

^{63}Ni 在泥煤-水体系中的吸附动力学

刘峙嵘* 韦 鹏 周利民 曾 凯

(东华理工学院应用化学系 抚州 344000)

摘 要 应用同位素示踪技术, 简要地研究了 ^{63}Ni 在泥煤中的静态吸附行为。结果表明, 5 min 后泥煤对 ^{63}Ni 的吸附率可达 69%, 60 min 后达到吸附平衡; 第 1 吸附阶段内镍吸附量随时间的延长而增加, 不易解吸; 从泥煤-水液固体系中泥煤的电离平衡和镍离子-氢离子之间离子交换平衡, 以及物料平衡关系推导出泥煤平衡时 ^{63}Ni 的吸附量和氢离子的浓度、平衡时镍离子的浓度有关。溶液的 pH 值对镍的吸附和解吸有很大影响, 随着溶液 pH 值增大, ^{63}Ni 由水分室向泥煤分室转移的速率常数也逐渐增大, 而由泥煤分室向水分室转移的速率常数逐渐减小, 二者比值逐渐增大, pH=4.624 6 时, 2 种可逆传递速率常数相等, 为 2.51。即适宜 pH 值范围内的 pH 值升高吸附量增大, 低 pH 值不利于吸附。 ^{63}Ni 在泥煤-水体系中的动态变化可用封闭二分室进行描述, 经拟合后的理论值与实验数据点具有较好的一致性。

关键词 镍-63 泥煤, 吸附, 同位素示踪法, 封闭二分室

中图分类号: O 647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)04-0420-05

重金属污染对生态的影响已被世人所确认, 尤其是具高毒性的重金属如镍、汞、银、镉、铜、铅、锌等无法在自然界中自行分解, 必须用物理、化学等方法处理。目前, 治理含重金属离子废水的方法有很多, 其中应用最广泛的是化学沉淀法处理重金属离子废水。这种方法在实际使用过程中由于不同的重金属离子生成氢氧化物沉淀时的最佳 pH 值不同, 以及某些重金属离子可能与溶液中的其他离子形成络合物(增加了它在水中的溶解度), 所以处理效果往往不理想。另外, 重金属离子在碱性介质中生成的氢氧化物沉淀, 其中一部分会在排放中随着 pH 值的降低而重新溶解于水中, 产生重金属的次生污染问题。因此, 需要研究和开发高效的重金属离子脱除剂, 寻求更经济的处理方法^[1]。泥煤可以在自然条件下高效吸附多种低浓度重金属废水^[2-7], Coupal 等^[8]在 1976 年就研究了泥煤处理工业废水的应用。泥煤上能起整合作用基团的是分子侧链上的各种含氧官能团: $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、可能还有 $-\text{C}=\text{O}$ 和 NH 等, 几乎所有的金属离子都能与泥煤配位或离子交换。本文采用泥煤吸附处理氯盐体系中的镍, 采用同位素示踪法^[9]简要地研究了 ^{63}Ni 在泥煤上的吸附动力学, 并且采用封闭二分室描述了 ^{63}Ni 在泥煤-水体系中的动态变化, 为泥煤处理其它有害重金属离子提供理论积累。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

泥煤(产自爱尔兰)经风干后过 1.41 mm 筛。红外光谱和元素分析分别用 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bunker 公司)和 Vario EL 型 CHNS 元素分析仪(德国 Elementar 公司)测定。测 ^{63}Ni 时用 LS1800 型液体闪烁谱仪(美国 Beckman 公司)计数。

^{63}Ni 储备液: 5 mCi(居里)放射性 ^{63}Ni 金属片(美国 Aldrich 公司)在稀 H_2SO_4 中缓慢溶解后, 与含 Ni 为 10.000 0 g 的稳定 NiSO_4 的溶液混合, 调节 pH=6.0 定容至 1 000 mL, 此溶液质量浓度为 1.0×10^{-2} g/mL, 比活度 5×10^{-6} Ci/mL, 备用。

