

天然沸石对模拟尾矿渗滤液中重金属离子的静、动态吸附研究

杨兰, 李兆明, 梅乐夫, 吕国诚, 廖立兵

中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 矿物材料国家专业实验室, 非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室, 地质碳储与资源低碳利用教育部工程研究中心, 北京 100083

中图分类号: TD926; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0095-10

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.016

摘要 沸石具有良好的吸附性能和离子交换特性, 对去除水中的重金属离子具有廉价、高效的优点。利用天然沸石矿物作为吸附材料, 探讨了在不同条件下对干扰分选过程的多种重金属离子的去除效果和去除机制, 研究了其在静、动态条件下去除模拟尾矿渗滤液中重金属离子的性能和机理。单一重金属离子静态吸附实验结果表明, 沸石对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 均有较好的去除效果, 对 4 种重金属离子的吸附能力大小为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ 。混合离子静态吸附实验结果表明, 在任意初始质量浓度下, Pb^{2+} 在沸石上的吸附量均远大于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 。4 种离子的吸附过程均符合 Langmuir 等温模型, 属于单分子层吸附, 准二级动力学模型能较好地描述沸石吸附 4 种重金属离子的过程, 沸石在离子交换、表面静电和断键络合的共同作用下去除重金属离子, 由于存在竞争吸附, 沸石对相同价态不同阳离子的吸附能力存在较大差异, 这主要受不同阳离子的水合半径的影响。动态条件下沸石对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除分别在 102 h、64 h、900 h 和 78 h 达到平衡, 沸石的有效工作时间较长, 可作为渗透反应格栅 (PRB) 的介质材料用于多金属尾矿渗滤液污染地下水的原位修复, 具有良好的社会和经济效益。

关键词 天然沸石; 吸附; 重金属离子

随着经济社会高速发展, 矿产资源需求日益增长, 矿山资源开采产生的尾矿堆积量高达 100 多亿 t, 这些尾矿在自身泄露和雨水冲刷下, 不断有渗滤液渗出, 渗滤液的主要成分包括重金属 (Cu、Pb、Zn 等) 离子、酸根离子以及多种有机选矿药剂等有毒有害物质, 这种复杂的渗滤液会进入土壤、地下水和地表水系, 不仅对环境产生巨大的影响, 而且严重危害当地居民的健康^[1-2]。因此, 尾矿渗滤液的污染治理已经刻不容缓, 但其对地下水的污染不同于一般污染, 通常具有隐蔽性而且难以消除, 一般的治理技术如渗滤处理、尾矿干排等很难达到好的效果。

渗透反应格栅 (Permeable Reactive Barrier, PRB) 是一种原位修复系统, 它可以最大程度地减少地表治污设施, 在去除水中污染物的同时, 不会破坏地下水的流动性^[3-5], 能减少污染物对环境的扰动^[6]。这项技术已经成功用于去除地下水中的 Cr、Pb、As 和有机物等多种污染物^[7-9]。1996 年, 美国伊丽莎白城建立的

以零价铁为介质材料的 PRB 系统在 8 年后仍能正常使用^[10], 这表明 PRB 技术具有相对的持续性和经济实用性, 在地下水污染治理领域中具有广阔的应用前景^[11]。PRB 主要通过水中污染物与介质填料反应来达到去除污染物的目的^[12], 所以反应介质材料是 PRB 技术的核心。常用的介质材料有活性炭、零价铁和微生物材料等, 但这些材料存在价格高、容易堵塞等问题, 亟需寻找长期有效且成本低廉的介质材料来替代^[13]。

沸石比表面积大, 成本低, 吸附性和离子交换能力强^[9], 是理想的 PRB 介质材料。我国的沸石资源储量非常丰富, 而且价格低廉, 沸石的价格大概在 200~600 元/t, 具有很大的应用潜力。目前, 利用沸石吸附重金属离子的研究主要围绕两个方面: 利用天然沸石吸附和利用改性沸石吸附。例如, 张晓等人^[14]通过实验证明了天然沸石对重金属废水中 Pb^{2+} 离子的有效吸附, 吸附过程更接近 Freundlich 吸附等温线。刘永平等^[15]通过天然沸石实现了电镀废水中铜离子的高效

收稿日期: 2023-11-13

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41831288)

作者简介: 杨兰 (1997—), 女, 硕士研究生, E-mail: 18810890417@163.com。

通信作者: 梅乐夫 (1978—), 男, 教授, E-mail: mlf@cugb.edu.cn; 廖立兵 (1963—), 男, 教授, E-mail: clayl@cugb.edu.cn。

吸附。天然沸石吸附铜离子的最佳参数:当铜离子初始质量浓度为 200 mg/L、溶液 pH 值为 7、天然沸石用量为 30 g/L、反应时间为 20 min 时,处理后的水质满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)要求。另一方面,李文静等^[16]用 NaCl 对沸石进行改性,通过 Na⁺置换沸石中较难置换的阳离子,从而使沸石中可交换钠离子数量增加,静态条件下,用改性后的沸石对 Ni²⁺进行吸附,对比未改性沸石,改性后的沸石吸附量提高了 25%~30%。然而,上述静态吸附实验条件下,当溶质浓度较低时,吸附剂与重金属离子碰撞机会较低,不利于评估其作为 PRB 介质材料的性能。此外,通过动态模拟实验探究对选矿废水中多种重金属离子的动态吸附规律,对可渗透反应格栅的工程化应用具有重要的理论与实践意义。如魏耀祖等人^[17]在动态实验条件下,研究了 CTAC 改性沸石填充 PRB 实验柱的动态吸附性能,与未改性沸石对比发现,CTAC 改性沸石所填充的实验柱的寿命大大延长,孔隙体积倍数从改性前的 1.2 PV 增加到改性后的 25 PV,性能优良。然而,与改性沸石相比,直接利用天然沸石进行重金属离子吸附过程工艺简单,成本低廉,也可以作为多种重金属同时吸附的吸附材料。此外,开展天然沸石对模拟尾矿渗滤液中重金属离子的静、动态两种吸附模式研究可以更好地分析其作为 PRB 介质材料的技术可行性。

本文以采用天然沸石作为吸附材料,以矿山废水中常见的铜铅锌锰重金属为目标污染物,对单一及混合的铜铅锌锰溶液进行静、动态条件下吸附研究,探讨在不同影响因素下沸石对重金属离子的去除效果,采用热力学、动力学模型进行拟合,分析沸石与 4 种重金属离子之间的作用机理,并与前人的吸附结果进行对比,为天然沸石用作 PRB 介质材料处理选矿废水中的重金属离子提供依据和工艺支持。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验所用沸石样品产自河北承德围场县(生产商为北京国投盛世科技股份有限公司,厂家标称其斜发沸石含量为 69.9%,粒径为 1~3 mm),其中静态实验选取 50~200 目沸石样品;而在动态实验中,考虑到 PRB 介质需要一定的渗透率,选取 18~35 目的沸石样品。实验用化学试剂均为分析纯。

