

文章编号:1671-6833(2010)06-0091-04

乙二胺硅胶功能材料对 Cu^{2+} 的吸附特性

范忠雷, 慎金鸽, 王玲慧, 李瑞瑞

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以氯丙基三氯硅烷为架桥剂,将乙二胺偶合接枝到硅胶表面,合成了乙二胺硅胶功能材料(EDA/SiO₂),研究了其对Cu²⁺的吸附热力学和动力学特性.结果表明,在研究的温度及浓度范围内,Cu²⁺溶液pH值对EDA/SiO₂的吸附量影响显著,吸附的最佳pH值范围在3.5~5.5;测定的Cu²⁺吸附平衡数据符合Langmuir模型,吸附过程的吸附焓、自由能和吸附熵的计算结果显示吸附为吸热过程,升温有利于吸附的进行;吸附动力学数据可用拟二级吸附动力学方程描述,得到的吸附速率常数与溶液初始浓度有关.

关键词:乙二胺硅胶功能材料;吸附;动力学;铜离子

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

0 引言

工业生产中常产生大量的含铜废水,不加治理则会对环境和生物体造成严重危害.目前处理方法主要有化学沉淀、电解法、膜分离等方法,但这些方法后处理复杂,操作费用高,有些方法会产生二次污染或难以处理的低浓度重金属废水^[1-2].多胺型硅胶复合材料由于表面负载大量的氨基,可与低浓度重金属离子螯合而显示出优良的吸附性能和机械稳定性,被广泛应用于重金属离子的分离、富集及环境保护等方面^[3-4].范忠雷等^[4]合成的聚烯丙基胺硅胶材料对铜和铅离子具有高的吸附容量和使用寿命,但是这些聚胺电解质价格昂贵,限制了这些材料的工业应用.笔者以氯丙基三氯硅烷为偶联剂,将价廉的乙二胺偶联接枝到硅胶表面,合成一类对重金属离子具有螯合特性和优良机械性能的乙二胺硅胶复合材料(EDA/SiO₂)^[5],本研究主要探讨该复合材料对废水中Cu²⁺的吸附热力学和吸附动力学特性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硅胶(177-250 μm),青岛美晶化工有限公司;氯丙基三氯硅烷(CPTCS),曲阜市华莱化工新

材料有限公司;乙二胺,分析纯,天津华东试剂厂;硫酸铜等其它试剂均为分析纯. UV-2102PC型紫外可见分光光度计,上海尤尼柯仪器有限公司;PHS-3C型酸度计,上海大中分析仪器厂.

1.2 EDA/SiO₂ 的制备与胺基含量的测定

用1 mol/L的硝酸对硅胶进行活化处理,洗涤干燥后在室温下和氯丙基三氯硅烷反应16 h生成CPTCS-SiO₂,洗涤并烘干.然后将15 g CPTCS-SiO₂置于一定浓度的甲醇和乙二胺混合液中,合成EDA/SiO₂^[5].制备过程如图1所示.按照文献[4-5]方法,通过测量与-NH₂反应的HCl的量来确定胺基含量.测定功能材料的胺基含量为1.202 mmol/g.

1.3 功能材料的吸附特性测定

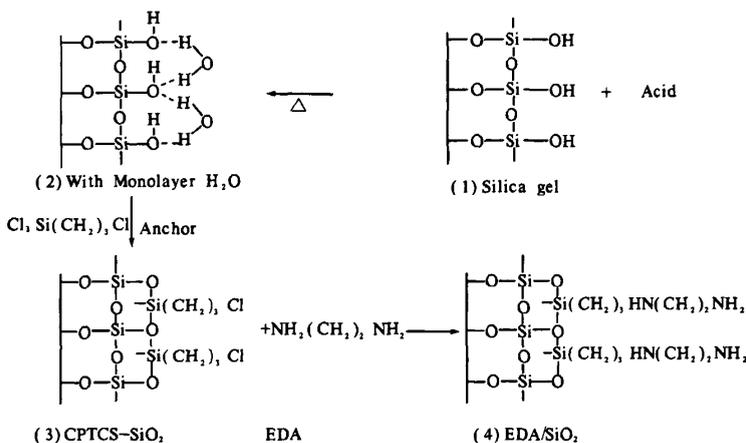
准确称取一定量EDA/SiO₂材料,加入30 mL待吸附Cu²⁺溶液,摇动并置于恒温水浴中于一定温度(298~343 K)和时间下进行吸附,吸附结束分离吸附液,用2,9二甲基-1,10菲罗啉紫外可见分光光度计法测定吸附液中金属离子的浓度.用下式计算功能材料吸附Cu²⁺的吸附量.

$$Q = V(C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

式中:Q为吸附量,mmol/g;V为Cu²⁺溶液体积,L;C₀为Cu²⁺的初始浓度, mol/L;C_t为t时间Cu²⁺的浓度, mol/L;m为质量,g.

