

黏土质白云岩去除水中铅离子作用及机理

田漪兮, 李宏伟, 谢晶晶, 邱 高, 陈天虎

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 黏土质白云岩是新生代形成的弱固结沉积白云岩, 具有丰富且开放的孔隙率及高化学反应活性, 其作为环境工程材料的应用值得探讨。本文研究了黏土质白云岩去除溶液中铅的效果和作用机理, 考察了黏土质白云岩除铅动力学以及初始浓度、固液比对除铅效果的影响。结果表明, 黏土质白云岩与不同浓度的铅溶液反应达到平衡所需的时间不同, 初始铅浓度越高反应平衡时间越长, 与铅浓度 100 mg/L 溶液反应 70 h 才基本达到平衡; 黏土质白云岩除铅效果主要受反应平衡后溶液的 pH 值控制, 固液比也可影响溶液 pH 值; 固液比越高, 平衡 pH 值越高, 铅去除越完全; 黏土质白云岩去除溶液中铅离子的作用机制是其中的白云石诱导的铅沉淀, 白云石溶解同时形成了碱式碳酸铅。

关键词: 黏土质白云岩; 铅离子; 沉淀; 重金属; 废水

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-0104-06

The function and mechanism of the removal of lead ions from aqueous solutions by clayey dolomite

TIAN Yi-xi, LI Hong-wei, XIE Jing-jing, QIU Gao and CHEN Tian-hu

(Laboratory for Nanomineralogy and Environmental Material, School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Clayey dolomite is a kind of weakly consolidated sedimentary rock with rich and open holes and high chemical activity from Cenozoic. As a useful environmental engineering material, it deserves further study. This paper discusses the effect and mechanism of the removal of lead ions from aqueous solutions by clayey dolomite. A series of experiments were designed for studying kinetic parameters (time impact), the rate of solid and aqueous concentration, and initial concentration in solutions which may influence and change the effect of removing lead ions. The results show that the equilibrium time of removing lead ions depends on the initial concentration of lead solutions. The equilibrium time is longer when the initial concentration is higher. 100 mg/L lead solution basically demands 70 hours to reach the equilibrium position. In addition, the effect of removal is controlled by final pH. A higher pH value gives rise to a more thorough removal during the process. A higher solid-aqueous rate and higher pH value can improve the removal efficiency. The main mechanism of removal is that lead ions are induced to deposition by clayey dolomite, and meanwhile hydrocerussite is produced after dolomite dissolution.

Key words: clayey dolomite; lead ions; deposition; heavy metals; industrial wastewater

收稿日期: 2016-04-08; 接受日期: 2016-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(41572028); 安徽省自然科学基金(1508085QD77); 中国博士后科学基金(2014M560504, 2016T90560); 中科院盱眙四土应用技术研发与产业化中心开放性课题(201503)

作者简介: 田漪兮(1994-), 女, 本科生, 主要研究方向: 矿物环境工程材料, E-mail: tianyixi_tyx@163.com; 通讯作者: 谢晶晶, 女, 博士, 副研究员, E-mail: jingjing_xie@126.com

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41572028); Natural Science Foundation of Anhui Province(1508085QD77); China Postdoctoral Science Foundation(2014M560504, 2016T90560); Open Subject of Xuyi Center of Attapulgite Applied Technology Research Development & Industrialization, Chinese Academy of Sciences(201503)

铅是电子、电镀、冶金、矿业等行业废水中常见的重金属。由于重金属的不可降解性,生态环境受到重金属污染后很难清除,即便低浓度排放也会对生态环境、人体健康造成很大危害(Nordberg *et al.*, 2002)。目前重金属废水的处理方法都存在一定缺陷,譬如离子交换剂昂贵、再生及再生液处理复杂(Lee *et al.*, 2006),化学沉淀法会产生高含水量、富含重金属的污泥,脱水处理和处置比较困难(Fu *et al.*, 2012)。近十年来人们着眼于研究廉价矿物材料吸附处理废水中的重金属(Prasad *et al.*, 2008),尤其是黏土矿物(蒙脱石、凹凸棒石、海泡石等)对重金属离子的吸附受到高度重视(Potgieter *et al.*, 2006),但是黏土吸附重金属的容量有限,固液分离和处置仍然存在很大问题。因而发展能够固定废水中重金属的反应性材料是未来重金属废水处理的研究方向和热点领域。

黏土质白云岩是主要由白云石和凹凸棒石组成的一类岩石,含少量蛋白石、石英、蒙脱石,其中白云石含量 50%~87%(陈天虎等, 2004b)。因黏土质白云岩主要产于凹凸棒石黏土矿中,常常是凹凸棒石黏土矿中的一种矿石类型,又称为白云石凹凸棒石黏土,该类矿石在全国凹凸棒石黏土矿中分布广泛且储量巨大,探明储量已达 10 亿吨(Xie *et al.*, 2016)。

黏土质白云岩主要形成于新生代,属于弱固结沉积白云岩。前期研究表明黏土质白云岩中自生纳米凹凸棒石与微米白云石嵌生,具有丰富的粒间纳米-微米多级孔隙、高开放孔隙率,其中的白云石具有纳米结构特征和较高的化学反应活性(陈天虎等, 2004b; Xie *et al.*, 2016)。凹凸棒黏土用于重金属废水处理已有很多报道(Alvarez-Ayuso *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 2011; Chi *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2013),但是化学活性更高的黏土质白云岩处理重金属却少有报道(邱高等, 2015; Qiu *et al.*, 2015)。黏土质白云岩化肥添加剂改良土壤已得到较广泛的应用,作为环境工程材料应用于重金属废水的处理以及重金属污染土壤的修复研究已经引起重视(Han *et al.*, 2014),但是目前对黏土质白云岩去除水中重

金属和固定土壤中重金属效能及其作用机理的认识十分有限。本文目的是探讨黏土质白云岩去除水中铅离子的效能和作用机理。

1 实验方法

黏土质白云岩样品采自河南镇平,其主要矿物组成为白云石(76%)、凹凸棒石(12%)以及其它杂质矿物(石英、蒙脱石、蛋白石,约 12%)。其化学组成为: CaO 22.8%、MgO 20.8%、SiO₂ 10.9%、Al₂O₃ 2.4%、Fe₂O₃ 1.0%、TiO₂ 0.13%、K₂O 0.35%、烧失量 41.6%。把样品破碎、研磨过 200 目筛(0.075 mm)备用。

含铅废水用分析纯 Pb(NO₃)₂ 和去离子水配制成浓度为 1 000 mg/L 的储备液,使用时将其稀释至所需浓度(10~400 mg/L)。称取一定量黏土质白云岩样品加入 100 mL 离心管中,再加入 80 mL 所需浓度的铅溶液。把离心管固定在翻转混合器上 60 r/min 翻转,每隔一定时间用注射器从离心管中抽取一定量的悬浮液过 0.45 μm 滤膜后用于测试。反应动力学实验设置 10、50、100 mg/L 3 个浓度梯度。50 mg/L 铅溶液加入不同量的黏土质白云岩样品考察固液比的影响。设置 50~400 mg/L 浓度铅溶液调节初始 pH=4、反应 70 h 进行等温平衡研究。所有实验设置 3 个平行组,结果取平均值。

反应前后固体样品用丹东浩圆 2700 型 X 射线衍射仪分析物相组成,实验条件: Cu 靶,电压为 50 kV,电流为 30 mA,扫描速率为 3°/min。用日本电子 JEOL2100 型透射电镜分析除铅后样品的组成、结构和面分布。用安徽皖仪 WYG-2200 原子吸收分光光度计测定反应后溶液中的 Pb²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度。

2 结果与分析

2.1 反应动力学

由图 1 可知,10 mg/L 含铅溶液在 4 h 后反应即达到平衡,溶液中铅完全去除;50 mg/L 铅溶液在 6 h

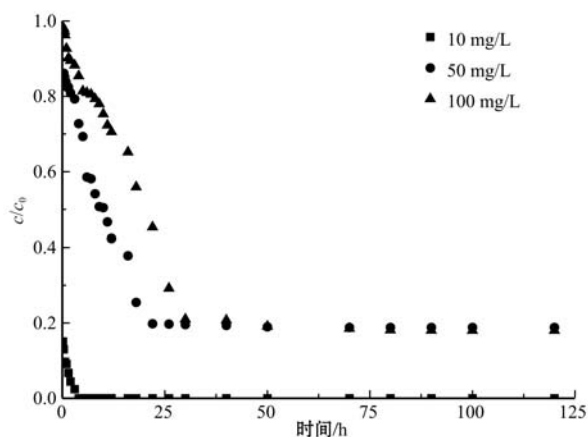


图 1 黏土质白云岩与不同初始浓度铅溶液反应动力曲线

Fig. 1 Dynamic reaction in clayey dolomite with different concentrations of lead solution