本研究所用主要仪器包括: X 射线荧光光谱仪(XRF, XRF-1 800, 岛津, 日本); X 射线粉晶衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 布鲁克, 德国); 扫描电子显微镜(SEM, S-3500N, 日立, 日本); 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, ICAP-7 600, 赛默飞, 美国); 离心机

(TG18K-II, 上海舜制, 中国); pH 酸度计(PHS-25, 英格尔德, 中国); Zeta 电位测定仪(Zeta Sizer Nano ZS90, 马尔文, 英国); 数显水浴恒温振荡器(SHA-BA, 容威, 中国)。

1.2 实验方法

1.2.1 单一重金属离子静态吸附

(1) 改变重金属阳离子初始质量浓度的实验

称取 0.1 g 沸石置于 50 mL 离心管中, 分别加入 35 mL 不同质量浓度的不同重金属离子溶液, 在 pH=6、25 °C 下恒温震荡 240 min 后过滤, 取上清液, 用 ICP 测定其中重金属离子的质量浓度, 并用差减法计算吸附量。综合考虑重金属离子的溶度积、介质的吸附能力和实验条件, 本实验对 Cu²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺的初始质量浓度分别设定为 100~1 000 mg/L、100~1 000 mg/L、100~2 000 mg/L、50~400 mg/L。

(2) 改变 pH 值的吸附实验

称取 0.1 g 沸石置于 50 mL 离心管中, 分别加入 35 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 的 Cu²⁺溶液、1 000 mg/L 的 Mn²⁺溶液、1 500 mg/L 的 Pb²⁺溶液和 400 mg/L 的 Zn²⁺溶液, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节溶液的 pH 值。碱性条件下实验中的 4 种重金属离子会与 OH⁻发生反应, 生成金属氢氧化物, 影响到天然沸石的实际吸附量, 因此实验过程中的 pH 值梯度选取为 2、3、4、5、6。在 25 °C 下恒温震荡 240 min 后过滤, 取上清液, 用 ICP 测定其中重金属离子的质量浓度, 并计算吸附量。

(3) 改变吸附时间的吸附实验

称取 0.1 g 沸石置于 50 mL 离心管中, 分别加入 35 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 的 Cu²⁺溶液、1 000 mg/L 的 Mn²⁺溶液、1 500 mg/L 的 Pb²⁺溶液和 300 mg/L 的 Zn²⁺溶液, 在 pH=6、环境温度 25 °C 的条件下分别震荡 5、10、20、30、60、120、240 min 后过滤, 取上清液, 用 ICP 测定其中重金属离子的质量浓度, 并计算吸附量。

1.2.2 混合重金属离子吸附

(1) 混合重金属离子静态吸附

称取 0.1 g 沸石置于 50 mL 离心管中, 加入 35 mL 质量浓度范围为 25~300 mg/L 的 Cu²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺混合溶液, 在 pH=6、25 °C 条件下恒温震荡 240 min 后过滤, 取上清液, 用 ICP 测定其中重金属离子的质量浓度, 并计算吸附量。

(2) 混合重金属离子动态吸附实验

动态吸附实验在垂直放置的玻璃实验柱中进行。选取直径为 5 cm、高为 11 cm 的玻璃实验柱, 在其正中填充 1 cm 高、粒径为 0.88~0.43 mm 的沸石, 上下两端分别充填 5 cm 高的石英砂作为保护层, 为了让水

流分布均匀并防止吸附剂泄露,在沸石与石英砂及石英砂与橡胶塞之间用滤网隔开。实验前先用去离子水充分浸湿实验柱,然后通过蠕动泵自下而上泵入初始质量浓度为 50 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子溶液,流速为 0.8 mL/min,在玻璃柱上方定时取样进行 ICP 测试,根据测试结果分析其对混合重金属离子污染液的吸附能力。

1.2.3 吸附性能分析

重金属离子的去除率、吸附容量的计算方法分别如式(1)、(2)、(3)所示:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_e 分别污染物初始浓度和吸附后污染物浓度 (mg/L), Q_e 为吸附剂吸附污染物的吸附容量 (mg/g), V 为溶液体积 (L), m 为吸附剂用量 (g)。

1.2.4 吸附等温模型

吸附等温模型是吸附量与吸附质初始浓度的关系,可以反映吸附机制问题,多年来建立了多种模型。本实验采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来描述。

Langmuir 模型描述的是单层均匀体系,其等温方程式线性化后为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L c_e} \quad (2)$$

Freundlich 模型描述的是单层非均匀性体系,其等温方程式线性化后为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (3)$$

式中: q_e 为平衡吸附容量 (mg/g), c_e 为吸附平衡时溶液中污染物的浓度 (mg/L), q_m 为单层饱和最大吸附容量 (mg/g), K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 吸附平衡常数 (L/mg) 和 Freundlich 吸附平衡常数 (mg/g), n 与吸附强度有关 (本实验中 n 为 1)。

1.2.5 吸附动力学分析

吸附动力学是吸附量与吸附时间的关系,反映吸附速率的快慢,多年来已建立了多种模型。本实验采用以下两种模型来描述。

准一级动力学模型方程线性表达式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (4)$$

准二级动力学模型方程线性表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g), k_1 为准一级动力学常数 (min^{-1}), q_e 为平衡吸附容量 (mg/g), k_2 为准二级动力学常数 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)。

2 结果与讨论

2.1 沸石样品表征

2.1.1 成分分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析了沸石样品的成分,结果如表 1 所示。从表中可知样品的主要成分(以氧化物计)为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,同时还含有 K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 和 MgO 等。

表 1 样品的氧化物成分含量
Table 1 Oxide content of the sample

成分	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	其他
含量	70.37	14.50	5.57	3.87	2.65	1.40	0.66	0.98

2.1.2 XRD 分析

图 1 分为沸石样品的 XRD 和 Rietveld 精修图,黑色圆圈表示原始数据,红色的线条代表计算得到的数据,绿色线条为原始数据与计算结果两者间的差值。差值越小,线段越直,拟合结果越好。由图 1(a) 可知,样品的主要物相为斜发沸石、正长石和石英。结合 XRF 结果(表 1),用 Rietveld 结构精修分析了各物相含量,图 1(b) 中拟合强度 $R=18.672$ 。由拟合结果可知,斜发沸石相对含量为 75.41%(与厂家提供的数据相近),长石相对含量为 15.97%,石英相对含量为 8.62%。沸石含量相对较高,可作为 PRB 反应介质材料。

