the main sorption mechanism at high pH values. The Langmuir and Freundlich models were used to simulate the sorption isotherms at three different temperatures of 283.15, 303.15 and 323.15 K. The thermodynamic parameters (ΔH^\ominus , ΔS^\ominus and ΔG^\ominus) calculated from the temperature dependent sorption isotherms indicate that the sorption process of Co(II) on cellulose is spontaneous and endothermic.

Key words: cellulose; Co(II); sorption; temperature

随着工业的发展和核能的广泛应用, 重金属和放射性核素对环境造成的污染引起了科学家的

关注, 也已成为了一个世界性难题^[1-2]。随着核能的发展, 越来越多的放射性核素被排放到自然环

收稿日期: 2012-04-11; 修订日期: 2012-06-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31171788; 21107115)

作者简介: 黄 燕(1988—), 女, 安徽阜阳人, 硕士, 应用化学专业

* 通信联系人: 王华林, E-mail: hlwang@hfut.edu.cn

境中,这对人类的健康有着很大的危害。 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 具有极强的放射性,能导致脱发,会严重损害人体血液内的细胞组织,造成白细胞减少,引起再生性障碍性贫血,严重的会使人患上白血病,甚至死亡。由于其毒性对人体健康的影响,因此研究放射性核素的 ^{60}Co 吸附行为具有重要意义^[3]。作为一种既经济又有效的办法,吸附方法已广泛应用于去除环境中的放射性核素^[4]。目前已有许多固体吸附剂用于钴的吸附性能研究^[5]。

纤维素是一种纤维状、多毛细管的立体规整性高分子聚合物,具有多孔和比表面积大的特性,且分子内含有许多亲水性的羟基基团,因此具有一定的吸附性。纤维素不仅来源丰富而且价格低廉,是自然界最为丰富的可再生高分子资源,具有无污染、易生物降解等优点。棉花、棉短绒、棉秆、木材、蔗渣、竹子、黄麻等都是天然纤维的主要来源。伴随着科学技术的发展与人们对资源的需求,对纤维素进行高值化的利用研究就更加有意义^[6]。随着对环境污染问题的日益关注和重视,人们把注意力集中到纤维素这一具有生物可降解、无污染的可再生资源上来用于去除环境中的重金属和放射性核素^[7-8]。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

吸附剂纤维素是由笋壳经过加工制得,取需要量的笋壳(宁国市竹园)放入烘箱中,温度设定在 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,烘干备用。将烘干后的笋壳分次放入粉碎机中磨碎,将磨碎后的笋壳粉通过 200 目的筛子进行过筛,得到所需粒度的纤维素粉,置于干燥处保存,以备实验待用。其它试剂均为分析纯,实验中所用蒸馏水为二次蒸馏水。

1.2 实验仪器

微量可调移液器,北京青云航空仪表有限公司;AL204 型电光分析天平(感量 0.0001 g)、精密 pH 计,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;ZD-2 型多用调速振荡器,江苏省金坛市金城国胜实验仪器厂;高速冷冻离心机,美国 Beckman Coulter 公司;Packard3100TR/AB 液体闪烁计数器,美国 PerkinElmer 公司;SZ-2 型自动双重纯水蒸馏器,上海沪西分析仪器有限公司。

1.3 吸附实验

吸附实验利用静态批式实验法在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行,首先向聚乙烯离心试管中加入纤维素的悬浮

液和 NaNO_3 溶液来维持一定浓度的离子强度,并在振荡器上震荡 24 h,然后根据实验要求加入不同体积的 $\text{Co}(\text{II})$ 储备液和二次蒸馏水,最后加入微量的 HNO_3 或 NaOH 调节体系 pH 至所需值。将混合均匀的溶液在振荡器上震荡 24 h,当吸附达到平衡后,在 8000 r/min 下离心 10 min,取一定体积的上清液,用液体闪烁计数器测量上清液中 Co^{2+} 的浓度。

2 结果和讨论

2.1 吸附时间对吸附的影响

图 1 是吸附时间对吸附的影响。由图 1 可知, $\text{Co}(\text{II})$ 在纤维素上的吸附率(Y)在初始吸附时间内迅速增加,在 4 h 内就能达到吸附平衡。在以下实验中震荡 2 d 来确保吸附达到完全平衡。采用假二阶动力学模型来拟合吸附动力学,该模型可以用下式表达^[9]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k'q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (1)$$

