

粘土矿物对废水中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附实验研究

徐玉芬

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用膨润土和高岭土对重金属的吸附性能进行了实验研究。结果表明:pH对吸附效果有明显影响,当pH值增大时,膨润土和高岭土对重金属的吸附量也随之增大。初始浓度相同的情况下,蒙脱石对重金属的吸附大于高岭土,而且都是随初始浓度的增加而增大。蒙脱石和高岭土对三种不同的重金属离子的吸附能力的强弱都是 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd}$,用Langmuir吸附方程式对吸附等温线进行拟合,相关系数达到0.98以上。

关键词:膨润土;高岭土;吸附;重金属离子

中图分类号:TB383 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)03-0028-04

我国有着丰富的粘土矿产资源,且种类繁多,分布较广。而一些粘土矿物因具有较大的比表面积和较强的吸附能力,因此可以作为吸附材料。近年来,由于人口急剧增长和工业迅猛发展,重金属废物不断向土壤倾倒,含重金属废水不断向土壤渗透,导致了土壤重金属污染。当土壤中重金属物质超过土壤的自净能力,就有可能直接毒害植物或通过食物链途径危害人体健康,因而开发出一种廉价的吸附剂来去除重金属已经越来越引起科学家们的重视。粘土矿物是一种比较廉价的吸附剂,利用粘土矿物来转移重金属污染已成为人们研究的热点。本文主要研究了粘土矿物膨润土、高岭土对有毒重金属 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附性能,目的是为利用粘土矿物原位修复重金属污染的土壤提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 主要仪器及试剂

WFX-1C型原子吸收分光光度计,PHS-2C型精密酸度计,恒温振荡器(ZD85),LDZ5-2离心机,电子天平。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等,均为分析纯。 Cu 、 Cd 、 Cr 的标准溶液分别用相应的盐按常规方法配成1000mg/L的溶液备用。

1.1.2 粘土矿物

膨润土采用广东南海膨润土(钙基蒙脱石),研磨,过200目筛,烘干待用。高岭土采用天津福晨化学试剂厂产品,为分析纯。

1.2 实验方法

称取一定量粘土样于锥形瓶中,加入浓度为0.1mol/L的 NaNO_3 电解质溶液和一定量的重金属溶液,并用一定浓度的 HNO_3 或 NaOH 调节pH,然后放入振荡器上,在30℃的条件下振荡至吸附达到平衡,再用离心机对溶液进行离心,取上清液用原子吸收分光光度计测定滤液中重金属离子的残余浓度,按下面的公式计算吸附量 q (mg/g)和去除率 Y (%):

$$q = V(C_0 - C) / 1000m \quad (1)$$

$$Y = 100(C_0 - C) / C_0 \quad (2)$$

式中: V 为重金属溶液的体积(mL); m 为粘土矿物的用量(g); C_0 、 C 为吸附前后重金属离子的浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间的确定

Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 3种离子的初始浓度均为32mg/L,pH5.0左右,离子强度0.05mol/L。从常温下粘土矿物吸附重金属离子的量与时间的关系^[1]可知:对重金属离子的吸附随着时间的增长而增加,当

收稿日期:2007-11-08; 改回日期:2007-12-06

基金项目:国家自然科学基金(40573064); 广东省自然科学基金(06025666); 广东省科技计划项目(2006B36601004)

作者简介:徐玉芬(1982-),女,硕士研究生,主要从事环境材料、环境修复等方面的研究。

反应达到平衡后,时间再增长,重金属的去除率已经没有什么大变化。3种重金属的吸附大致都分为两个阶段,第一个阶段为快速反应,第二个阶段为慢速反应。在前20~30min,反应基本完成。但是,为了使整个吸附完全达到平衡,一般需吸附6h。

2.2 pH对粘土矿物吸附重金属离子的影响

3种离子的初始浓度均为32mg/L,离子强度0.05mol/L,pH值控制在3.0~8.0,实验结果如图1所示。

由图1可知,蒙脱石和高岭土对三种重金属离子的吸附量都是随pH值的增大而随之增加,只有在pH=7时蒙脱石对 Cd^{2+} 有个吸附突降点。胡振

琪^[2]等认为,可能是由于被吸附的离子将由简单离子变为复合离子而发生沉淀作用,或是低配位数向高配位数转变,而不利于吸附反应发生所致。在pH值较小时,不利于吸附,这是因为H离子与重金属离子形成了竞争吸附,而影响了铝土对重金属离子的吸附性能。而当pH值>7时,重金属离子容易与氢氧根离子形成沉淀而粘附在粘土表面,去除率比较高,对于 Cr^{3+} 几乎达到100%,对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 也能达到70%~80%。若pH值再增加,去除率基本没有变化。所以,一般最适合于重金属吸附的pH值范围为5~6。