2.1.3 SEM 分析

从扫描电镜(图 2)测试结果可知,原矿沸石颗粒外形为不规则棱角状(图 2a),大小不一,平均粒径约为 10 μm (图 2b)。根据 Mapping 图(图 2c)可知,沸石样品中含有 O、Si、Al、K、Ca 等元素,与 XRF 结果一致。

2.2 静态吸附实验

2.2.1 不同初始质量浓度的吸附实验和等温吸附模型

由吸附曲线(图 3)可知,在初始质量浓度较低时,沸石表面的吸附位点充足,沸石对各重金属离子的吸附量均随初始质量浓度增加而增大,吸附速率较快。当初始质量浓度增大到一定程度时,重金属离子占据了沸石表面大量的吸附位点,吸附量的增长逐渐变慢,吸附速率降低。当吸附位点饱和时,吸附达到平衡,吸附量不再增加,根据式(1)计算可知,此时对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 的最大吸附量分别为 90 mg/g、12 mg/g、9 mg/g 和 7 mg/g。

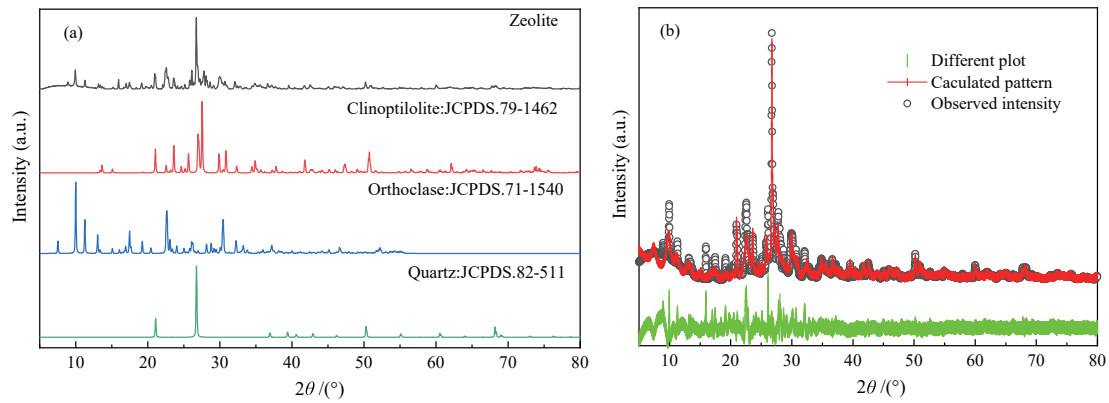


图 1 (a) 样品的 XRD 图谱; (b) 样品的 Rietveld 精修图谱

Fig. 1 (a) XRD pattern of the sample; (b) Rietveld refinement pattern of the sample

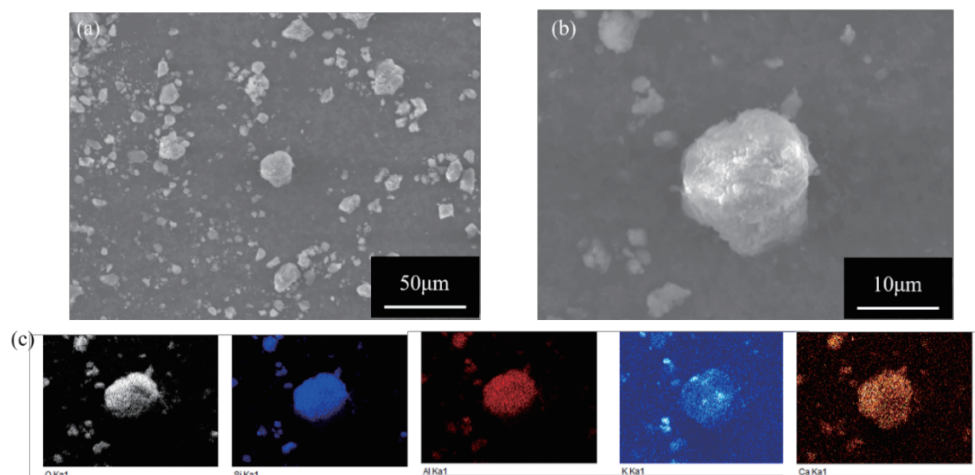


图 2 沸石的 SEM 图 (a,b), 沸石样品中各元素的 Mapping 图 (c)

Fig. 2 SEM images of zeolite (a, b), Mapping images of elements in the zeolite sample (c)

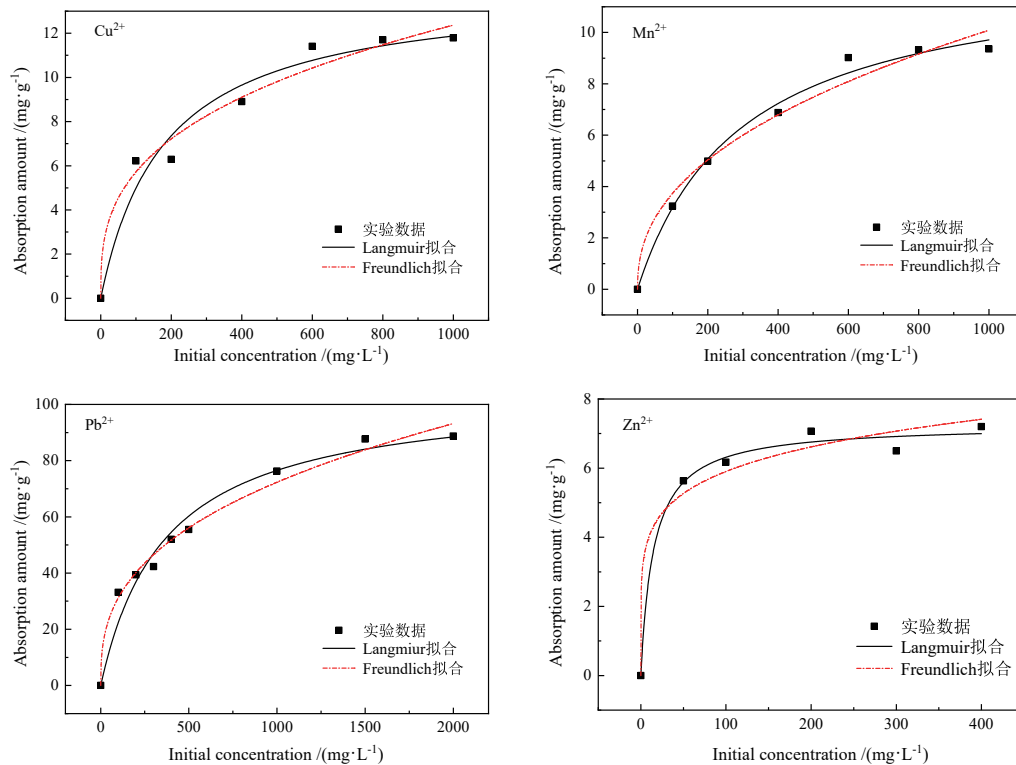


图 3 沸石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附曲线

Fig. 3 Adsorption curves of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} by zeolite sample