式中: q_t 是吸附时间 t 时纤维素表面吸附 $\text{Co}(\text{II})$ 的量, mg/g ; q_e 是吸附平衡时的吸附量, mg/g ; k' 是假二阶吸附的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。从图 1 中的内置图可以看出, t/q_t 对 t 的线性关系($r^2 = 0.9980$)表明假二阶方程可以很好地拟合吸附动力学。通过斜率和截距计算得 k' 和 q_e 分别为 $0.16\text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 和 5.62 mg/g 。

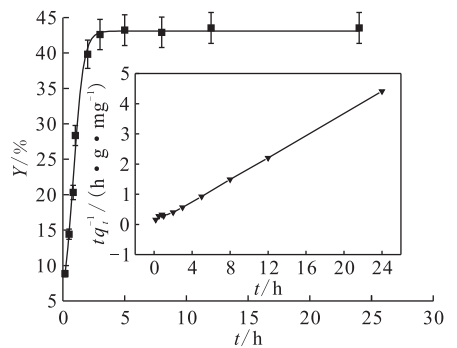


图 1 吸附时间对 $\text{Co}(\text{II})$ 在纤维素上吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of contact time

on the sorption of $\text{Co}(\text{II})$ to cellulose

$T=283.15\text{ K}$, $\text{pH}=6.0 \pm 0.1$, $c_0(\text{NaNO}_3)=0.01\text{ mol/L}$,

$c_0(\text{Co})=1.69 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $m/V=0.8\text{ g/L}$

2.2 pH 和离子强度对吸附的影响

在离子强度分别为 0.001 、 0.01 和 0.1 mol/L

NaNO₃ 下,纤维素吸附 Co(II) 随 pH 的变化示于图 2。从图 2 可知,体系 pH 对 Co(II) 吸附的影响强烈。在 pH=2~7 范围内,Co(II) 的吸附率随 pH 的增大缓慢提高;在 pH=7~10 范围内,Co(II) 的吸附率随 pH 的增大急剧提高;在 pH>10 时,Co(II) 的吸附随 pH 的增大保持高吸附率不变。本实验结果与 Ni(II) 在累托石和蒙脱石上的吸附相似^[10-11]。

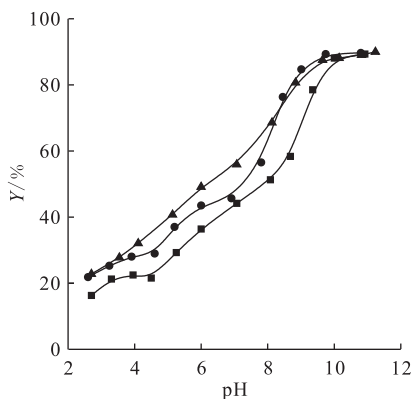


图 2 pH 和离子强度对 Co(II) 在纤维素上吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of pH and ionic strength on the sorption of Co(II) to cellulose

$T=283.15\text{ K}, c_0(\text{Co})=1.69 \times 10^{-4}\text{ mol/L}, m/V=0.8\text{ g/L}$
 $c_0(\text{NaNO}_3), \text{mol/L}: \blacksquare \text{---} 0.1, \bullet \text{---} 0.01, \blacktriangle \text{---} 0.001$

在不同 pH 值下钴的存在形态有: Co^{2+} 、 $\text{Co}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ 。由钴的水解常数 ($\lg K_1 = -9.6, \lg K_2 = -9.2, \lg K_3 = -12.7$)^[12] 计算出的分布形态示于图 3。由图 3 可知,在 pH<7 时,钴主要以 Co^{2+} 的形式存在,钴的吸附主要是通过 Co^{2+} 和 H^+ 在表面离子交换位点进行的离子交换来完成。pH 对吸附过程的影响可以通过纤维素在 pH 下的零电荷点 (pH_{pzc}) 和钴在水溶液中的价态来解释。纤维素的 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.3$ ^[13], 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时吸附剂表面带正电荷,当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时吸附剂表面带负电荷。在低 pH 值下,由于纤维素表面发生质子化反应 ($\equiv \text{SOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{SOH}_2^+$),带正电的 Co^{2+} 和 $\text{Co}(\text{OH})^+$ 则会与表面带正电荷的吸附剂产生排斥,所以 $\text{pH} < 7$ 时,由于库伦斥力的作用不利于吸附的进行。当 $\text{pH} = 7 \sim 9$ 范围内时,钴的去除率迅速增加,当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,纤维素表面发生去质子化反应 ($\equiv \text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}^+$) 吸附剂表面带负电荷。