1.2 试验方法

镍元素分析采用液闪方法(LSC)。取 0.5 mL 待测液加入闪烁瓶中, 加 12 mL 闪烁液(5 mL 无水乙

2006-05-19 收稿, 2006-12-20 修回

国家留学基金管理委员会资助项目(22307S05); 东华理工学院博士基金资助项目(DHB0504); 东华理工学院核资源与环境工程技术中心开放测试基金资助项目(051104)

通讯联系人: 刘峙嵘, 男, 博士, 副教授; E-mail: liuzhirong_oyx@sohu.com; 研究方向: 环境化学

醇, 7 mL 含 β-PBD (2 苯基-5-(4 二苯基)-1,3,4 恶二唑) 的二甲苯溶液), 摇匀, 放置 2 h 后, 在液体闪烁谱仪上计数, 其浓度用标准 ⁶³Ni 按下式计算:

$$\text{样品 } ^{63}\text{Ni}(\text{mg/L}) = \text{标准 } ^{63}\text{Ni}(\text{mg/L}) \times \frac{\text{样品 cpm}}{\text{标准物 cpm}}$$

式中, cpm 为每分钟脉冲数。

准确称取定量泥煤盛入碘量瓶中, 分别加入一定 pH 值含 ⁶³Ni 的镍离子缓冲溶液 (盐酸-邻苯二甲酸氢钾缓冲体系), 室温下, 分别振荡不同时间 (t), 振荡完后立即过滤。按照液闪方法分别测定溶液中的剩余 ⁶³Ni 离子浓度。根据吸附前后 ⁶³Ni 离子浓度的变化, 分别计算为 t 时刻第 1、2 分室中 ⁶³Ni 的量 q₁、q₂。

2 结果与讨论

2.1 泥煤的理化性质

泥煤的红外光谱分析表明, 泥煤主要由可参与离子交换或络合的脂肪、多糖、酰胺、羧酸及胺基等活性基团构成。泥煤元素组成中, C、H、O、N 的质量分数分别为 54.27%、5.69%、39.34% 和 0.7%。泥煤的元素组成与其腐殖度、矿化度息息相关, n(H) : n(C) = 1.26 : 1 的实验结果表明腐殖度偏低; n(C) : n(N) = 90.45 : 1 的实验结果表明矿化度偏高。

2.2 吸附动力学

按照本文 1.2 节试验方法, 泥煤中 ⁶³Ni 吸附量随时间变化测定结果如图 1 所示。水体中的镍可与泥煤发生配位或离子交换作用而被有效地得到处理。

由图 1 可见, (1) 泥煤对 ⁶³Ni 有较强的吸附能力, ⁶³Ni 溶液接触到泥煤后迅速被吸附, 5 min 后泥煤的吸附率可达 69%; (2) 在泥煤与水的质量比为一定时, 泥煤中 ⁶³Ni 的吸附量随着时间的延长而增加, 而后逐渐趋于平衡, 达到一个饱和吸附量值。镍离子在泥煤上的吸附过程可以分为 2 个不同阶段: (1) 迅速吸附达到极大值阶段, 在这一阶段, 泥煤上可吸附镍离子的活性空位较多, 镍离子可与活性点迅速结合; (2) 吸附量稳定平衡阶段。当泥煤与镍溶液充分接触振荡 60 min 后泥煤的吸附量达到最高值, 吸附趋于平衡。

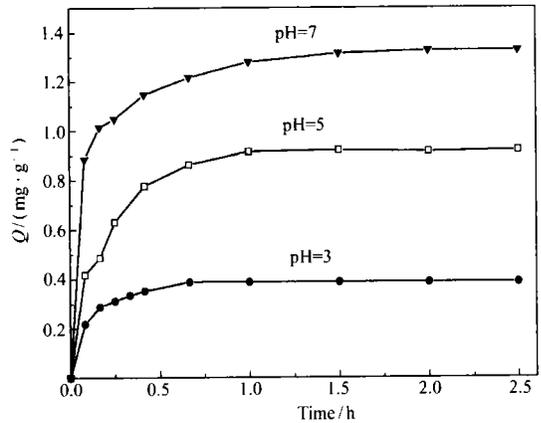


图 1 ⁶³Ni 在泥煤中吸附量随时间的变化

Fig 1 Adsorption of ⁶³Ni on peat as a function of time at different pH value

由图 1 也可以看出, 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与 H⁺ 离子都有空轨道, 易接受氧 (氮、硫) 的孤对电子; 当 pH 值较低时, H⁺ 离子竞争能力较强, 不易与过渡金属离子配位。另外, 或许由于 H⁺ 能够与羧基、羟基作用使其质子化, 进而与 ⁶³Ni²⁺ 产生静电斥力, 严重地阻碍了 ⁶³Ni²⁺ 与泥煤上活性基团配位。适宜的 pH 值为 4~9, 超过此 pH 值范围, 金属离子容易发生水解, 不利于吸附。当溶液的 pH > 9 后溶液中的镍离子与氢氧根离子会产生沉淀, 不能区分溶液中镍离子浓度的降低是由于吸附作用还是由于沉淀作用。

泥煤-水液固体系中存在泥煤的电离平衡和镍离子-氢离子之间离子交换平衡, 以及物料平衡, 这可以从理论简单加以推断:



$$K_H = \frac{[\text{Peat}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Peat-H}]} \tag{a2}$$

$$[\text{Peat}^-] = \frac{K_H \cdot [\text{Peat-H}]}{[\text{H}^+]} \tag{a3}$$

式中, $[Peat-H]$ 为平衡时泥煤上未被利用的活性位点浓度 (mmol/L); $[Peat^-]$ 为泥煤吸附平衡时活性位点阴离子形式浓度 (mmol/L); $[H^+]$ 为水体溶液中平衡质子浓度 (mmol/L); K_H 为活性泥煤的电离常数 (mmol/L)。



$$K_{Ni} = \frac{[Peat-Ni_{0.5}]^2 [H^+]^2}{[Peat-H]^2 \cdot [Ni^{2+}]} \quad (b2)$$

$$[Peat-Ni_{0.5}] = \frac{K_{Ni}^{0.5} \cdot [Peat-H] \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}}{[H^+]} \quad (b3)$$

式中, $[Peat-Ni_{0.5}]$ 为平衡时泥煤上被镍离子所占据的活性位点浓度 (mmol/L); K_{Ni} 为镍离子和泥煤上氢离子之间的交换平衡常数 (mmol/L); $[Ni^{2+}]$ 为水体溶液平衡镍离子浓度 (mmol/L)。

泥煤吸附达到平衡时:

$$\frac{d[Peat_t]}{dt} = \frac{d[Peat-H]}{dt} = \frac{d[Peat^-]}{dt} = \frac{d[Peat-Ni_{0.5}]}{dt} = 0$$

$$Peat_t = [Peat-H] + [Peat^-] + [Peat-Ni_{0.5}] \quad (c1)$$

将 (a3) 和 (b3) 代入 (c1) 可得:

$$Peat_t = [Peat-H] + \frac{K_H \cdot [Peat-H]}{[H^+]} + \frac{K_{Ni}^{0.5} \cdot [Peat-H] \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}}{[H^+]} \quad (c2)$$

将 (c2) 变换得到:

$$[Peat-H] = \frac{Peat_t}{1 + \frac{K_H}{[H^+]} + \frac{K_{Ni}^{0.5} \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}}{[H^+]}} \quad (c3)$$

再运用 (b3) 推出:

$$[Peat-Ni_{0.5}] = \frac{Peat_t \cdot K_{Ni}^{0.5} \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}}{[H^+] + K_H + K_{Ni}^{0.5} \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}} \quad (c4)$$

式中, $Peat_t$ 为泥煤上全部活性点浓度 (mmol/L)。

由于 $q(Ni) \sim [Peat-Ni_{0.5}]$ 成正比; $q_{max}(Ni) \sim [Peat_t]$ 成正比:

$$q(Ni) = \frac{q_{max}(Ni) \cdot K_{Ni}^{0.5} \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}}{[H^+] + K_H + K_{Ni}^{0.5} \cdot [Ni^{2+}]^{0.5}} \quad (d1)$$

$$q(Ni) = \frac{q_{max}(Ni) \cdot K_{Ni}^{0.5}}{\frac{([H^+] + K_H)}{[Ni^{2+}]^{0.5}} + K_{Ni}^{0.5}} \quad (d2)$$

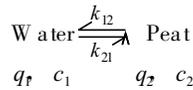
式中, $q(Ni)$ 为泥煤平衡吸附镍数量 (mmol/g); $q_{max}(Ni)$ 为泥煤吸附镍饱和数量 (mmol/g)。

从公式 (d1) 和 (d2) 我们也可以推导出泥煤平衡时的吸附量和氢离子的浓度、平衡时镍离子的浓度有关。氢离子浓度越小, pH 值越大, 镍吸附量越大 ($[H^+] \downarrow \rightarrow q(Ni) \uparrow$); 平衡时镍离子的浓度越大, 镍吸附量也越大, 判断和实验数据结果相当吻合。 $[Ni^{2+}] \uparrow \rightarrow \frac{([H^+] + K_H)}{[Ni^{2+}]^{0.5}} \downarrow \rightarrow q(Ni) \uparrow$, 但是吸附量和氢离子、镍离子浓度之间非正比例关系。

^{63}Ni 在泥煤-水中的吸附与解吸为二分室问题^[10]。根据分室模型原理, 泥煤-水系统可视为由泥煤分室 (或第 2 分室) 和水分室 (或第 1 分室) 组成的 2 个分室系统。由于吸附试验在密封的碘量管中进行, 不会因挥发、流失等向系统外迁移, 所以这是一个封闭的二分室。 ^{63}Ni 在溶液中以离子态存在, 其在系统各分室中的迁移和输运满足一级速率过程。当 ^{63}Ni 一次性引入水分室, 开始引入量为 q_0 时, 则水分室中 ^{63}Ni 的量 q_1 、泥煤分室中 ^{63}Ni 的量 q_2 随时间变化率的微分方程为:

$$\begin{cases} \frac{dq_1}{dt} = k_{21}q_2 - k_{12}q_1 \\ \frac{dq_2}{dt} = k_{12}q_1 - k_{21}q_2 \end{cases} \quad (1)$$

式中, q_1 、 q_2 分别为某时刻第 1、2 分室中 ⁶³Ni 的量 (g); k_{12} 、 k_{21} 为 ⁶³Ni 由水分室向泥煤分室转移和由泥煤分室向水分室转移的速率常数, 通常将它们视为常数, 它们表示单位时间内 ⁶³Ni 在二分室间转移的几率 (h^{-1})。初始条件为: $t=0$ $q_{1,0}=q_0$, $q_{2,0}=0$ 以及 $q_1+q_2=q_0=$ 常数。



Scheme 1 Based two compartment model

溶液质量 m 和泥煤质量 m_2 均为常数。故由微分方程组 (1) 可得到泥煤中 ⁶³Ni 浓度 c_2 对时间 t 的变化率:

$$\frac{dc_2}{dt} = k_{12} c_1 \frac{m_1}{m_2} - k_{21} c_2 \tag{2}$$

式中, $c_1 = \frac{q_1}{m_1}$; $c_2 = \frac{q_2}{m_2}$

由上式可解得:

$$c_2 = \frac{k_{12} c_{1,0} m_1}{(k_{12} + k_{21}) m_2} [1 - e^{-(k_{12} + k_{21})t}] \tag{3}$$

式中, $c_{1,0} = \frac{q_{1,0}}{m_1}$ 。

根据图 1 的数据, Origin 7.0 提供了多种非线性曲线拟合方式, Analysis 菜单中的 Non-linear Curve Fit 选项可让用户自定义函数, 经自定义函数式非线性拟合后得到一系列拟合参数值, 计算机上拟合得出 ⁶³Ni 在土壤中的浓度随时间变化的数学模式, 列于表 1。

表 1 泥煤-水体系中的吸附动力学及速率常数

Table 1 Equation and rate constant of ⁶³Ni adsorption in peatwater systems

pH of aqueous solution	Kinetic equation	Value of k_{12}	Value of k_{21}	Correlation coefficient	Value of k_{12}/k_{21}
3	$c_2 = 0.3800(1 - e^{-8.39313t})$	2.12628	6.26633	0.98345	0.33932
5	$c_2 = 0.9099(1 - e^{-5.08111t})$	3.08212	1.99899	0.98404	1.54184
7	$c_2 = 1.2531(1 - e^{-11.5272t})$	9.62964	1.89760	0.95860	5.07464

由表 1 可知, 随着 pH 值增大, k_{12} 值也逐渐增大, k_{21} 值却逐渐减小, 而 k_{12}/k_{21} 比值逐渐增大, 说明 pH 值增大, 泥煤吸附倾向增加, 解吸倾向减弱, 总趋势是向吸附方向进行, 与图 1 表述的规律一致。通过插值, 可得 pH=4.6246 时, $k_{12}=k_{21}=2.51$ 。

上述结果表明, 泥煤对水溶液中的 ⁶³Ni 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, 溶液的 pH 值对镍的吸附和解吸有很大影响。 ⁶³Ni 在泥煤-水中的吸附与解吸为二分室问题, 经拟合后理论值与实验点具有较好的一致性。

感谢英国拉夫堡大学化学系 彼特教授和尼克博士对试验方案提出的有益建议。

参 考 文 献

- 1 WANG Fang(王方). Applied Technology of Ion Exchange(离子交换应用技术) [M]. Beijing(北京): Beijing Science and Technology Press(北京科技出版社), 1990: 9
- 2 Denis Couillard. *Water Res[J]*, 1994, 28(6): 1261
- 3 Shama D C, Foister C F. *Water Res[J]*, 1993, 27(7): 1201
- 4 Shiskowski D M, Viramghavan T. *J Environmental Sci Health[J]*, 1993, A28(5): 967
- 5 Viramghavan T, Ayyaswami A. *Canadian J Civil Engineer[J]*, 1987, 14(2): 230
- 6 Ho Y S, Wase D A J, Forster C F. *Water Res[J]*, 1995, 29(5): 1327
- 7 ZHOU JianWei(周建伟), HUANG YanQin(黄艳芹). *Fine Chem(精细化工)[J]*, 2000, 17(12): 741

- 8 Coupal B Lalancette JM. *Water Res* [J], 1976 10(12): 1 071
- 9 ZHANG Yong Xi (张永熙), WANG Shou Xiang (王寿祥), CHEN Chuan Qun (陈传群), HUANG Dan (黄丹). *Acta AgricultUniv Zhejiang* (浙江农业大学学报) [J], 1990 16(4): 412
- 10 Whicker F Ward Vincent Schultz Radioecology: Nuclear Energy and the Environment [M], Volume I Florida CRC Press Inc 1982 155

Adsorption Kinetics of Nickel in Peat aqueous Systems

LIU ZhiRong^{*}, WEI Peng ZHOU LiMin ZENG Kai

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

Abstract We show that peat can enrich nickel under static conditions by means of Liquid Scintillation Counting. It was found that the adsorption of ^{63}Ni on peat reached 69% in 5 min and equilibrium. It was deduced from ionisation equilibrium of peat ion exchange equilibrium between hydrogen ion and nickel ion and mass balance among peat water system that the adsorption amount of ^{63}Ni depended on concentration of hydrogen ion and nickel ion in equilibrium state. The pH value showed great influence on the adsorption of nickel onto peat. Along with the increase of aqueous pH value, the transfer rate constant from water compartment to peat compartment increases gradually while the transfer rate constant from peat compartment to water compartment decreases progressively. The ratio between two of rate constants increases with pH. At pH=4.6246 the two reversible transfer rate constants both equal 2.51. The ability of peat to bind Ni increases with the increase in pH. The adsorption kinetics of nickel on peat can be described by a closed two-compartment model. Theoretical data were in good agreement with experimental data after fitting.

Keywords nickel-63 peat adsorption, isotopic tracer technique, closed two-compartment model