采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温模型对沸石的吸附过程进行拟合, 拟合过程如式(2)和(3)所示, 拟合参数见表 2。由表 2 可知, 4 种重金属离子的 Langmuir 等温线拟合的线性相关系数 R^2 均高于 Freundlich 等温线, 表明沸石对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 吸附等温线, 属于单层吸附。

表 2 沸石吸附 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合相关系数
Table 2 Langmuir and freundlich adsorption isotherms fitting correlation coefficients of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} on zeolite

金属离子	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Cu^{2+}	14.22	0.005 2	0.980 1	1.25	3.02	0.920 5
Pb^{2+}	105.26	0.002 8	0.982 7	5.86	2.75	0.978 9
Zn^{2+}	7.30	0.006 1	0.992 2	3.77	9.38	0.793 9
Mn^{2+}	12.36	0.003 5	0.988 6	2.66	2.08	0.970 1

2.2.2 吸附时间和吸附动力学

为了探究吸附时间对沸石去除重金属的影响, 研究了重金属离子在沸石上的吸附量与反应时间的关系。由图 4 可见, 沸石对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附

分别在 60 min、60 min、120 min 和 120 min 时达到平衡, 此时吸附量分别为 24 mg/g、16.5 mg/g、33 mg/g、6 mg/g。实验结果表明沸石对重金属离子的吸附可在较短的时间内达到平衡, 证明了沸石作为 PRB 介质材料的有效性^[18]。

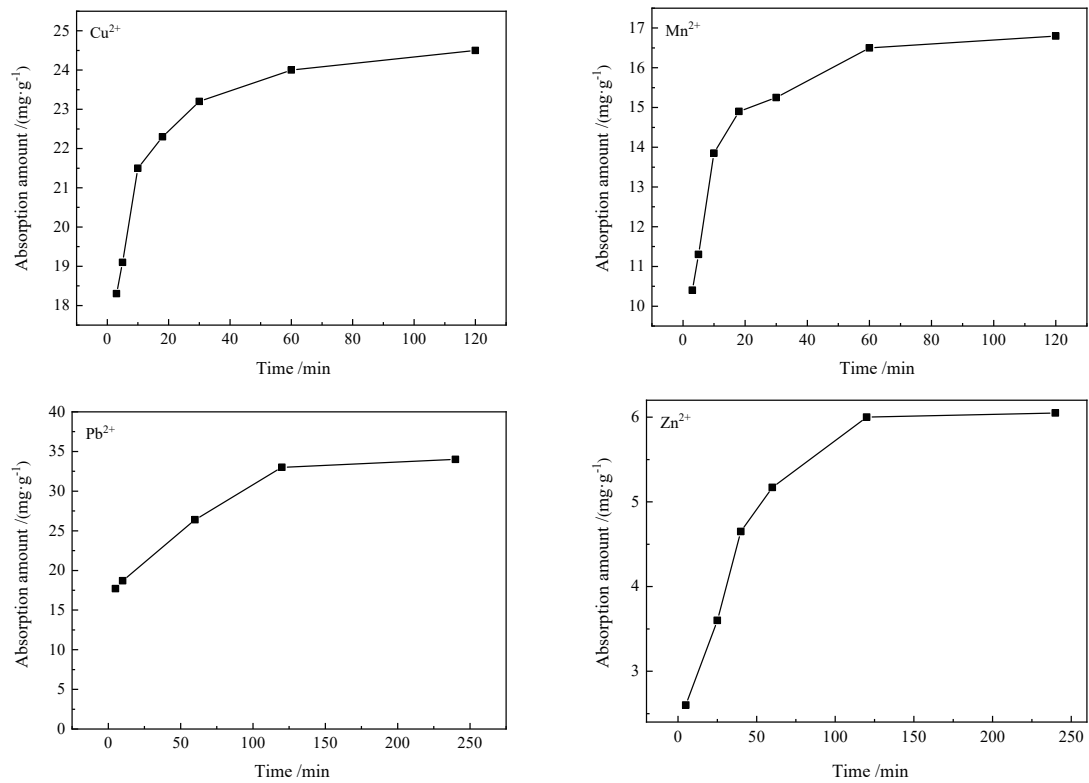


图 4 沸石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随吸附时间的变化
Fig. 4 The adsorption amount of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} by zeolite sample with adsorption time

采用了两种动力学模型对吸附过程进行了拟合, 拟合过程如式(4)和(5)所示, 参数如表 3 所示, 准二级动力学模型拟合的 R^2 值均优于准一级动力学模型, 表明沸石对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型, 受化学吸附控制^[19]。

2.2.3 pH 值的影响

pH 值是影响吸附的重要参数^[20], 由于尾矿渗滤液呈弱酸性至近中性, 因此在 $\text{pH}=2\sim7$ 的条件下进行了吸附实验, 其结果如图 5 所示。可以看出, 随 pH 增大, 沸石对 4 种重金属离子的吸附量均增大。在近中性

表 3 沸石样品吸附 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的准一阶和准二阶动力学拟合相关系数

Table 3 Fitting correlation coefficients of quasi-first-order and quasi-second-order kinetics of adsorption of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} by zeolite samples

金属离子	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
Cu^{2+}	0.007 6	3.50	0.450 9	0.030 2	23.25	0.999 8
Pb^{2+}	0.012 5	20.28	0.982 0	0.002 7	34.48	0.996 0
Zn^{2+}	0.002 9	2.12	0.969 5	0.016 6	4.10	0.987 3
Mn^{2+}	0.006 9	3.12	0.438 2	0.027 8	16.83	0.998 0