后铅去除率为 30%，10 h 后铅去除率为 50%，22 h 后才趋于平衡，最终铅去除率达到 81%；100 mg/L 铅溶液与黏土质白云岩反应 70 h 后才接近平衡，铅最大去除率为 82%。结果表明溶液初始铅浓度越高，黏土质白云岩与之反应达到平衡的时间越长。

黏土质白云岩与低浓度(10 mg/L)铅溶液反应速率较快是由于溶液的酸度低，铅离子与矿物外表面大量活性位点反应，在 10 min 内即达到较高的去除率。而对于高浓度的铅溶液(50 mg/L、100 mg/L)，溶液酸度也高，矿物表面活性位很快饱和，白云石溶解释放 CO_2 导致溶液 pH 值上升缓慢，同时诱导形成的铅氢氧化物或碳酸盐包覆在矿物表面对界面反应的传质具有阻滞作用。黏土质白云岩与溶液的反应速度受到上述两方面因素的抑制。黏土质白云岩与不同浓度铅溶液反应平衡后的 pH 值分别为 7.5、6.67 和 6.14，可以推断溶液中的铅离子能否完全去除取决于反应平衡后的 pH 值。

图 2 为黏土质白云岩与 100 mg/L 铅溶液反应过程中钙镁离子的浓度变化。随着反应时间延长，钙镁离子浓度逐渐升高，直至反应 70 h 后浓度趋于稳定，表明钙镁离子的释放已接近平衡。对比钙、镁、铅离子浓度变化趋势，铅离子的去除与钙镁离子释放基本是同步的。

2.2 固液比影响

用铅浓度 50 mg/L 的溶液加入不同质量黏土质白云岩(固液比 0.25~5 g/L)，反应 6 h 考察固液比对除铅效果的影响。从图 3 可看出铅去除率随着固液比增加而增加，在固液比 2 g/L 以上反应 6 h 溶液

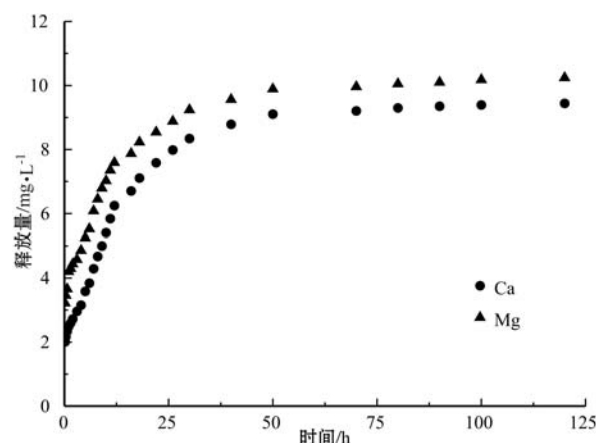


图 2 黏土质白云岩与 100 mg/L 铅溶液反应钙、镁离子释放曲线

Fig. 2 Ca^{2+} and Mg^{2+} release quantities in clayey dolomite with 100 mg/L lead solution reaction

中铅完全去除，由此说明在上述实验条件下除铅的最佳固液比为 2 g/L。图 3 还显示随着固液比增加，反应 6 h 后溶液 pH 值也逐渐增加，固液比 0.25 g/L 时 pH 值为 5.89，固液比 5 g/L 时 pH 值为 7.78。在固液比 2 g/L 时反应后溶液 pH 值为 6.875，该条件下铅离子完全被去除。根据化学平衡计算，该 pH 值下碱式碳酸铅沉淀完全。上述结果表明黏土质白云岩与铅溶液反应提高了 pH 值，达到重金属完全水解沉淀所要求的条件。

2.3 等温平衡曲线

将相同质量的黏土质白云岩加入 pH 值为 4 的不同初始铅浓度(50~400 mg/L)的溶液中反应直至完全平衡，根据平衡浓度计算单位质量黏土质白云

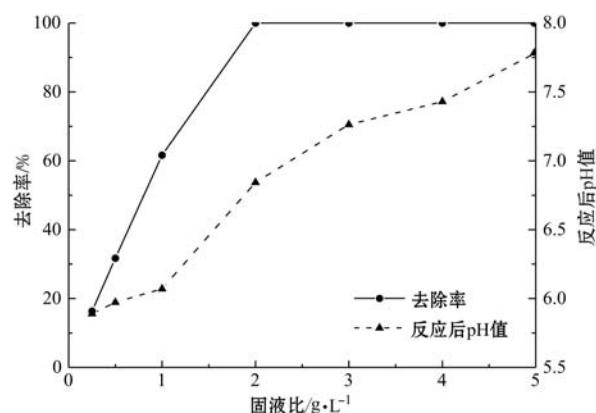


图 3 不同固液比 Pb^{2+} 去除率和平衡 pH 值

Fig. 3 Removal rate and equilibrium pH in different solid-liquid ratio reactions

岩除铅量。实验数据分别用 Freundlich 和 Langmuir 等温曲线拟合, 按 Langmuir 方程拟合的 R^2 为 0.991 3, 按 Freundlich 方程拟合的 R^2 为 0.981 4。从拟合结果来看单位质量黏土质白云岩除铅量与平衡浓度的关系更适合 Langmuir 模型。拟合曲线显示黏土质白云除铅的最大量为 250 mg/g(图 4)。

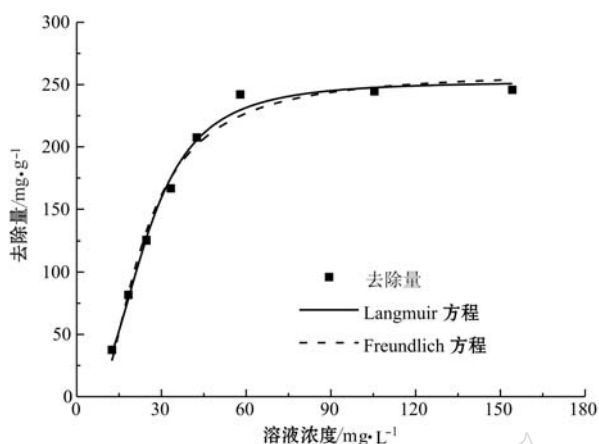


图 4 平衡方程拟合曲线

Fig. 4 Equilibrium fitting equation lines

3 铅去除机理

黏土质白云岩与铅溶液反应后的固体 XRD 分析结果(图 5)表明, 其中的主要物相是白云石和碱式碳酸铅。很强的白云石特征衍射峰存在表明, 与铅溶液作用后, 白云石没有消耗完, 以反应残存物相存在。清晰的碱式碳酸铅特征衍射峰表明粘土质白云岩与铅溶液反应过程中形成了新生物相。凹凸棒石的衍射峰没有在图谱中出现, 是因为凹凸棒石的直径只有 40 nm 左右, 纳米矿物衍射峰很弱, 被较强的白云石和碱式碳酸铅衍射峰掩盖。

黏土质白云岩与铅溶液反应后的固体 TEM 分析也显示, 固体中存在大量的铅物相, 具有较高的结晶度和自形的结晶形貌。据能谱分析、选区电子衍射结合 XRD 分析结果可以确定铅的沉淀物属于碱式碳酸铅(图 6)。TEM 元素面分布结果显示, 除了铅之外, 还有很少量的铁, 铁的分布基本与铅重叠, 表明铁以类质同像或者共沉淀方式存在于碱式碳酸铅中, 其中铁的来源应该是从白云石中溶解释放, 黏土质白云岩的白云石含少量类质同像存在的铁。

黏土质白云岩与铅溶液反应过程中铅离子的去除与钙镁离子释放基本是同步的, 指示了白云石与

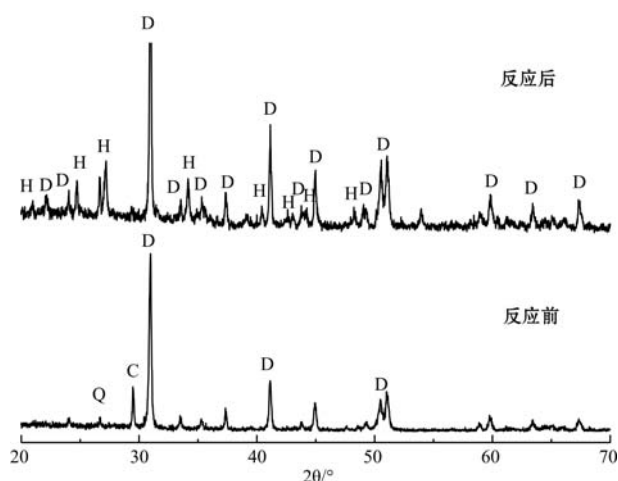
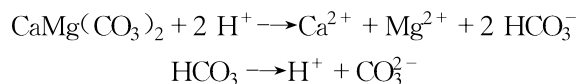
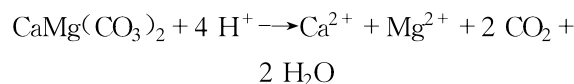


图 5 去除 Pb^{2+} 前后样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD graphs before and after Pb^{2+} removal

D—白云石; H—碱式碳酸铅; C—方解石; Q—石英
D—dolomite; H—hydrocerussite; C—calcite; Q—quartz

铅溶液的反应。结合反应后固体的 XRD 和 TEM 分析结果, 可以确定黏土质白云岩去除铅的主要作用机制是白云石与氢离子的反应, 提高了溶液的 pH 值, 诱导铅离子水解并形成碱式碳酸铅沉淀。反应可用如下方程表示:



有很多学者探讨了凹凸棒石对重金属离子的吸附作用(Alvarez-Ayuso *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 2011; Chi *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2014), 但是有证据表明凹凸棒石去除重金属离子的机理除了表面吸附作用外, 诱导沉淀作用对重金属去除有重要贡献(陈天虎等, 2004a)。考虑到凹凸棒石结构电荷很少, 表面电荷密度低, 其表面对铅离子直接吸附作用的贡献可能很小。当反应溶液 pH 值未达到铅离子水解沉淀时, 铅离子的去除可以归结为直接吸附作用。根据实验结果直接吸附作用的贡献小于 20%。

普通白云岩去除重金属的研究也有一些报道, 但是其去除重金属的能力远比黏土质白云岩低(Stefaniak *et al.*, 2000; Erol *et al.*, 2009)。黏土质白云岩与铅溶液反应具有较高的反应活性, 可能与黏土质白云岩具有丰富的粒间纳米-微米多级孔隙、高

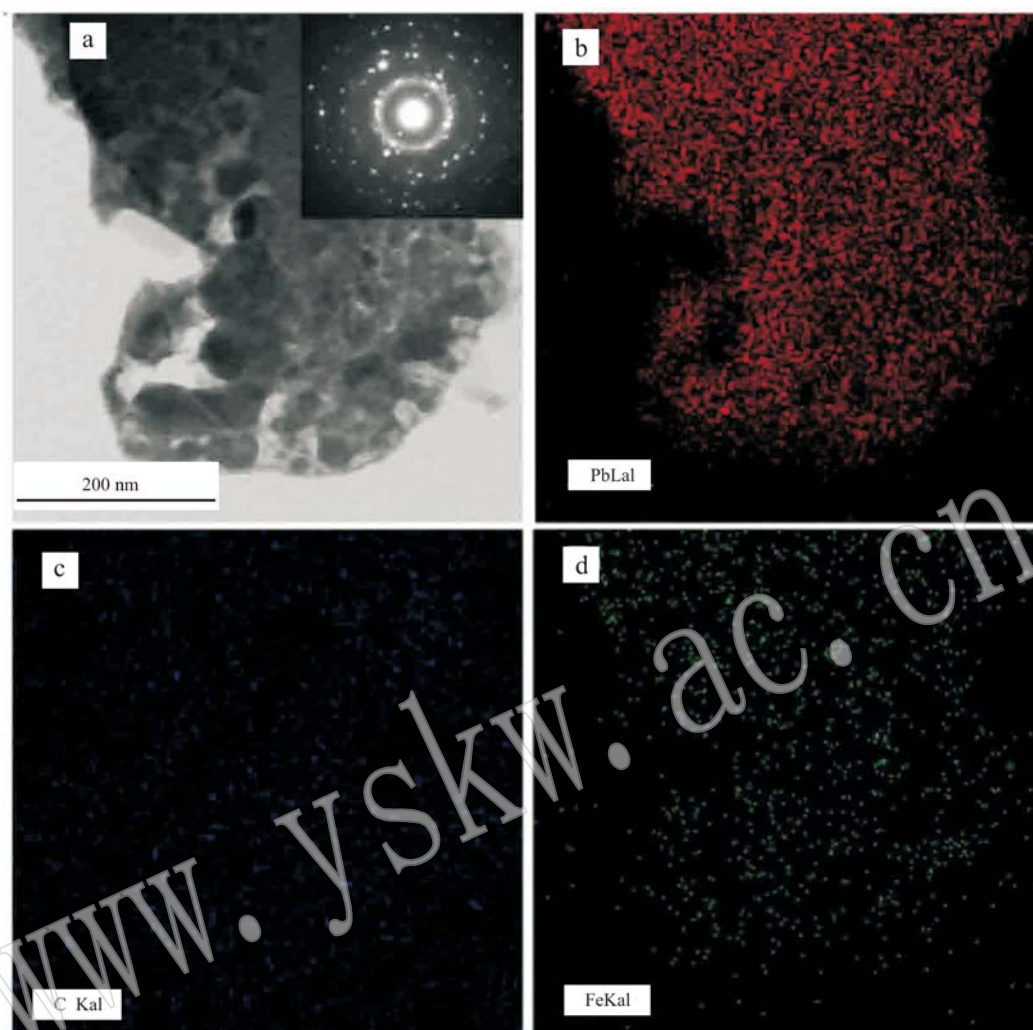


图 6 去除 Pb^{2+} 后样品的透射电镜及面扫描分析

Fig. 6 TEM and area-scan for samples after Pb^{2+} removal

a—铅沉淀物图像, 右上角插入电子衍射, 显示区域中的颗粒是多晶集合体; b—铅的面分布图; c—碳的元素面分布图; d—铁的元素面分布图

a—lead precipitation, top right corner image from electron diffraction, particles in showing region is polycrystalline aggregate; b—lead element area distribution; c—carbon element area distribution; d—iron element area distribution

开放孔隙率有关, 溶液可以渗透进入颗粒内部进行反应, 不仅提高了反应速率, 也提高了反应程度。反应形成具有较高结晶度的碱式碳酸铅而不是无定型的氢氧化物, 预示着用黏土质白云岩处理含铅重金属废水时更容易进行固液分离, 并有利于降低沉淀污泥的含水率和污泥的后续处理。由于黏土质白云岩具有一定颗粒强度, 处理废水时可以采用渗滤方式。

本研究结果预示着用黏土质白云岩修复铅污染土壤时, 黏土质白云岩与土壤孔隙液中的铅离子、吸附态不稳定的铅离子以及不稳定铅化合物(如硫酸

铅)作用可以转变为更稳定的碱式碳酸铅, 并且铅以稳定化合物形式在黏土质白云岩颗粒内部的纳米空隙中固定, 不仅降低铅的化学活性, 而且有利于降低铅与生物代谢物接触的机会。

4 结论

(1) 黏土质白云岩与铅溶液反应受初始铅浓度、酸度、固液比控制。初始铅浓度越高、溶液酸度越高, 反应平衡时间越长; 固液比越高, 平衡液 pH 值越高, 除铅效率越高。黏土质白云岩除铅效果主要

受反应平衡后溶液的 pH 值制约, 平衡 pH 值越高溶液中铅去除越完全。黏土质白云岩与铅溶液反应平衡浓度与去除量的关系表现上可以用 Langmuir 方程描述, 对于初始 pH 值为 4 的铅溶液, 黏土质白云岩去除铅离子的最大量为 250 mg/g。

(2) 黏土质白云岩去除铅离子机制是白云石与氢离子反应诱导铅离子水解沉淀, 白云石溶解释放的碳酸根离子促进了碱式碳酸铅结晶。高结晶度碱式碳酸铅的形成有助于提高固液分离效率、降低污泥含水率。

References

- Alvarez-Ayuso E and Gardia-Sanchez A. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1~2): 594~600.
- Chang Yue, Liu Hongwei, Zha Fei, *et al.* 2011. Adsorption of Pb(II) by N-methylimidazole modified palygorskite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 167(1): 183~189.
- Chen Tianhu, Shi Xiaoli, Peng Shuchuan, *et al.* 2004a. Mechanism of Interaction between Palygorskite and Copper Ion in an Aqueous Suspended System[J]. *Geological Journal of China Universities*, 10(3): 385~392(in Chinese).
- Chen Tianhu, Xu Xiaochun and Yue Shucang. 2004b. Nano-mineralogy and Earth Chemistry in Jiangsu and Anhui Palygorskite Clay[M]. Science Press(in Chinese).
- Chi Yaling, Chen Yuantao, Liu Xia, *et al.* 2013. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) onto attapulgite[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295(2): 1589~1596.
- Deng Yuehua, Gao Zhanqi, Liu Benzhi, *et al.* 2013. Selective removal of lead from aqueous solutions by ethylenediamine-modified attapulgite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 223: 91~98.
- Erol Pehlivan, Ali Mujdat Ozkan, Salih Dinc, *et al.* 2009. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 1044~1049.
- Fu Fenglian, Xie Liping, Tang Bing *et al.* 2012. Application of a novel strategy-Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 189~190, 283~287.
- Han Jun, Xu Yingming, Liang Xuefeng, *et al.* 2014. Sorption stability and mechanism exploration of palygorskite as immobilization agent for Cd in polluted soil[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 225(10): 2160~2172.
- Lee I H, Kuan Yuchung and Chern Jiaming. 2006. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3): 549~559.
- Liang Xuefeng, Han Jun, Xu Yingming, *et al.* 2014. In situ field-scale remediation of Cd²⁺ polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 235: 9~18.
- Nordberg G, Sandstrom B, Becking G, *et al.* 2002. Essentiality and toxicity of metals[A]. Sarkar B. *Heavy Metals in the Environment* [C]. Marcel Dekker, Inc., 1~34.
- Potgieter J H, Potgieter-Vermaak S S and Kalibantonga P D. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay[J]. *Minerals Engineering*, 19(5): 463~470.
- Prasad Murari, Xu Huanyan and Saxena Sona. 2008. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 221~229.
- Qiu Gao, Xie Qiaoqin, Chen Tianhu. *et al.* 2015. Performance and mechanisms for the removal of copper ions from aqueous solutions by clayey dolomite[J]. *Geological Journal of China Universities*, 4: 616~622(in Chinese with English abstract).
- Qiu Gao, Xie Qiaoqin, Liu Haibo, *et al.* 2015. Removal of Cu(II) from aqueous solutions using dolomite-palygorskite clay: Performance and mechanisms[J]. *Clay Science*, 118: 107~115.
- Stefaniak E, Dobrowolski R and Staszczuk P. 2000. On the adsorption of chromium(VI) ions on dolomite and dolomitic sorbents[J]. *Adsorption Science & Technology*, 18(2): 107~115.
- Xie Jingjing, Chen Tianhu, Xing Bobo, *et al.* 2016. The thermochemical activity of dolomite occurred in dolomite-palygorskite clay[J]. *Applied Clay Science*, 119: 42~48.

附中文参考文献

- 陈天虎, 史晓莉, 彭书传, 等. 2004a. 水悬浮体系中凹凸棒石 Cu²⁺ 作用机理[J]. *高校地质学报*, 10(3): 385~392.
- 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 2004b. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 科学出版社.
- 邱高, 谢巧勤, 陈天虎, 等. 2015. 粘土质白云岩去除水中铜离子的效果及其机制[J]. *高校地质学报*, 4: 616~622.