2.3 初始浓度对粘土矿物吸附的影响

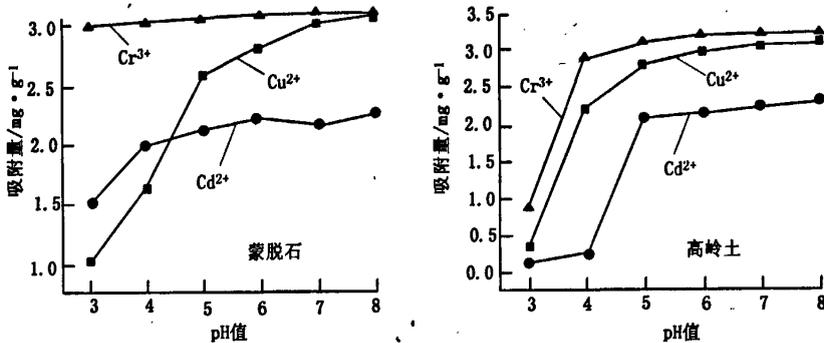


图1 起始pH值对蒙脱石和高岭土吸附行为的影响

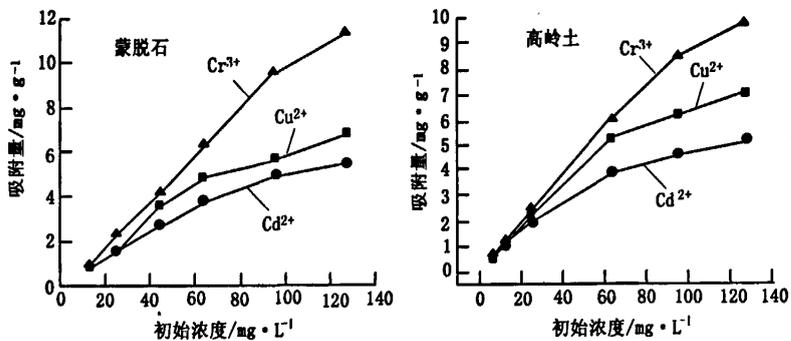


图2 初始浓度对蒙脱石和高岭土吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的影响

从图2可以看出,在吸附剂达到饱和前,随着初始浓度的增加,吸附达到平衡时,被吸附的重金属量均呈增加的趋势,而且 Cr^{3+} 增长的程度最大。蒙脱石和高岭土对三种不同的重金属离子的吸附能力的强弱都是 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。对三种重金属的吸附都是蒙脱石大于高岭土。可能是由于蒙脱石膨胀系数和层间距较大,对重金属的吸附除了表面吸附外,水合

重金属离子还可深入到蒙脱石的层间域而被吸附,而高岭土对重金属的吸附仅仅以表面吸附为主。有研究指出,重金属的有效水合离子半径直接影响进入粘土层间的能力。有效水合离子半径越小,价数越高时,离子就越容易进入粘土层间与粘土进行离子交换或进入粘土的铝氧八面体和硅氧四面体中被粘土专性吸附。根据文献^[3]可知,三种重金属的有

效水合离子半径分别为: Cu^{2+} 为 0.2065nm, Cd^{2+} 为 0.2305nm, Cr^{3+} 为 0.195nm, 所以蒙脱石和高岭土对 Cr^{3+} 的吸附量最大, 而对 Cd^{2+} 的吸附量最小。

2.4 吸附等温线

蒙脱石和高岭土对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附等温线见图 3。由图 3 可看出, 蒙脱石和高岭土对重金属离子的吸附容量均随平衡浓度的增加而趋于极限值, 当平衡浓度增加到一定值后, 吸附容量均维持在定值, 呈现出典型的 L 型曲线, 这与朗格谬尔等

温式是相符的。该结果表明, 当吸附达到平衡后, 再延长反应时间, 也不能增加吸附容量。

将 Ce/q 与 Ce 的关系进行作图, 结果近似为一条直线(见图 4), 其相关系数 R 都在 0.98 以上, 符合 Langmuir 吸附方程式:

$$\frac{\text{Ce}}{q} = \frac{\text{Ce}}{q_m} + \frac{1}{bq_m}$$

式中: Ce 、 q 分别为平衡浓度与平衡吸附量, q_m 为饱和吸附量, b 为吸附常数。

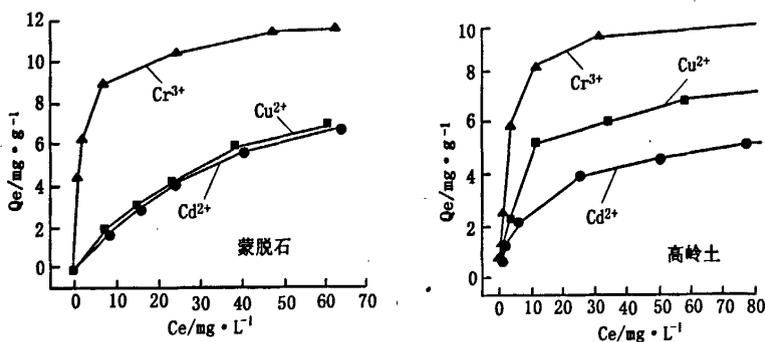


图 3 蒙脱石和高岭土对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附等温线

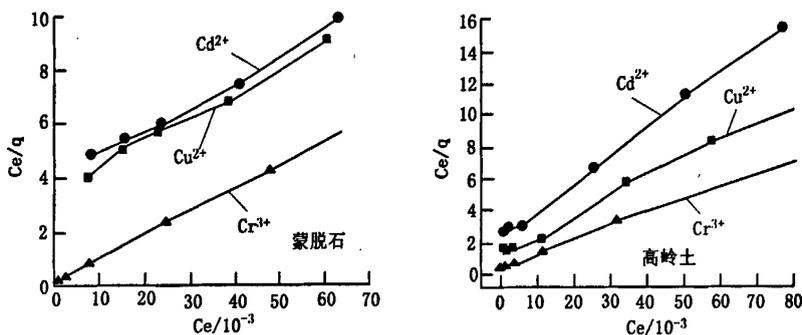


图 4 蒙脱石和高岭土对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 离子吸附的线性 Langmuir 图

3 结 论

1. 蒙脱石和高岭土对三种重金属离子的吸附量都是随 pH 值的增大而随之增加, 只有在 pH = 7 时蒙脱石对 Cd^{2+} 有个吸附突降点。

2. 随着初始浓度的增加, 吸附达到平衡时, 被吸附的重金属量均呈增加的趋势, 对三种重金属的吸附都是蒙脱石大于高岭土。

3. 蒙脱石和高岭土对三种不同的重金属离子的

吸附能力的强弱都是 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。采用 Langmuir 吸附方程式对吸附等温线进行拟合, 相关系数能达到 0.98 以上。

参考文献:

[1] 刘云, 吴平霄, 唐剑文, 曾少雁. 聚羧基铝柱撑蒙脱石吸附重金属离子实验研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 53~55.
 [2] 胡振琪, 杨秀红, 高爱林. 粘土矿物对重金属离子的吸附研究[J]. 金属矿山, 2004(6): 53~55.



太和铁矿选矿流程产品工艺矿物学研究

曾令熙¹, 谭其尤², 张志成¹, 黄亚琴¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;

2. 重钢太和铁矿, 四川 西昌 615000)

摘要:太和铁矿尾矿中有价金属含量较高,为渣清有益元素在选矿产品中的存在状况及变化趋势,对选矿流程产品的工艺矿物学进行了研究,查清了选矿流程产品的物质组成情况,为进一步提高其资源利用水平打下基础。

关键词:选矿流程产品; 工艺矿物学; 太和铁矿

中图分类号:P575 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)03-0031-04

太和铁矿是攀西地区四大钒钛磁铁矿床之一^[1]。多年来,随着开采深度的增加,采场层位的变化,矿石性质亦发生一定变化,从而导致选矿产品品位的波动。在目前选矿流程中,亦存在部分技术指标波动较大,尾矿中有价金属含量较高,伴生成分未得到充分利用的情况^[1,2]。为查清有益元素在选矿产品中的存在状况及变化趋势,进一步提高矿石有效利用率,本文对选矿流程产品的工艺矿物学进行了研究,查清了选矿流程产品的物质组成情况,为

进一步提高其资源利用水平打下基础。

1 样品的采集

本次试验工作以现有生产流程为依据,选厂72h连续取样,共选取选矿流程中10个主要工序产品为研究对象,其样品组成情况如下:(1)原矿;(2)选铁流程:选铁一段尾矿、选铁二段尾矿、铁精矿;(3)选钛流程:选铁一段尾矿溢流、强磁一段尾矿、强磁二段尾矿、硫钴精矿、浮钛尾矿、钛精矿。

[3]吴平霄,张惠芬,郭九皋,等. 柱撑蒙脱石的微结构变化

研究[J]. 无机材料学报,1999,14(1):95~100.

Experimental Study on Adsorptive Characteristics of Clay Minerals for the Cu²⁺, Cd²⁺ and Cr³⁺ in Wastewaters

XU Yu-fen

(South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: Using bentonite and kaolin as adsorbents, an experimental research on adsorptive capacity of some kinds of clay minerals for heavy metal ions in wastewaters was carried out. The test results showed that pH values have obvious effect on adsorptive capacity. When the pH value is increased, the adsorption amount of bentonite and kaolin for the heavy metal ions is also increased obviously. Under the condition of initial concentration is the same, the adsorptive capacity of montmorillonite for heavy metal ions is more than kaolin. The order of adsorptive capacity of montmorillonite and kaolin for these heavy metal ions is Cr³⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺. By means of langmuir equation to fit the adsorption isotherm, the correlation coefficient attained over 0.98.

Key words: Bentonite; Kaolin; Adsorption; Heavy metal ions

收稿日期:2007-10-19; 改回日期:2008-04-18

作者简介:曾令熙(1963-),男,副研究员,主要从事工艺矿物学研究。