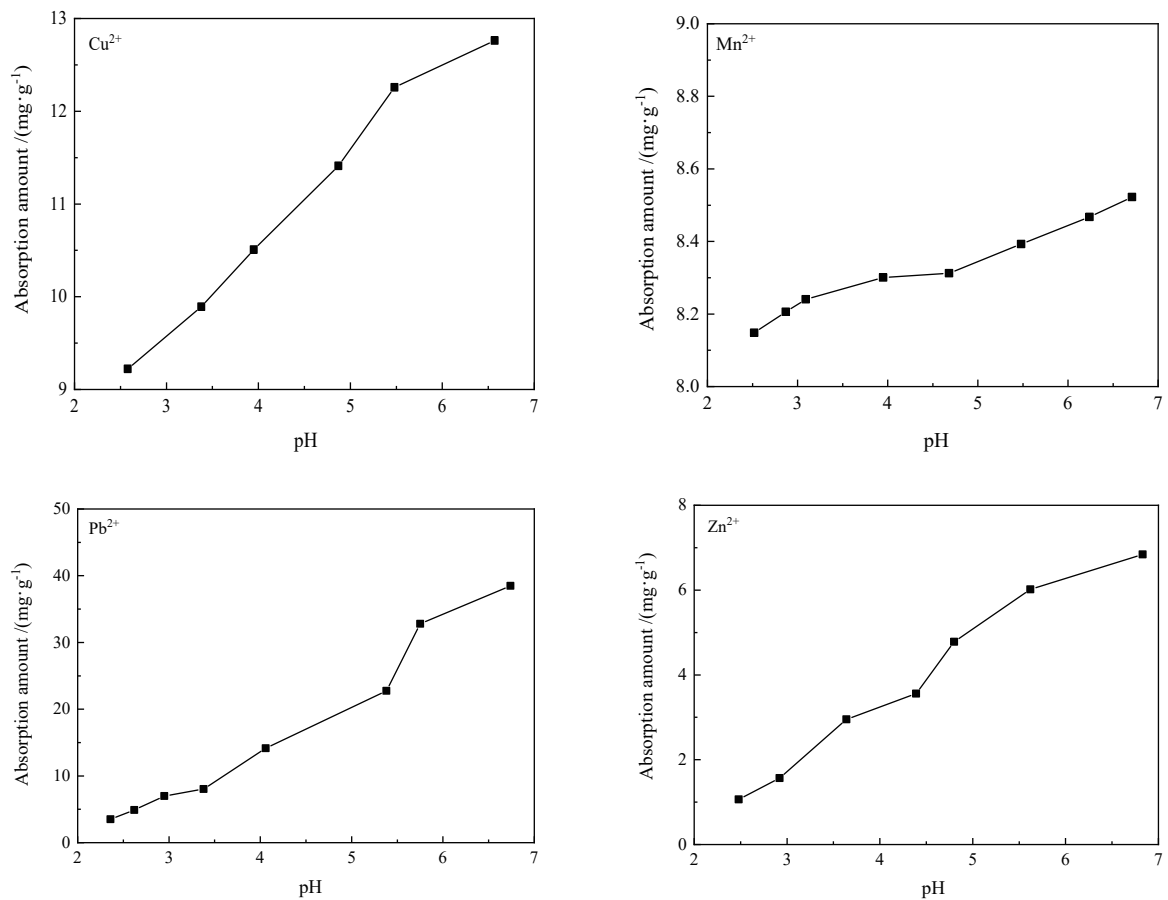


图 5 pH 值对沸石样品吸附 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 5 The effect of pH on the adsorption of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} by zeolite samples

条件下吸附量达到最大,这是因为在酸性条件下,吸附体系中存在大量游离的 H^+ , H^+ 和重金属阳离子之间存在竞争吸附,使得沸石的吸附位点减少,对重金属离子的吸附量较小;随着 pH 值增大, H^+ 浓度降低,竞争吸附减弱,沸石对重金属离子的吸附量增大。

2.2.4 混合离子静态吸附实验

不同初始质量浓度下,沸石对 4 种离子混合溶液的静态吸附结果如图 6 所示。结果表明,当 4 种离子共存时会相互影响,称为竞争吸附^[21],沸石对 4 种重金属离子的吸附顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ 。在任意初始质量浓度下, Pb^{2+} 在沸石上的吸附量均远大于 Cu^{2+} 、

Zn^{2+} 和 Mn^{2+} ,这是由于在质量浓度相同时,沸石对相同价态阳离子的吸附能力主要取决于该离子的水合半径,而离子半径大者水合半径小^[22],较容易被沸石表面所吸附。4 种离子水合半径大小次序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$,与实验结果吻合。

2.2.5 混合离子动态吸附实验

为了进一步探究天然沸石作为 PRB 介质材料的潜质,模拟了动态吸附混合重金属离子溶液的实验,结果如图 7 所示。沸石在吸附模拟渗滤液中的混合阳离子时, Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 离子分别于 64 h、78 h、102 h 达到吸附饱和, Pb^{2+} 经过 900 h 才达到饱和。动态吸附

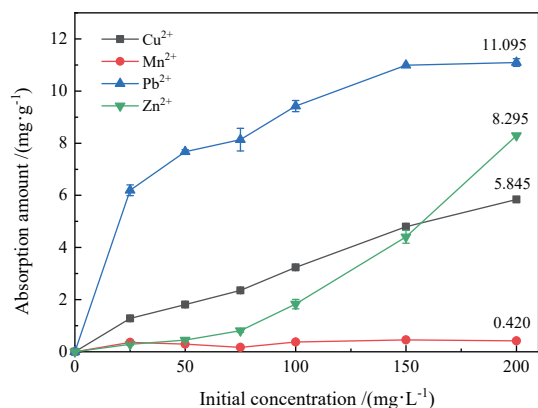


图 6 沸石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子的静态吸附曲线

Fig. 6 Static adsorption curve of zeolite sample to Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} mixed ions

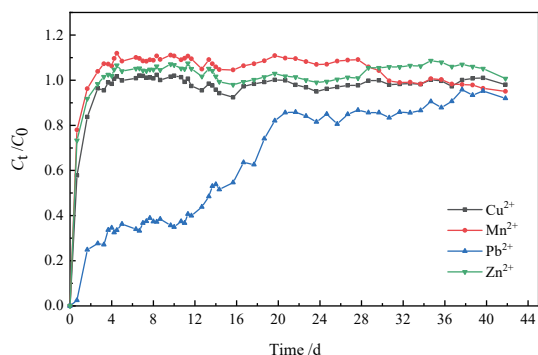


图 7 沸石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子的动态吸附曲线

Fig. 7 Dynamic adsorption curve of zeolite sample to Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} mixed ions

