

文章编号: 0253-9993(2009)06-0819-04

钠基膨润土对重金属离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附实验

杨秀敏^{1,2}, 胡振琪¹, 李 宁¹, 杨秀红^{1,2}, 张迎春³

(1. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083; 2. 黑龙江科技学院 资源与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027; 3. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过等温吸附试验, 研究了钠基膨润土对不同浓度的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附情况, 结果表明, 钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 有很好的吸附作用, 等温吸附曲线符合 Langmuir 方程, 吸附容量随金属离子浓度的增加而增大, 并趋于平稳, 通过吸附实验发现钠基膨润土对重金属离子的吸附具有选择性, 吸附容量的大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. 研究表明, 钠基膨润土是一种良好的土壤改良剂, 可降低土壤中重金属的有效性, 且不产生二次污染.

关键词: 钠基膨润土; 重金属离子; 吸附作用; 吸附容量

中图分类号: TD88

文献标识码: A

Adsorption of heavy metal Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} in Na-bentonite

YANG Xiu-min^{1,2}, HU Zhen-qi¹, LI Ning¹, YANG Xiu-hong^{1,2}, ZHANG Ying-chun³

(1. School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. School of Resource and Environment Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} in Na-bentonite was studied by isothermal adsorption test. The test results show that Na-bentonite has good affinity for Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} , and the isothermal adsorption curve is good accord with Langmuir equation. The adsorption capacities of the Na-bentonite increases with increasing concentration of metals ions. The adsorption capacities of the Na-bentonite are found to have selectivity, and ordered in $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. The research results indicate that Na-bentonite is a good kind of amendments with no second pollution for contaminated soil by heavy metals, and can decrease the efficiency of heavy metal in soil.

Key words: Na-bentonite; heavy metal ions; adsorption; adsorption capacity

煤炭是我国最重要的能源, 煤炭资源的开发不可避免地对生态环境造成破坏. 煤矿区存在的大量矿山固体废弃物(煤矸石和粉煤灰)是重要的污染源, 许多研究发现矿山固体废弃物中的重金属含量较高, 对大气、土壤和水体等造成污染. 重金属污染物是一类典型的优先控制污染物, 许多世界著名的环境公害事件都证明与重金属污染有关^[1-2].

在重金属污染修复技术中, 利用黏土矿物钝化重金属是一种有效的技术^[3-4]. 近年来黏土矿物以它特有的优越性在环保领域中的应用不断加强, 使黏土矿物成为生态环境治理、修复环境污染的重要环境材

收稿日期: 2008-06-27 责任编辑: 王婉洁

基金项目: 国家高科技发展计划(863)基金资助项目(2006AA06Z355); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0261); 国家自然科学基金资助项目(50572025); 黑龙江省新世纪优秀人才支持计划(1152-NCET-006)

作者简介: 杨秀敏(1968—), 女, 黑龙江鸡西人, 博士研究生. E-mail: yangxm410@tom.com

料^[5-6]. 膨润土是一种重要的黏土矿物, 自然界中贮量十分丰富, 具有比表面积大、离子交换能力强、吸附性能好等特点, 利用膨润土作为环境修复材料, 其处理方法具有设备简单、成本低、效果好且不出出现二次污染等优势^[7]. 本文研究了黏土矿物钠基膨润土对复合重金属 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附行为, 以期为重金属复合污染土壤的治理提供理论基础.

1 实验材料与方法

我国的膨润土大部分为钙基, 而钙基膨润土性能远差于钠基膨润土. 因此将天然膨润土经钠化改性加工制成钠基膨润土, pH = 10.2. 膨润土改性前后的基本性质见表 1.

采用室内等温吸附实验. 温度为 25 °C, 吸附实验所用的含 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 重金属离子分别由相应的化学纯试剂 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 配制成含 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 溶液, 称取钠基膨润土 1.0 g 放入塑料瓶中, 加入 20 mL 含有不同浓度的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 重金属溶液, 每个实验 3 个重复. 为了防止重金属离子水解向溶液中滴加适量的 HNO_3 使 pH 为 4.0. 并观察溶液是否有水解现象.

在水浴恒温振荡器上振荡 24 h 后静置 24 h, 将上清液倒入 20 mL 塑料离心管中, 在 4 000 r/min 下离心 30 min, 然后过滤, 测定吸附平衡液的 pH 值, 稀释并用原子吸收分光光度计 (AAS) 测定稀释液的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 浓度, 计算吸附量.

2 结果与讨论

2.1 钠基膨润土对重金属离子的等温吸附曲线

图 1 为钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的等温吸附曲线, 等温吸附试验 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 溶液起始 pH 值为 4.0, 浓度为 20 ~ 1 000 mg/L 的系列液. 以平衡液浓度 (C) 和平衡吸附量 (Q) 作吸附等温线图, 由图 1 可以看出, 钠基膨润土对重金属离子的吸附量随金属离子浓度的增加而增大, 并趋向平稳.