收稿日期:2010-01-14;修订日期:2010-03-13

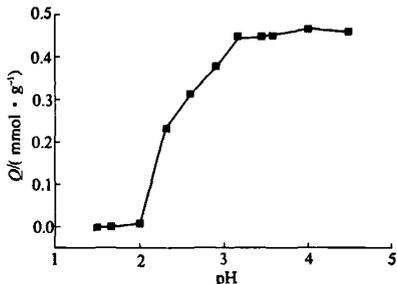
作者简介:范忠雷(1972-),男,河南沁阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事新型吸附功能材料研究与开发, E-mail: zhlfan@zzu.edu.cn

图1 EDA/SiO₂ 功能材料的合成路线Fig. 1 The synthesis route of EDA/SiO₂ materials

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Cu²⁺ 吸附容量的影响

EDA/SiO₂ 材料用量 0.3 g, 吸附温度 298 K, Cu²⁺ 溶液浓度 0.019 7 mol/L, 体积 25 mL 时, 功能材料对 Cu²⁺ 的吸附量随 pH 的变化见图 2.

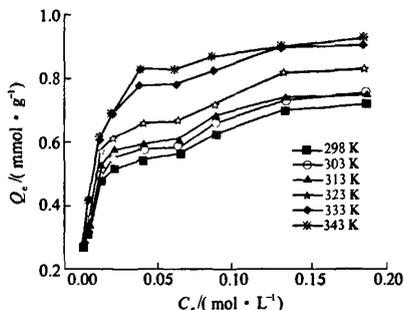
图2 pH 对 Cu²⁺ 吸附量的影响Fig. 2 Effect of pH on the Cu²⁺ adsorption capacity of EDA/SiO₂

从图 2 中可看出, pH 小于 2.0 时, 溶液 H⁺ 浓度过高, H⁺ 在 EDA/SiO₂ 材料表面与铜离子的竞争吸附过程中占主导作用, 抑制了材料对 Cu²⁺ 的吸附; pH 大于 2.0 时, 功能材料的吸附量开始迅速增加, 材料表面的伯胺官能团对 Cu²⁺ 的螯合作用逐渐起主导作用, 当 pH ≥ 3.5 时, EDA/SiO₂ 材料的吸附量达到最大值并基本保持不变. 当溶液 pH > 6 时, Cu²⁺ 易形成氢氧化物沉淀而影响吸附操作. 因此, Cu²⁺ 吸附的最佳 pH 值范围在 3.5 ~ 5.5. 在以后的操作中, 溶液的 pH 控制在 3.9.

2.2 吸附等温线

EDA/SiO₂ 材料用量 0.3 g, Cu²⁺ 溶液体积 25 mL, pH = 3.9 条件下, 功能材料在不同温度下的

吸附等温线如图 3 所示.

图3 EDA/SiO₂ 材料对 Cu²⁺ 的吸附等温线Fig. 3 Adsorption isotherm of Cu²⁺ on EDA/SiO₂

从图 3 中可以看出, 在同一温度下, 随着 Cu²⁺ 初始浓度的增加, Cu²⁺ 溶液的平衡浓度相应的增加, 而功能材料的平衡吸附量先增加后逐渐趋于恒定值. 在同一浓度下, 随着吸附温度的升高, 功能材料的吸附量也随之增加, 这表明吸附是吸热过程. EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附等温线符合 I 型等温线, 因此可用 Langmuir 吸附等温式进行拟合. Langmuir 吸附等温式^[6]为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, mmol/g; C_e 为吸附质平衡浓度, mol/L; Q_m 为单分子层吸附的饱和吸附容量, mmol/g; K_L 为 Langmuir 吸附系数, L/mol. 按照 Langmuir 吸附等温式, 将 EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附等温线数据进行处理, 以不同温度下 C_e/Q_e 对 C_e 作图可得一系列直线, 根据直线的斜率 ($1/Q_m$) 和截距 ($1/K_L Q_m$) 可以计算出不同温度下的 Q_m 和 K_L , 计算结果见表 1. 计算结果显示 Lnag-

muir 方程的吸附系数 K_L 和饱和吸附容量 Q_m 随着吸附温度的升高而增大,表明 K_L 和 Q_m 是温度的函数. EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附是其表面氨基对铜离子的螯合作用,计算结果表明该体系符合 Langmuir 模型 ($R > 0.995$).

2.3 吸附热力学

pH = 3.9, 吸附温度 298 ~ 343 K 时, EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附符合 Langmuir 模型,随着温度的升高,铜饱和和吸附容量 Q_m 和 Langmuir 吸附系数 K_L 均逐渐上升,见表 1 和图 3. 吸附系数 K_L 随温度 T (K) 的变化可由 van't Hoff 等式^[6] 给出:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

式中: ΔH^0 和 ΔS^0 分别为标准状态下吸附过程的焓变和熵变, kJ/mol, J/(mol · K), 处理数据时认为在实验温度变化范围内吸附过程的焓变和熵变不变; $R = 8.314$ J/(mol · K) 为理想气体常数; T 为绝对温度, K. $\ln K_L$ 随 $1/T$ 变化曲线见图 4. 由图

4 可见, $\ln K_L$ 随 $1/T$ 的变化呈线性关系, 其线性拟合方程为 $\ln K_L = 7.849 - 975.543/T$, $R = 0.991$. 由方程的斜率 ($-\Delta H^0/R = -975.543$) 和截距 ($\Delta S^0/R = 7.849$) 可得到吸附过程的焓变和熵变, 计算结果列于表 1. ΔH^0 为正, 表明吸附为吸热过程, 温度升高有利于吸附.

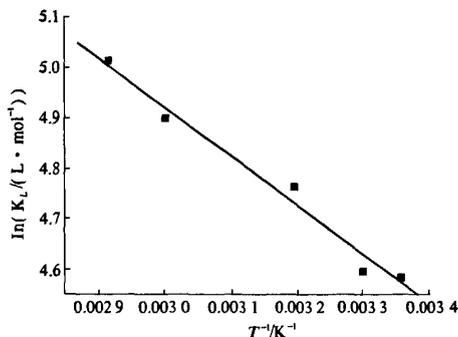


图 4 $\ln K_L$ 随 $1/T$ 变化曲线

Fig. 4 A plot of $\ln K_L$ against $1/T$

表 1 不同温度下 EDA/SiO₂ 吸附 Cu²⁺ 的 Langmuir 参数和热力学参数

Tab. 1 Langmuir and thermodynamic parameters for Cu²⁺ adsorption by EDA/SiO₂ at different temperature

温度/K	Langmuir 参数			热力学参数			
	$K_L / (L \cdot mol^{-1})$	$Q_m / (mmol \cdot g^{-1})$	R	$\Delta H^0 / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^0 / (J \cdot mol^{-1})$	$\Delta G^0 / (kJ \cdot mol^{-1})$	$T\Delta S^0 / (kJ \cdot mol^{-1})$
298	98.09	0.739	0.996	8.11	65.26	-11.34	19.45
303	99.30	0.775	0.996	—	—	-11.66	19.77
313	117.27	0.768	0.997	—	—	-12.32	20.43
323	108.42	0.854	0.997	—	—	-12.97	21.08
333	134.24	0.931	0.998	—	—	-13.62	21.73
343	150.30	0.951	0.999	—	—	-14.27	22.38

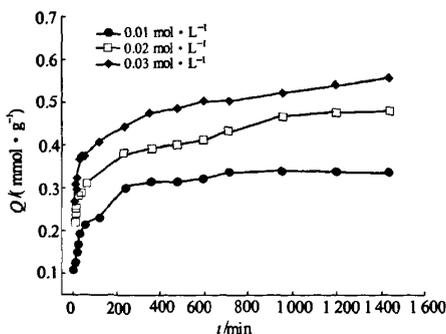


图 5 不同初始浓度下 EDA/SiO₂

对 Cu²⁺ 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curve for adsorption of Cu²⁺ on EDA/SiO₂ at different concentration

吸附过程的吉布斯自由能 ΔG^0 由下述公式计算: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (4) 不同温度下 ΔG^0 和 $T\Delta S^0$ 值也列在表中, ΔG^0 为负, 表明吸附过程可自发进行. 随温度升高, ΔG^0

略有降低, 表明吸附温度升高有利于吸附自发进行. 在吸附温度 298 ~ 343 K 范围内, $|\Delta H^0| < |T\Delta S^0|$, 表明吸附由熵变控制, 不是由焓变控制.

2.4 吸附动力学

EDA/SiO₂ 材料在不同初始浓度时的吸附动力学曲线如图 5 所示.

HO 提出的拟二级动力学方程^[7-8] 为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 和 Q_e 为相应铜离子浓度下, 功能材料在吸附时间 t 时的吸附量和平衡吸附容量, mmol/g; k_2 为拟二级吸附速率常数, g/(mmol · min). 用此方程拟合不同初始浓度下 EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附动力学数据, 可求得不同浓度下的吸附动力学参数, 计算结果见表 2. 从表 2 可以看出, 吸附动力学数据可用拟二级吸附

动力学方程描述,当改变溶液初始浓度时,拟合的吸附速率常数呈无规律性变化.分析认为用拟二级吸附动力学方程拟合得到的吸附动力学常数的大小并不直接反映吸附速度的快慢,因为该常数

不仅是温度的函数,也是初始浓度的函数,这与文献[9]的报道一致.此外,吸附时提高溶液初始浓度,材料的平衡吸附容量 Q_e 随之增加,这与实验值 $Q_{e,exp}$ 变化情况一致.

表2 不同初始浓度时 EDA/SiO₂ 对 Cu²⁺ 吸附的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters for Cu²⁺ adsorption by EDA/SiO₂ at different concentration

$C_0 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	拟二级动力学方程	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_e / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_{e,exp} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
0.01	$Y = 2.93x + 81.90$	0.105 0	0.341	0.333
0.02	$Y = 2.10x + 76.92$	0.0572	0.477	0.479
0.03	$Y = 1.83x + 54.20$	0.0619	0.546	0.552

3 结论

在研究的浓度和温度范围内,EDA/SiO₂对Cu²⁺的吸附平衡数据符合Langmuir吸附等温方程,说明该吸附体系为单分子层吸附.在实验温度范围内,EDA/SiO₂材料对Cu²⁺吸附的吉布斯自由能 ΔG^0 为负值,表明该吸附过程是自发进行的.吸附过程的焓变 ΔH^0 大于零,表明该吸附为吸热过程,升高温度有利于吸附的进行.不同初始浓度时,EDA/SiO₂材料对Cu²⁺的吸附动力学数据可用拟二级吸附动力学方程描述,得到的吸附动力学常数与溶液初始浓度有关.

参考文献:

- [1] 王韬,李鑫钢,杜启云.含重金属离子废水治理技术的研究进展[J].化工环保,2008,28(4):323-326.
- [2] 崔玉民,张颖,苏凌浩.从糖精废水中提取金属铜及废水综合利用[J].过程工程学报,2006,6(3):418-422.
- [3] HUGHES M A, NIELSEN D, ROSENBERG E, et al.

Structural investigations of silica polyamine composites: surface coverage, metal ion coordination, and ligand modification [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2006, 45: 538-6547.

- [4] 范忠雷,李殿卿,Rosenberg Ed. 聚烯丙基胺硅胶复合材料的合成及其吸附性能[J].应用化学,2003,20(9):867-870.
- [5] 范忠雷,王玲慧,慎金鸽.乙二胺接枝硅胶的合成研究[J].郑州大学学报:工学版,2010,31(2):83-86.
- [6] 周利民,刘峙嵘,黄群武.氨基化丙烯酸基磁性树脂对Cu²⁺的吸附特性[J].石油化工高等学校学报,2008,21(4):6-10
- [7] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [8] HO Y S, MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. Water research, 2000, 34(3): 735-742.
- [9] SAEID A. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 276(1): 47-52.

Adsorption Properties of Ethylenediamine-grafted Silica Gel on Cu²⁺ Ions

FAN Zhong-lei, SHEN Jin-ge, WANG Ling-hui, LI Rui-rui

(Department of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ethylenediamine-grafted silica gel (EDA/SiO₂) was synthesized by using chloropropyltrichlorosilane (CPTCS) as anchor, ethylenediamine as modification agent, and its properties of adsorption thermodynamics and kinetics on Cu²⁺ were studied. The experimental results showed that pH value of Cu²⁺ solution affected adsorption capacity of EDA/SiO₂ significantly, and the best pH range was pH3.5-5.5 for Cu²⁺ adsorption. The adsorption equilibrium data on Cu²⁺ could be fitted by Langmuir model. The results of calculating the adsorption enthalpy, free energy and adsorption entropy showed that this adsorption is endothermic process and it is conducive to adsorption with increasing temperature. Adsorption kinetic data could be fitted by the pseudo-second-order kinetic equation, and the fitting kinetic constants were related with initial solution concentration.

Key words: ethylenediamine-grafted silica gel; adsorption; kinetics; copper ion