过程中的竞争吸附顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, 与混合离子的静态吸附实验结果一致。但是, Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量比静态实验低, 主要原因是沸石对 Pb^{2+} 的吸附能力明显强于其他离子, 导致对其他离子的吸附量降低。在该动态实验条件下, 沸石作为 PRB 介质材料, 其有效工作时间达到了 36 d, 工作时间较长, 可为沸石用作 PRB 介质材料提供参考。

3 吸附机理

沸石由 Si-O 和 Al-O 四面体连接而成, 这些四面体不同的连接方式可以形成不同形式的孔道和孔穴^[23], 由于 Al 取代 Si , 使沸石结构骨架电荷不平衡, 孔道和孔穴中存在大量用于平衡电荷并可离子交换的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等阳离子^[24,25]。因此沸石可通过离子交换和表面吸附去除水中重金属离子。

本实验所用沸石样品吸附不同重金属离子后溶液中被交换出的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的量如图 8 所示, 可以看出, 随着重金属离子的质量浓度增大, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 交换量也随之增大, 但 Mg^{2+} 的交换量很低并保持不变, 因为沸石中 Mg^{2+} 含量很低。样品分析表征结果表明, 该沸石样品中含有 16.9% 的正长石, 按正长石

的理论组成计算, 正长石中的 K_2O 约占样品总量的 2.85%。扣除该部分不可交换性 K_2O , 沸石中主要可交换阳离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的含量分别为 2.72%、3.87% 和 1.40%。

由图 8 可知, 对于不同的重金属离子, 交换出的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的量有所不同, 当重金属离子初始质量浓度为 1 000 mg/L 时, 交换出的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的量列于表 4 (已扣除配制溶液时加入的 Na^+)。可见, 重金属离子交换 K^+ 的能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 交换 Ca^{2+} 的能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, 交换 Na^+ 的能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 其中 Pb^{2+} 交换 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的能力均为最强。通过计算沸石被交换出的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的比例发现, 沸石中的 Na^+ 近于被完全交换出来, 而 K^+ 和 Ca^{2+} 的交换比例分别为 91.18% 和 50.13%, Ca^{2+} 相对难被交换。

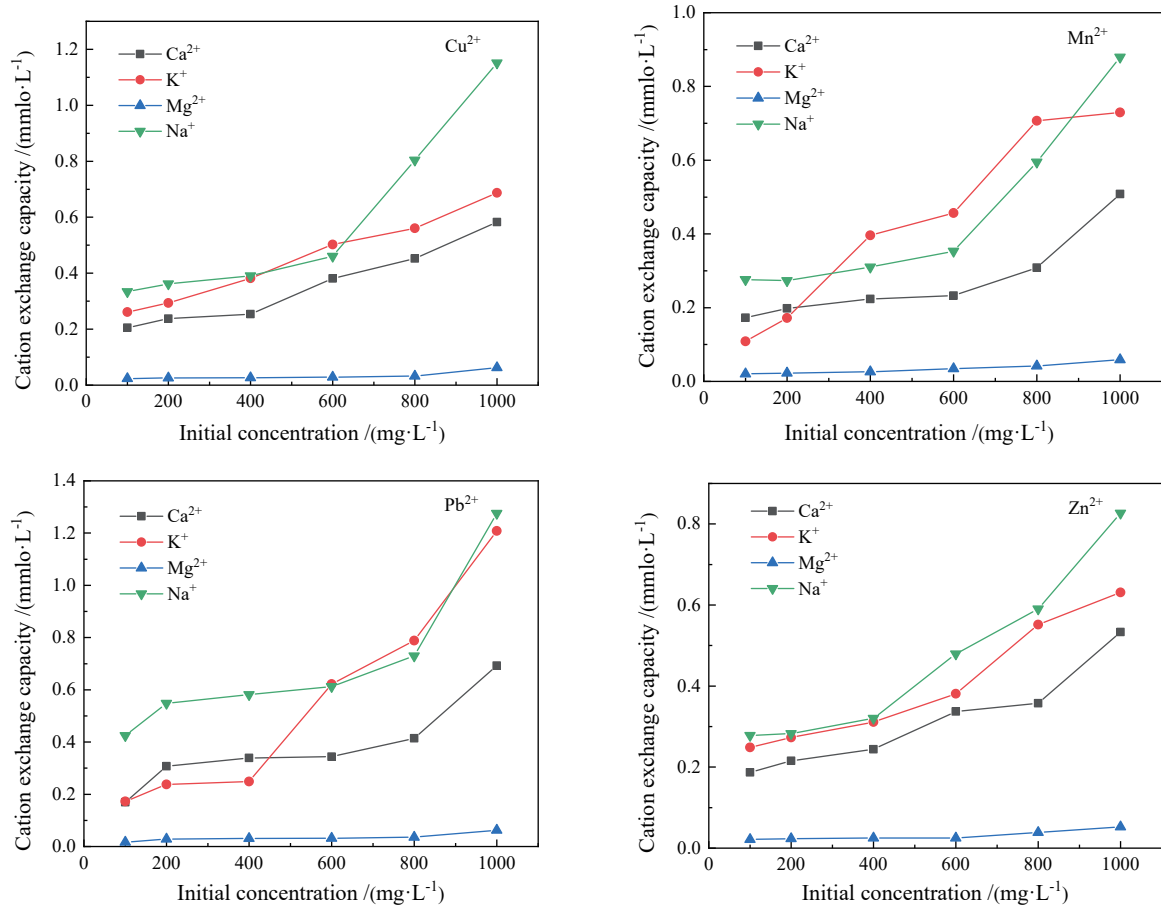
由表 4 可知, 重金属初始质量浓度为 1 000 mg/L 时, 沸石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除量分别为 0.355 6 mmol、0.280 6 mmol、0.106 6 mmol 和 0.336 8 mmol, 而交换出的阳离子总量分别只占去除量的 15.38%、14.51%、65.57% 和 16.39%, 说明 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 除通过离子交换被去除外, 还通过其他机制被去除。

图 9 为沸石样品的 Zeta 电位, $\text{pH}=2\sim 10$ 时, 沸石表面的电位为负, 并且随 pH 值增大, 沸石表面电位降低, 从 $\text{pH}=1$ 时的 -4.08 mV 降低到 $\text{pH}=10$ 时的 -30.4 mV 。因此沸石表面可静电吸附重金属阳离子, 而且随 pH 值增大, 静电吸附作用增强。