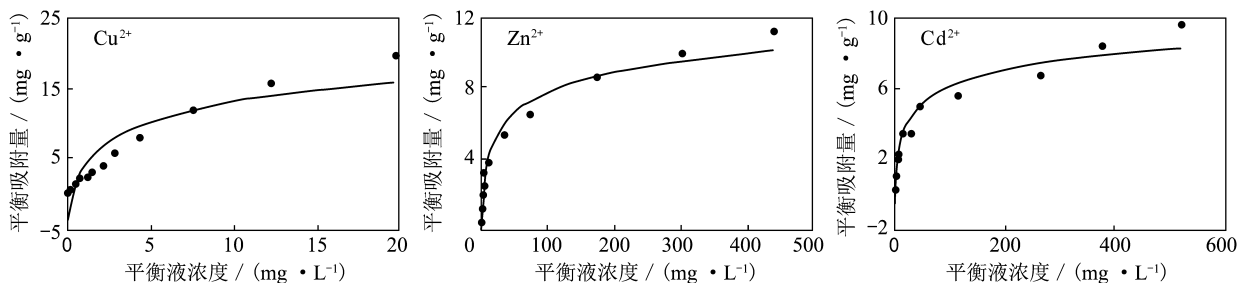


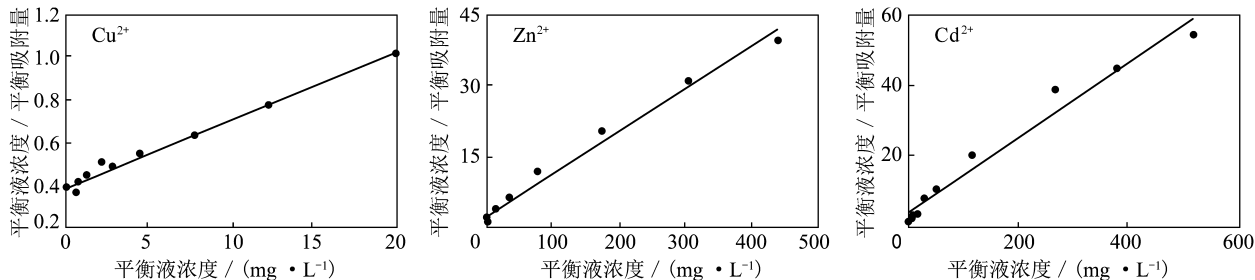
图 1 钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig. 1 Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorption isotherm of Na-bentonite

对图 1 的实验数据采用 Langmuir 等温式直线式处理 (图 2), 公式为 $\frac{C}{Q} = \frac{1}{KB} + \frac{C}{B}$, 其中 K 为吸附常数; B 为饱和吸附量, mg/g.

处理后钠基膨润土的等温吸附曲线符合 Langmuir 方程, 并可根据测得的平衡液的浓度计算出钠基膨润土的饱和吸附量和 Langmuir 吸附常数 (表 2).

钠基膨润土吸附后平衡液的 pH 值变化情况如图 3 所示. 由图 3 可见, 随着溶液浓度的增大, 钠化改性膨润土吸附重金属离子后平衡液的 pH 值逐渐降低, 这是由于重金属离子与 OH^- 形成羟基水合金属离子而吸附于试样表面, 使得水溶液中的 OH^- 浓度值下降, 水溶液的 pH 值降低^[3].

图2 Langmuir 拟合钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附等温线Fig. 2 Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorption isotherm of Langmuir equation fitting for Na-bentonite表2 钠基膨润土吸附 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的 Langmuir

拟合吸附方程的参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir adsorption equation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorption in Na-bentonite

金属离子	$C/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$B/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K	R
Cu^{2+}	19.766	31.85	0.079	0.990 6
Zn^{2+}	439.860	10.93	0.032	0.982 7
Cd^{2+}	520.010	9.41	0.026	0.984 5

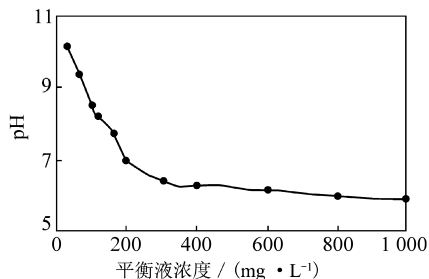
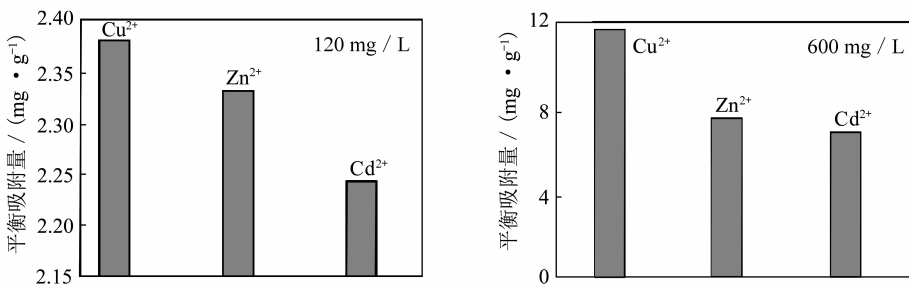


图3 离子浓度对平衡液 pH 值的影响

Fig. 3 Effects of metal ions concentration on pH value of equilibrium solution

2.2 钠基膨润土对重金属离子的吸附选择性

钠基膨润土对重金属离子的吸附选择性如图4所示,从图4可以看出,在重金属离子浓度较低时(120 mg/L),钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附量分别为 2.38, 2.33, 2.24 mg/g, 当重金属离子浓度升至 600 mg/L 时,钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附量分别为 11.85, 7.73, 6.69 mg/g.

图4 浓度为 120 和 600 mg/L 时钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的选择吸附量Fig. 4 Selective adsorption of Na-bentonite to Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} at 120 and 600 mg/L

从吸附实验结果可以看出,钠基膨润土对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 三种重金属离子的吸附具有明显的选择性. 吸附容量的大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. 黏土矿物的吸附作用包括选择性吸附(专性吸附)和非选择性吸附(交换吸附).

钠基膨润土是一种比表面积大、阳离子交换容量大的黏土矿物,层间存在阳离子,并且对层间离子的库仑引力比较弱,使得溶液中的重金属离子与层间的阳离子发生交换反应,当溶液浓度增大时,金属离子与钠基膨润土中的阳离子发生交换的几率增加,吸附容量增加. 在离子交换反应中,金属离子的电价越高、半径越小就越容易发生交换反应,越容易被矿物所吸附^[8]. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的离子半径大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (表3). 钠基膨润土(吸附剂)与金属离子(吸附质)的分子间引力(范德华力)

表 3 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的离子半径、
有效水合离子半径及水化热

Table 3 Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} of ion radius, effective
hydrated ion radius and hydration energy

金属离子	半径/nm	有效离子半径/nm	水化热/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Cu^{2+}	0.073	0.206 5	2 119.3
Zn^{2+}	0.083	0.216 5	2 056.6
Cd^{2+}	0.097	0.230 5	1 826.7

也能产生吸附作用,它与钠基膨润土的比表面积有关。由于钠基膨润土的比表面积大,因而对重金属离子也存在专性吸附。

3 结 论

(1) 钠基膨润土对重金属离子的吸附量随重金属离子溶液浓度的增加而增大,并逐渐趋于饱和。

(2) 钠基膨润土对重金属离子的吸附等温曲线符合 Langmuir 方程。钠基膨润土的吸附作用既包括选择性吸附也包括非选择性吸附。钠基膨润土的比表面积和可交换阳离子容量决定它们对重金属离子的吸附容量。

(3) 钠基膨润土对重金属离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附具有选择性,吸附容量大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

参考文献:

- [1] 杨秀敏,胡桂娟,李 宁,等. 煤矸石山的污染治理与复垦技术 [J]. 中国矿业, 2008, 17 (6): 34-36.
Yang Xiumin, Hu Guijuan, Li Ning, et al. Control and reclamation techniques for coal gangue hill pollution [J]. China Mining Magazing, 2008, 17 (6): 34-36.
- [2] 胡振琪,李鹏波,张光灿. 煤矸石山复垦 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2006: 37-43.
Hu Zhenqi, Li Pengbo, Zhang Guangcan. Restoration of coal waste pile [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2006: 37-43.
- [3] 胡振琪,杨秀红,高爱林. 黏土矿物对重金属镉的吸附研究 [J]. 金属矿山, 2004 (6): 53-55.
Hu Zhenqi, Yang Xiuhong, Gao Ailin. Adsorption of heavy metal cadmium with clay minerals [J]. Metal Mine, 2004 (6): 53-55.
- [4] A'lvarez - Ayuso E, Garc a - Sanchez A. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc [J]. The Science of the Total Environment, 2003 (305): 1-12.
- [5] 沈培友,徐晓燕,马毅杰. 粘土矿物在环境修复中的研究进展 [J]. 中国矿业, 2004, 13 (1): 47-50.
Shen Peiyou, Xu Xiaoyan, Ma Yijie. Progress in research on contaminated environment remediation of clay minerals [J]. China Mining Magazing, 2004, 13 (1): 47-50.
- [6] 杨飞华,王肇嘉. 粘土矿物在环境治理中的应用 [J]. 矿产保护与利用, 2005, 5 (10): 21-24.
Yang Feihua, Wang Zhaojia. Applications of clay mineral materials to environment treatment [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2005, 5 (10): 21-24.
- [7] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用 [J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18 (4): 292-299.
Lu Anhuai. The Application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air [J]. Acta Petrologica at Mineralogica, 1999, 18 (4): 292-299.
- [8] 何宏平,郭九皋,谢先德,等. 蒙脱脱石等粘土矿物对重金属离子的吸附选择性的实验研究 [J]. 矿物学报, 1999, 19 (2): 231-235.
He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, et al. Experimental studies on the selective adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} ions on montmorillonite, illite and kaolinite and the influence of medium conditions [J]. Acta Mingralogica Sini-ca, 1999, 19 (2): 231-235.