当 $\text{pH} = 7 \sim 9$ 时,钴主要以 $\text{Co}(\text{OH})^+$ 的形式存在,很容易吸附在带负电荷的吸附剂的表面。pH 值对吸附过程的影响,是由以上因素共同作用的结果,Krishnan^[14] 通过活性炭对 Co^{2+} 吸附性能的研究也得出同样的结论。

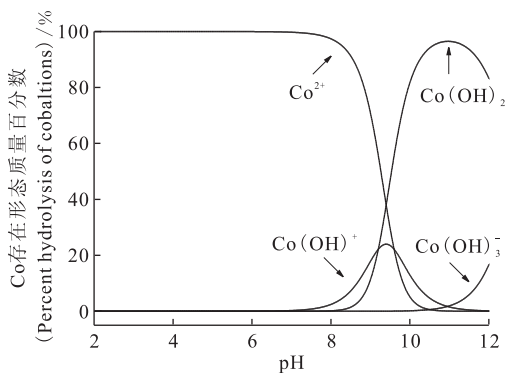


图 3 pH 对 Co(II) 在水溶液中形态分布的影响
 Fig. 3 Relative proportion of Co(II) species as function of pH

从图 2 还可看出:当 $\text{pH} < 9$ 时,离子强度对纤维素吸附 Co(II) 的影响很大,溶液的离子强度越大,对 Co(II) 的吸附率越小;而当 $\text{pH} > 9$ 时,纤维素对 Co(II) 的吸附不再受离子强度的影响。从 $\text{pH} < 9$ 时离子强度对吸附的影响,可以推断出 Co(II) 在纤维素上的吸附在该 pH 范围内主要是通过外层络合和表面的离子交换来实现^[15]。当 $\text{pH} > 9$ 时,吸附不受离子强度的影响,说明在高 pH 下,吸附主要是通过内层络合和表面沉淀来完成。

2.3 吸附剂质量浓度对吸附的影响

Co(II) 在纤维素上的吸附率和吸附分配系数随吸附剂质量浓度变化的趋势示于图 4。由图 4 可知:溶液中 Co(II) 的去除率随溶液中吸附剂质量浓度的增加而提高。随着固体浓度的增加,纤维素表面的官能团也随之增多,因此为 Co(II) 在固体表面的络合提供了更多有效的吸附位。分配系数 (K_d) 由溶液的初始浓度和平衡浓度计算得到,计算方程式如下:

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中: V 表示溶液的体积, m 表示吸附剂的质量。由图 4 可知: K_d 值与吸附剂浓度大小无关,这与分配系数的物化特性一致,即 K_d 值在低固液比时与固相浓度无关。

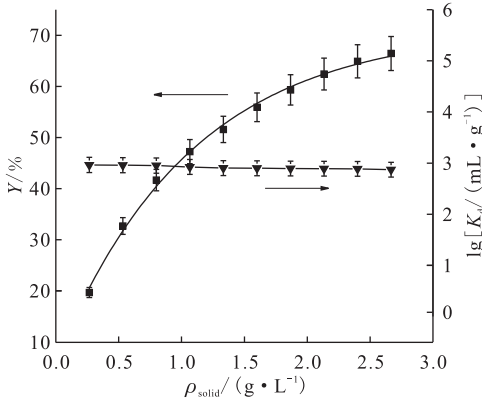


图 4 吸附剂浓度对 Co(II) 的吸附率和 Co(II) 在纤维素上吸附分配系数的影响

Fig. 4 Effect of solid content on the sorption rate and distribution coefficient (K_d)

of Co(II) on cellulose

$T=283.15\text{ K}, \text{pH}=6.0 \pm 0.1, c_0(\text{NaNO}_3)=0.01\text{ mol/L},$
 $c_0(\text{Co})=1.69 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$

2.4 吸附等温线

吸附等温线对于判定纤维素对 Co(II) 的吸附能力和吸附过程的本质非常重要。在 $\text{pH}=6.0$ 下, 考察了不同温度下溶液中 Co(II) 浓度对吸附的影响, 结果示于图 5。通常用 Langmuir 和 Freundlich 模型来描述吸附剂的吸附性能。Langmuir 模型假设吸附是单分子层的, 可用下式表达^[16]:

$$C_s = \frac{bC_{\text{smax}}c_e}{1 + bc_e} \quad (3)$$

方程的线性表达式为:

$$\frac{c_e}{C_s} = \frac{1}{bC_{\text{smax}}} + \frac{c_e}{C_{\text{smax}}} \quad (4)$$

式中: c_e 是平衡后金属离子在溶液中的浓度; C_s 是单位质量的吸附剂所吸附的金属离子量; C_{smax} 表示单位质量的吸附剂所能吸附的金属离子最大的量, mol/g ; b 表示与吸附能有关的 Langmuir 模型常数, L/mol 。 C_{smax} 表示的是吸附物吸附在吸附剂单分子层上的量, b 表示吸附焓, 它的值随温度的变化而变化。

表 1 不同温度下 Co(II) 在纤维素上吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型相关参数

Table 1 Parameters for Langmuir and Freundlich models of Co(II) sorption on cellulose at different temperatures

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$C_{\text{smax}}/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	r^2	$K_f/(\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	r^2
283.15	3.24×10^{-4}	2 392.74	0.983 3	9.84×10^{-2}	1.24	0.995 9
303.15	3.31×10^{-4}	1 481.62	0.995 4	1.37×10^{-1}	1.16	0.998 0
323.15	4.00×10^{-4}	1 429.58	0.978 6	1.06×10^{-1}	1.17	0.998 6

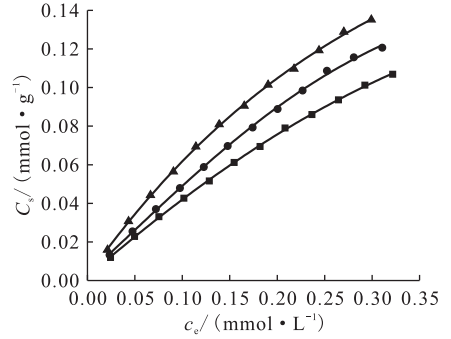


图 5 不同温度下 Co(II) 在纤维素上的吸附等温线

Fig. 5 Sorption isotherms of Co(II) on cellulose at three different temperatures

$\text{pH}=6.0 \pm 0.1, c_0(\text{NaNO}_3)=0.01\text{ mol/L}, m/V=0.8\text{ g/L}$

■——303.15 K, ●——323.15 K, ▲——343.15 K

Freundlich 模型最初是个经验公式, 可以描述表面不均匀的吸附剂的吸附行为。被吸附的物质与其在溶液中的浓度关系如下^[17]:

$$C_s = K_f c_e^{1/n} \quad (5)$$

方程的线性表达式为:

$$\lg C_s = \lg K_f + n^{-1} \lg c_e \quad (6)$$

式中, $K_f(\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$ 和 n 都是 Freundlich 模型常数。

由 2 个模型计算得到的各参数值列于表 1, 2 个模型得到的拟合图示于图 6。从图 6 和表 1 可以看出, Freundlich 模型对实验数据的拟合比 Langmuir 模型好, Freundlich 吸附等温线表述了表面不均匀性和活性吸附位及其能量的指数分布^[18]。由 Langmuir 模型计算出的 C_{smax} (表 1) 可看出, 温度升高 C_{smax} 增大, 说明了升高温度有利于吸附的进行。

2.5 温度的影响

温度是影响吸附的重要因素之一, 根据不同温度下的吸附等温线(图 7)可得到 Co(II) 在纤维素上吸附的相关热力学常数 (ΔH^\ominus , ΔS^\ominus , ΔG^\ominus)。热力学焓变 (ΔH^\ominus) 和熵 (ΔS^\ominus) 可由如下公式计算得出:

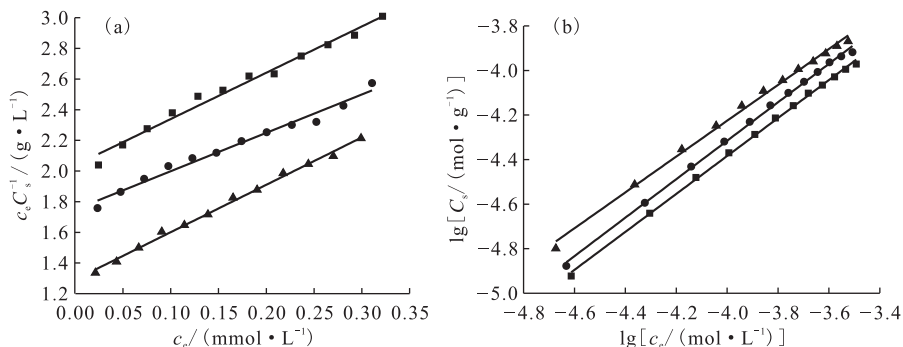


图 6 不同温度下 Co(II) 在纤维素上吸附的 Langmuir(a) 和 Freundlich(b) 吸附模型

Fig. 6 Langmuir (a) and Freundlich(b) isotherm for Co(II) sorption on cellulose at three different temperatures

pH=6.0±0.1, c₀(NaNO₃)=0.01 mol/L, m/V=0.8 g/L

■——303.15 K, ●——323.15 K, ▲——343.15 K

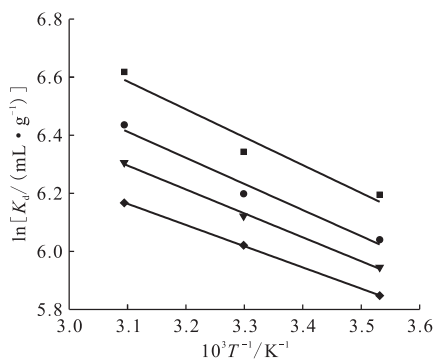


图 7 不同温度下 Co(II) 在纤维素上吸附的

$\ln K_d$ 对 $1/T$ 的平面坐标图

Fig. 7 Liner plots of $\ln K_d$ versus $1/T$ of Co(II) sorption on cellulose

pH=6.0±0.1, c₀(NaNO₃)=0.01 mol/L, m/V=0.8 g/L

ρ_0 (Co), mg/L: ■——2, ●——8, ▼——14, ◆——22

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (7)$$

吉布斯自由能(ΔG^\ominus)的计算方程式如下:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (8)$$

式中: R 表示理想气体常数, 8.314 J/(mol·K);
 T , 开尔文温度, K。由公式(7)、(8)计算出的热力学常数结果列入表 2。由表 2 可知 $\Delta H^\ominus > 0$, 说明吸附过程主要是吸热过程。Co(II)的吸附过程可分 2 步进行, 首先是水合钴离子脱水形成单一钴离子, 这是吸热反应; 然后钴离子与纤维素表面发生络合作用, 这是放热反应。脱水的热效应大于络合作用的热效应, 所以整个吸附过程表现为吸热反应^[19]。另外, 由 $\Delta G^\ominus < 0$ 得出 Co(II) 在纤维素上的吸附过程是自发过程。

表 2 Co(II) 在纤维素上吸附的热力学常数

Table 2 Values of thermodynamic parameters for Co(II) sorption on cellulose

ρ_0 (Co)/(mg·L ⁻¹)	ΔH^\ominus /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ominus /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG^\ominus /(kJ·mol ⁻¹)		
			283.15 K	303.15 K	323.15 K
2	7.98	79.52	-14.53	-16.12	-17.71
8	7.47	76.48	-14.18	-15.71	-17.24
14	6.87	73.60	-13.98	-15.46	-16.93
22	6.08	70.09	-13.77	-15.17	-16.57

3 结 论

(1) Co(II) 在纤维素上的吸附能很快达到平衡, 假二阶动力学模型能很好的拟合吸附动力学;

(2) Co(II) 在纤维素上的吸附受 pH 值影响

强烈, 离子强度对吸附过程也有明显影响;

(3) 随吸附剂浓度的增加, 吸附率也随着增加;

(4) Freundlich 吸附模型拟合实验数据比 Langmuir 模型好;

(5) Co(II) 在纤维素上的吸附是自发吸热的过程, 升高反应温度有利于吸附过程的进行。

参考文献:

- [1] Hu J, Xie Z, He B, et al. Sorption of Eu(III) on GMZ Bentonite in the Absence/Presence of Humic Acid Studied by Batch and XAFS Techniques[J]. *Sci China B: Chem*, 2010, 53: 1 420-1 428.
- [2] Tan X L, Wang X K, Geckeis H, et al. Sorption of Eu(III) on Humic Acid or Fulvic Acid Bound to Hydrous Alumina Studied by SEM-EDS, XPS, TR-LFS, and Batch Techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6 532-6 537.
- [3] 许君政, 范桥辉, 王祥科, 等. 离子强度、温度、pH和腐殖酸浓度对Th(IV)在凹凸棒石上吸附的影响[J]. *核化学与放射化学*, 2006, 31(3): 180-185.
- [4] Chen C L, Wang X K, Nagatsu M. Europium Adsorption on Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composite in the Presence of Polyacrylic Acid[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2 362.
- [5] Huang Yan, Chen Liang, Wang Hualin. Removal of Co(II) From Aqueous Solution by Using Hydroxyapatite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 291: 777-785.
- [6] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 1-12.
- [7] 田野, 吴敏, 孟令蝶, 等. 天然纤维素纤维改性及其对水中砷的吸附[J]. *科技导报*, 2010, 28: 29-32.
- [8] 林春香, 詹怀宇, 刘明华, 等. 球形纤维素吸附剂对Cu²⁺的吸附动力学与热力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2010, 26: 226-238.
- [9] Yang S T, Li J X, Lu Y, et al. Adsorption of Ni(II) on Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Effect of Contact Time, pH, Foreign Ions and PAA[J]. *Appl Radiat Isot*, 2009, 671: 1 600-1 608.
- [10] Chang P P, Wang X K, Yu S M, et al. Sorption of Ni(II) on Na-Rectorite From Aqueous Solution: Effect of pH, Ionic Strength and Temperature[J]. *Colloids Surf A*, 2007, 302: 75-81.
- [11] Xu D, Zhou X, Wang X K. Adsorption and Desorption of Ni²⁺ on Na-Montmorillonite: Effect of pH, Ionic Strength, Fulvic Acid, Humic Acid and Addition Sequences[J]. *Appl Clay Sci*, 2008, 39: 133-141.
- [12] Yüzer H, Kara M, Sabah E, et al. Contribution of Cobalt Ion Precipitation to Adsorption in Ion Exchange Dominant Systems[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151: 33-37.
- [13] Lu L L, Lu D D, Chen L H, et al. Removal of Cd(II) by Modified Lawny Grass Cellulose Adsorbent[J]. *Desalination*, 2010, 259: 120-130.
- [14] Krishnan K A, Anirudhan T S. Kinetic and Equilibrium Modelling of Cobalt(II) Adsorption Onto Bagasse Pith Based Sulphurised Activated Carbon[J]. *Chem Eng J*, 2008, 137: 257-264.
- [15] Echeverría J, Indurain J, Churio E, et al. Simultaneous Effect of pH, Temperature, Ionic Strength, and Initial Concentration on the Retention of Ni on Illite[J]. *Colloids Surf A*, 2003, 218: 175-187.
- [16] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum[J]. *J Am Chem Soc*, 1918, 40: 1 361-1 403.
- [17] Atkins P W. *Physical Chemistry*[M]. Oxford: Oxford Univ Press, 1990: 995.
- [18] Donat R, Akdogan A, Erdem E, et al. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ Adsorption Onto Natural Bentonite From Aqueous Solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005(286): 43-52.
- [19] Tahir S S, Rauf N. Thermodynamic Studies of Ni(II) Adsorption Onto Bentonite From Aqueous Solution[J]. *J Chem Thermodyn*, 2003, 35: 2 003-2 009.