不同初始质量浓度下, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 交换量占重金属去除量的比例如图 10 所示。可见 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 交换量占重金属去除量的比例均随重金属离子初始质量浓度增加而降低。重金属离子初始质量浓度为 100 mg/L 时, 99.53% 的 Pb^{2+} 、84.62% 的 Mn^{2+} 、55.40% 的 Zn^{2+} 和 47.80% 的 Cu^{2+} 通过离子交换被去除, 当重金属离子初始质量浓度增加到 1 000 mg/L 时, 这一比例分别为 65.57%、14.51%、16.39% 和 15.38%。说明在低重金属离子初始质量浓度条件下, 沸石主要通过离子交换去除重金属离子, 特别是 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} , 而在高重金属离子初始质量浓度条件下, 沸石主要通过表面物理吸附和化学吸附去除重金属离子。

4 结论

静态实验表明, 所用沸石样品对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除量分别为 90 mg/g、12 mg/g、9 mg/g、7 mg/g, 对 4 种重金属离子的去除顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ 。随着 pH 值增大 ($\text{pH} < 7$), 沸石对 4 种重金属的去除量增大。沸石对 4 种重金属的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 为单分子层吸附, 吸附过程较快, 符合准二级动力学方程, 主要受化学吸附控制。

图 8 Cu²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺的阳离子交换量Fig. 8 Cation exchange capacity of Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺表 4 重金属初始质量浓度为 1 000 mg/L 时溶液中被交换出的 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺ 的量Table 4 Heavy metal removal capacity and exchange capacity of K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ at 1 000 mg/L

金属离子	交换量/mmol				总交换量/mmol	重金属去除量/mmol	总交换量/去除量/%
	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺			
Cu ²⁺	0.024 1	0.020 4	0.040 3	0.002 2	0.054 7	0.355 6	15.38
Mn ²⁺	0.025 5	0.017 8	0.030 8	0.002 1	0.048 0	0.330 8	14.51
Pb ²⁺	0.042 2	0.024 3	0.044 6	0.002 2	0.069 9	0.106 6	65.57
Zn ²⁺	0.022 1	0.018 7	0.028 9	0.001 8	0.046 0	0.280 6	16.39

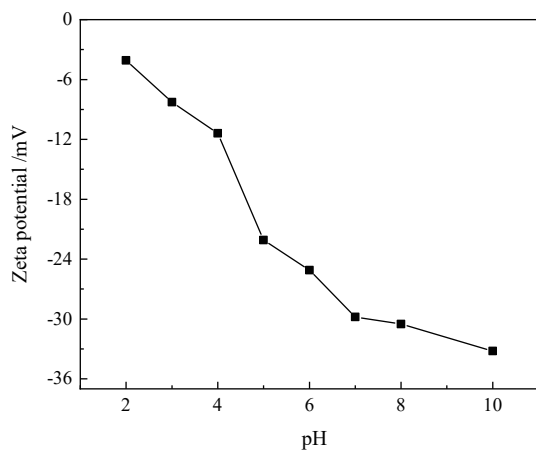
注：总交换量=(K⁺+Na⁺)/2+Ca²⁺+Mg²⁺。

图 9 沸石在不同 pH 值下的 Zeta 电位值

Fig. 9 Zeta potential values of zeolite at different pH values

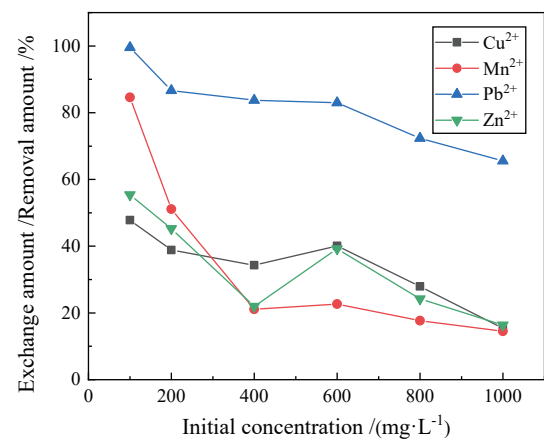


图 10 不同初始质量浓度下总离子交换量在去除量的占比

Fig. 10 Ratio of total cation exchange capacity to removal capacity

沸石对重金属阳离子的去除机理为离子交换及表面静电吸附共同作用。当重金属离子初始质量浓度较低时,沸石主要通过离子交换作用去除重金属离子,特别是 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} ; 随重金属离子初始质量浓度增大,表面静电吸附机制逐渐占主导。

由于存在竞争吸附,沸石对相同价态不同阳离子的吸附能力存在较大差异。不同重金属离子对沸石中阳离子的交换能力也不同,而沸石中不同阳离子被交换的能力也不同。4 种重金属离子交换 K^+ 的能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 交换 Ca^{2+} 的能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, 交换 Na^+ 的能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 其中 Pb^{2+} 交换 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的能力均为最强。沸石中的 Na^+ 最容易被交换,其次是 K^+ , 而 Ca^{2+} 相对难被交换。

动态实验表明,沸石对 4 种重金属离子都表现出强的去除能力,且有效工作时间长,适合作为渗透反应格栅 (PRB) 的介质材料用于多金属矿尾矿渗滤液污染地下水的原位修复,具有良好的社会和经济效益。

参考文献:

- [1] 李培良, 李国政, 刘冠峰. 某尾矿库渗漏水对地下水的影响分析[J]. 黄金, 2005, 26(12): 45–47.
LI P L, LI G Z, LIU G F. The influence of seepage flow on groundwater in certain tailing pool[J]. Gold, 2005, 26(12): 45–47.
- [2] 吴和政, 郑薇. 我国矿山生态环境及生态恢复技术的现状[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2007, 7(S1): 35–37.
WU H Z, ZHENG W. The situation of eco-environment and its resumption techniques in mining area of our country[J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 2007, 7(S1): 35–37.
- [3] INDRARATNA B G, REGMI L D, et al. Performance of a PRB for the remediation of acidic groundwater in acid sulfate soil terrain[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2010, 136(7): 897–906.
- [4] REGMI G B, INDRARATNA L D, et al. Treatment of acidic groundwater in acid sulfate soil terrain using recycled concrete: column experiments[J]. Journal of Environmental Engineering, 2011, 137(6): 433–443.
- [5] SHUIBO X Z, CHUN Z, et al. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2009, 100(2): 162–166.
- [6] 黄羽飞. 两个多金属硫化矿尾矿库重金属污染及防治[J]. 有色金属, 2011, 63(1): 127–130.
HUANG Y F. Heavy metals pollution and prevention in two tailing dams closure[J]. Nonferrous Metals, 2011, 63(1): 127–130.
- [7] PARADELO R, VILLADA A, BARRAL M T. Reduction of the shortterm availability of copper, lead and zinc in a contaminated soil amended with municipal solid waste compost[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1/2/3): 98–104.
- [8] AHN J S, CHON C M, MOON H S, et al. Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2478–2488.
- [9] LUDWIG R D, SMYTH D J A, BLOWES D W, et al. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI–compost PRB[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 1970–1976.
- [10] PULS R W, BLOWES D W, GILLHAM R W. Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the US coast guard support center, Elizabeth City, North Carolina[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 68(1/2): 109–124.
- [11] 马龙. 高铁锰氨氮有机污染地下水的钢渣与沸石 PRB 活性材料修复试验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2014.
MA L. Experiment study on remediation of polluted groundwater of high iron manganese ammonia nitrogen and organic by PRB materials of slag and zeolite[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2014.
- [12] 刘瑞, 高艳娇. PRB 填料的研究进展[J]. 工业安全与环保, 2017, 5(6): 72–77.
LIU R, GAO Y J. Review of PRB filler[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2017, 5(6): 72–77.
- [13] HAN Y S, GALLEGOS T J, DEMOND A H, et al. FeS-coated sand for removal of arsenic (III) under anaerobic conditions in permeable reactive barriers[J]. Water Research, 2011, 45(2): 593–604.
- [14] 张晓, 陈刚, 陈晨, 等. 天然沸石去除多种重金属的特性研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020, 8(8): 8–16.
ZHANG X, CHEN G, CHEN C, et al. Removal of multiple heavy metals from solution using natural zeolite[J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2020, 8(8): 8–16.
- [15] 刘水平, 黄国蕾. 天然沸石吸附电镀废水中重金属离子的实验研究[J]. 广东化工, 2022, 49(23): 162–164.
LIU S P, HUANG G L. Experimental study on adsorption of heavy metal ions from electroplating wastewater by natural zeolite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(23): 162–164.
- [16] 李文静, 李军, 张彦灼, 等. NaCl 改性沸石对水中氨氮的吸附机制[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3567–3575.
LI W J, LI J, ZHANG Y Z, et al. Adsorption mechanism of ammonium from aqueous solutions by NaCl modified zeolite[J]. China Environmental Science, 2016, 36(12): 3567–3575.
- [17] 魏耀祖. 改性沸石动态吸附重金属铬的实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
WEI Y Z. Experimental study on dynamic adsorption of chromium by modified zeolite[D]. Beijing: China University of Geoscience, Beijing, 2016.
- [18] GHAEDI M, HEIDARPOUR S, KOKHDAN S N, et al. Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: kinetic and isotherm study of removal process[J]. Powder Technology, 2012, 228: 18–25.
- [19] SANTOSA S J. Adsorption of congo eed dye on HDTMA surfactant-modified zeolite a synthesized from fly ash[J]. Defect & Diffusion Forum, 2018, 382: 307–311.
- [20] ZANIN E, SCAPINELLO J, OLIVEIRA M D, et al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2017, 105: 194–200.
- [21] 杜妍, 吴丽瑞, 聂广泽, 等. 载钴活性炭吸附水中对硝基苯酚和磷的研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(11): 1266–1272.
DU Y, WU L R, NEI G Z, et al. Adsorption of p-nitrophenol and phosphorus from water by zirconium loaded activated carbon[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(11): 1266–1272.
- [22] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境学报, 2005, 14(1): 102–107.
YANG J Y, YANG X E, HE Z L, et al. Advance in the studies of Pb adsorption and desorption in soils[J]. Ecology and Environmnet, 2005, 14(1): 102–107.
- [23] 王云波, 谭万春. 沸石的结构特征及在给水处理中的应用[J]. 净

- 水技术, 2007, 26(2): 21–24.
- WANG Y B, TAN W C. Study on the structure character of zeolite and its application in water treatment[J]. Water Purification Technology, 2007, 26(2): 21–24.
- [24] 陈静娴, 陈红红, 李晓华, 等. 载壳聚糖-沸石复合剂去除水中F⁻的吸附特征研究[J]. 离子交换与吸附, 2017, 33(6): 537–546.
- CHEN J X, CHEN H H, LI X H, et al. Adsorption characteristics of chitosan loaded zirconium-zeolite composite adsorbents for removal of F⁻ from water[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2017, 33(6): 537–546.
- [25] 陶世杰. 赤峰沸石改性及其吸附Pb²⁺、Cu²⁺的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- TAO S J. The modification of Chifeng zeolite and adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.

Study on the Static and Dynamic Adsorption of Heavy Metal Ions in Simulated Tailings Leachate by Natural Zeolite

YANG Lan, LI Zhaoming, MEI Lefu, LV Guocheng, LIAO Libing

Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: Mineral processing wastewater contains a large amount of heavy metal ions. If not properly treated, it will pollute water sources and soil, and endanger human health. Zeolites possess excellent adsorption properties and ion exchange characteristics, making them cost-effective and highly efficient in removing heavy metal ions from water. This study utilizes natural zeolite minerals as adsorption materials to investigate the removal efficiency and mechanisms of various heavy metal ions in the interference sorting process under different conditions. It discusses the removal effect and mechanism of zeolite and its modified materials on the heavy metal ions that interfere with the separation process under different conditions. The performance and mechanism of removing heavy metal ions in simulated tailings leachate under static and dynamic conditions were studied. The results of the static adsorption experiments on single heavy metal ions indicate that zeolite has good removal efficiency for Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, and Mn²⁺, with the adsorption capacity ranking as Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Mn²⁺. The adsorption process of four types of ions all conform to the Langmuir isotherm model, which is a monolayer adsorption. The pseudo-second order kinetic model can describe the process of zeolite adsorbing four kinds of heavy metal ions well. Zeolite removes heavy metal ions through the combined action of ion exchange and surface electrostatics. Due to the existence of competitive adsorption, the adsorption capacity of zeolite to different cations with the same valence state is quite different. This is mainly influenced by the hydration radius of the different cations. Under dynamic conditions, the removal of Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ by zeolite reaches equilibrium at 102 h, 64 h, 900 h, and 78 h, respectively. The effective working time of zeolite is longer, and it can be used as the medium material of permeation reaction grid (PRB). It is used for in-situ remediation of groundwater polluted by leachate from polymetallic mine tailings, and has good social and economic benefits.

Keywords: zeolite; adsorption; heavy metals

引用格式: 杨兰, 李兆明, 梅乐夫, 吕国诚, 廖立兵. 天然沸石对模拟尾矿渗滤液中重金属离子的静、动态吸附研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 95–104.

YANG Lan, LI Zhaoming, MEI Lefu, LV Guocheng, LIAO Libing. Study on the static and dynamic adsorption of heavy metal ions in simulated tailings leachate by natural zeolite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 95–104.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn