

Cd^{2+} 在甘肃靖远坡缕石粘土上的吸附作用研究

郝艳玲, 范福海

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以提纯后的甘肃靖远坡缕石粘土作吸附剂, 常温下对水中 Cd^{2+} 进行吸附实验, 考察了吸附时间、吸附剂量、振荡速率及 pH 值对吸附效果的影响, 并对吸附动力学过程和吸附平衡进行了探讨。XRD 和红外光谱分析结果显示, 原矿在提纯后杂质石英被有效分离, 得到了坡缕石含量较高的提纯样品。吸附实验结果显示, 约 60 min 吸附反应可达平衡, pH 值对吸附效果有显著影响, 吸附率随 pH 值的升高而增加, 当平衡溶液 $\text{pH} > 8$ 时吸附率超过 99%。吸附过程与 pseudo-second-order Lagergren 动力学模型方程有较好的一致性, 吸附平衡同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型, 由 Langmuir 方程得到饱和吸附量为 31.65 mg/g。

关键词: 坡缕石粘土; 提纯; 吸附; Cd^{2+} ; 甘肃靖远

中图分类号: X781.1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)06-0567-05

Adsorption of cadmium ions from aqueous solution on palygorskite clay from Jingyuan, Gansu Province

HAO Yan-ling and FAN Fu-hai

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Communication University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The effects of adsorption time, amount of adsorbent, vibration rate, pH value and adsorption equilibrium were studied through the test of the adsorption of Cd^{2+} ions in waters with palygorskite based on purification of Jingyuan palygorskite clay at the normal temperature, and the kinetics process and adsorption equilibrium were discussed. The XRD and IR analysis results indicate that quartz is separated from the original mineral obviously with the purification. The equilibrium can be reached in about 60 minutes. The effect of pH value on adsorption is evident, the adsorption amount increases with the rise of pH value, and the disposal rate can exceed 99% when $\text{pH} > 8$. The adsorption process is on the whole identical with pseudo-second-order Lagergren model, the adsorption of Cd^{2+} on palygorskite is fitted to both Langmuir and Freundlich models, and the saturated adsorption capacity calculated from the Langmuir isotherm is 31.65 mg/g.

Key words: palygorskite clay; purification; adsorption; cadmium ion; Jingyuan, Gansu Province

坡缕石是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 具有特殊的纤维状晶体形态, 内部多孔道, 比表面积大, 具有良好的吸附性能 (Galan, 1996; Shariatmadari, 1999)。坡缕石作为天然廉价吸附剂已倍受人们重视, 坡缕石粘土吸附剂在环境保护中的应用和开发已成为国内外的研究热点 (陈天虎, 2001)。

我国的坡缕石矿产资源主要分布在苏、皖两省, 目前已得到了一定程度的开发利用 (陈天虎等, 2004a)。过去众多学者进行的吸附实验研究中所用的坡缕石实际上是坡缕石粘土, 样品中含有较多的杂质矿物, 如蒙脱石、伊利石、石英和碳酸盐等, 而且取样点和层位不同, 矿物组成也不尽相同, 这些杂质的干扰严重影响了对坡缕石物理化学性质的认识和

理解。含有不同杂质的坡缕石粘土的分离提纯方法各异(汤庆国等,2003;金叶玲等,2005a,2005b;Shi Gaofeng *et al.*,2007)故首先应分析粘土矿的矿物组成,然后有针对性地对其进行分离提纯,得到相对纯净的坡缕石样品用于吸附实验。近年来甘肃中西部一带发现了规模较大的坡缕石矿(刘玉琳等,2001),但矿石总体品位不高,含有较多的白云石和碳酸盐等杂质(郑茂松等,2007),坡缕石含量约为20%~30%(熊飞等,2005),直接应用价值不大。研究甘肃靖远坡缕石矿物的表面性质及吸附性能,对于甘肃坡缕石粘土矿产资源的开发及应用具有重要的理论意义和实际意义。

镉污染主要来自电镀、冶金及化工业,长期大剂量摄入镉会导致肾、肠、骨骼的病变。本文采用甘肃靖远地区的坡缕石粘土,经提纯后对水溶液中的 Cd^{2+} 进行吸附实验,研究了吸附时间、振荡速率、吸附剂用量及介质酸度对吸附性能的影响,并对吸附动力学特征、吸附等温线和吸附机理进行了探讨,以期矿产开发应用提供参考。

1 实验部分

1.1 分析仪器和分析方法

主要分析仪器有 Nicolet AVATAR 360 FT-IR 红外光谱仪、BrukerD8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪($CuK\alpha_1$ 靶 50 kV 80 mA 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$)、BRAIC WFX-120 型原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器厂)、DELTA 320 pH 计(METTLER TOLEDO 仪器上海有限公司)、SHY-2 恒温振荡器、离心机等。

溶液的 Cd^{2+} 浓度按 GB/T 7475-1987 采用直接吸入火焰原子吸收法(国家环保总局,2002)分析测定,溶液的 pH 值由 HNO_3 和 $NaOH$ 溶液调节。

1.2 原料的分离提纯

原矿为沉积型灰色坡缕石粘土,粉碎后过 100 目筛,在 $100 \pm 5^\circ C$ 下干燥并恒重,测得其水分含量为 12.19%。经测定(张乃嫻等,1990)其主要理化性质见表 1。

样品的 XRD 谱(图 1)显示,原矿中含有的主要杂质是石英,其特征衍射峰为 0.334 8 nm,另外还含有少量白云石、蒙脱石、高岭石和伊利石等。根据样品的大致矿物组成,采用陈天虎等(2004)的方法,将原矿样品分离提纯后,经 KBr 压片进行红外光谱测定。提纯前后样品的红外光谱见图 2。由图 2 可见,样品中的某些杂质去除后, $3\ 000 \sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 一带

表 1 样品的理化性质

pH 值	膨胀容 $/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	胶质价 $/\text{mL}\cdot 15\text{g}^{-1}$	吸蓝量 $/\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$	比表面积 $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	CEC $/\text{nmol}\cdot 100\text{g}^{-1}$
8.39	7	37	22.30	116.8	43.05

的吸收峰明显减弱。 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是与结构内部的四面体和八面体之间的 Mg、Al 相连羟基的伸缩振动, $3\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由坡缕石粘土中结晶水的羟基伸缩振动引起的, $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 处为 H_2O 的弯曲振动, $1\ 028\ \text{cm}^{-1}$ 处的是 Si—O—Si 的 Si—O 键对称和不对称伸缩振动, $795\ \text{cm}^{-1}$ 处的是 Si—O—Al 的 O—Al 键的特征峰(宋功保等,1999)。XRD 图谱也显示,提纯后石英的含量明显减少,坡缕石在 1.023 2 nm 和 0.445 7 nm 的特征衍射峰非常明显(图 1),坡缕石样品的纯度得到了大幅度提高,可直接用于吸附实验的研究。

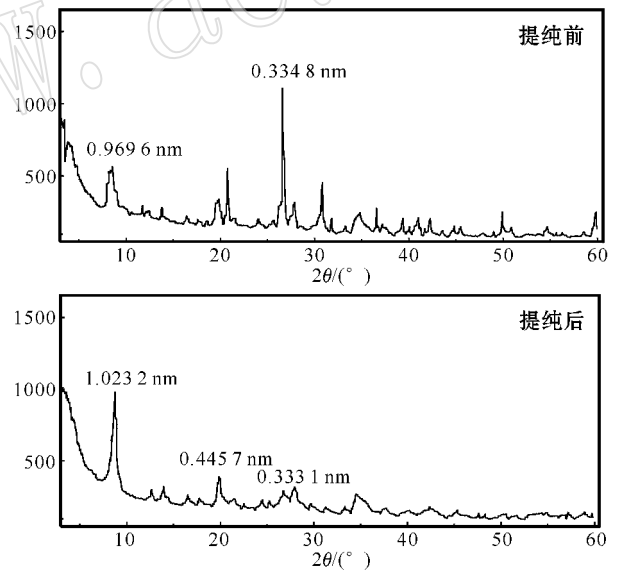


图 1 提纯前后样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of palygorsike before and after purification

1.3 吸附实验流程

称取一定量提纯后的坡缕石样品置于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入酸度一定的 Cd^{2+} 溶液 25 mL,常温下在振荡器上以 150 r/min 的速度振荡一定时间后,离心分离,测定清液的 pH 值,分析清液中 Cd^{2+} 浓度,由下式计算吸附率和吸附量: $Q = (C_0 - C)V/m$, $\eta = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$,式中 Q 为吸附量(mg/g), C_0 为 Cd^{2+} 初始质量浓度(mg/L), C 为

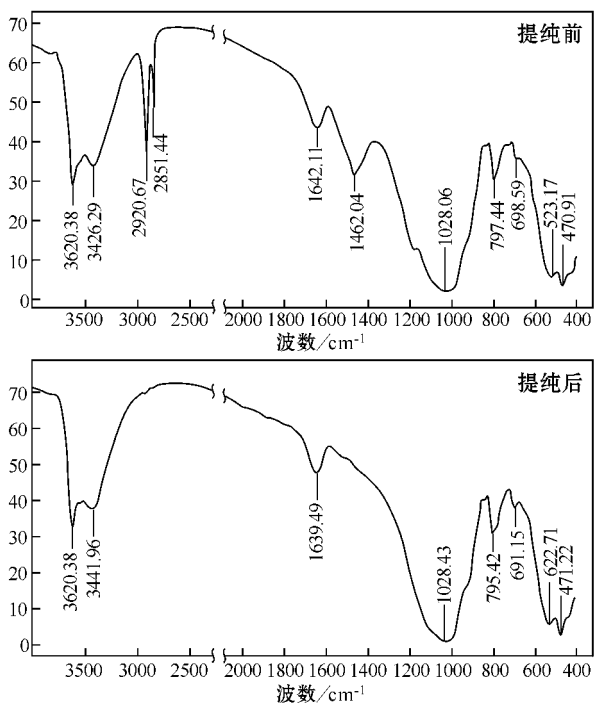


图 2 提纯前后样品的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of the sample before and after purification

吸附后清液中 Cd^{2+} 质量浓度 (mg/L), V 为溶液的体积 (L), m 为吸附剂质量 (g), η 为吸附率 (%)。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对实验结果的影响

分别取 0.20 g 样品置于 pH 值为 5.5 左右、含 Cd^{2+} 质量浓度分别为 50 mg/L 和 100 mg/L 的两种溶液中, 振荡不同时间后对溶液进行离心分离, 测定清液的浓度, 考察吸附量随时间的变化。结果(图 3)表明, 样品对 Cd^{2+} 的吸附量随时间增大, 45 min 后增加缓慢, 吸附基本达到平衡。实验取 60 min 作为吸附平衡时间。

2.2 振荡速率对实验结果的影响

在振荡速率为 50、100、150 和 200 r/min 的条件下, 用 0.20 g 样品吸附 pH 值 5.5 左右、 Cd^{2+} 含量为 50 mg/L 和 100 mg/L 的两种溶液, 吸附过程中振荡速率对吸附率的影响见图 4。可见振荡速率对吸附率影响不太明显, 150 r/min 时吸附率最大, 较低或较高的振荡速率并不能明显改变吸附率, 这与坡缕石粘土具有胶体性质、水分散性较强有关。实验选用 150 r/min 的振荡速率。

2.3 吸附剂用量对实验结果的影响

采用不同的固液比对 25 mL 含 Cd^{2+} 50 mg/L 和

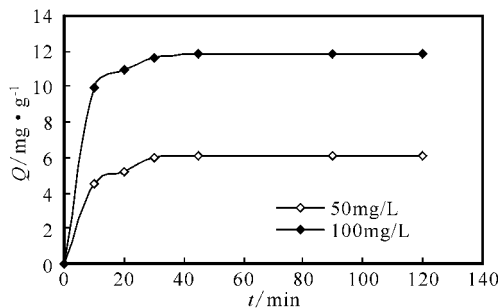


图 3 吸附量随时间的变化

Fig. 3 Effect of vibrating rate on adsorption rate

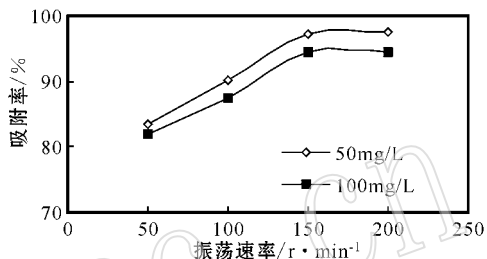


图 4 振荡速率对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of vibrating rate on adsorption rate

100 mg/L 的两种溶液进行吸附实验, 结果见图 5。由图 5 可知, 坡缕石对溶液中 Cd^{2+} 的吸附率随着坡缕石样品用量的增加而增大, 当固液比为 8~10 g/L 时, 吸附率增大趋势明显变缓。故实验选用固液比为 8 g/L。

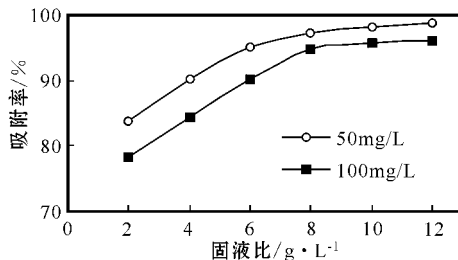


图 5 固液比对吸附率的影响

Fig. 5 Effect of solid/liquid ratio on adsorption rate

2.4 pH 值的影响

考察 pH 值对吸附率的影响, 发现吸附平衡后溶液的 pH 值较起始时均有所升高(表 2)。这是由于在悬浮体系中坡缕石表面水解会呈现碱性所致(陈天虎等, 2004b)。考虑到吸附剂对体系 pH 值的影响, 选用平衡悬浮液的 pH 值研究吸附作用。将 50 mg/L 和 100 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液调至不同的 pH 值进行吸附试验, 平衡悬浮液的 pH 值与吸附率的关系见图 6。由图 6 可见, 吸附率随介质 pH 值的增大而

表 2 平衡吸附量和吸附率

Table 2 Balance adsorption capacity and disposal rate

初始浓度 /mg·L ⁻¹	初始液 pH 值	平衡悬浮液 pH 值	平衡浓度 /mg·L ⁻¹	平衡吸附量 /mg·g ⁻¹	去除率 /%
25	5.06	8.27	0.55	3.06	97.8
50	5.07	8.21	2.08	5.99	95.8
100	5.04	8.05	6.76	11.66	93.2
150	4.98	7.92	12.04	17.25	92.0
200	4.88	7.80	23.80	22.03	88.1
250	4.82	7.77	48.35	25.21	80.7
300	4.75	7.78	68.70	28.91	77.1

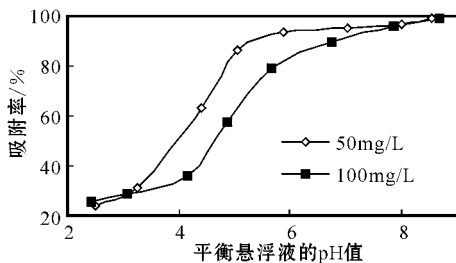


图 6 pH 值对吸附率的影响

Fig. 6 Effect of pH value on adsorption rate

增加,在 pH 值 5.0 附近吸附率变化非常明显。因为坡缕石的等电点约为 4.0~4.5 (Neaman and Singer, 2000),当平衡悬浮液 pH 值小于等电点时,坡缕石表面带有较多的正电荷,这时它不易吸附金属阳离子,另外介质中 H⁺ 浓度较高,与 Cd²⁺ 产生竞争,不利于吸附作用进行,致使吸附量较小。在 pH 值 5.0 附近坡缕石颗粒表面的正负电性发生转变,pH 值的增加使其表面带有更多的负电荷,有吸附作用的活性位数量增加,使吸附量和吸附率均明显增大。根据初始浓度及 Cd²⁺ 水解平衡计算可知,当 pH>8.7 时,Cd²⁺ 会发生水解沉淀,故当平衡液 pH>8 时,吸附量达到 12.4 mg/g,吸附率超过 99%,这与坡缕石水解胶体颗粒与金属离子的静电相互作用及坡缕石表面水化诱导 Cd²⁺ 水解沉淀有关 (陈天虎等, 2004b)。

2.5 吸附动力学

将吸附量随时间的变化按照 Lagergren 吸附动力学模型进行拟合 (Brigatti *et al.*, 2000),由表 3 可知,实验数据与 pseudo-second-order Lagergren 模型方程有较好的一致性,不同初始浓度时的速率常数较接近,平均为 0.056 (mg/g)⁻¹·min⁻¹。

2.6 平衡吸附量及吸附热力学

在 pH 值 5.5 左右时,取 0.20 g 坡缕石样品吸附不同初始质量浓度的 Cd²⁺ 溶液 25mL,吸附平衡

表 3 Lagergren 吸附模型拟合结果

Table 3 Linear fitting results of Lagergren model

初始浓度 /mg·L ⁻¹	pseudo-second-order			
	拟合方程	R ²	Q _e /mg·g ⁻¹	k _f (mg/g) ⁻¹ ·min ⁻¹
50	y=0.1597x+0.4462	0.9993	6.262	0.0572
100	y=0.0833x+0.1262	0.9998	12.005	0.0550

后测定清液的浓度,得平衡吸附量和吸附率,结果见表 2。将平衡吸附量与平衡浓度的数据处理后分别进行 Freundlich 等温方程和 Langmuir 等温方程的拟合,得到图 7、图 8。在 Langmuir 方程的线性关系式 C/Q = C/Q_m + 1/b Q_{m} 中,Q_{m} 为饱和吸附量 (mg/g),b 为吸附系数,由图 7 可得 Q_{m} = 31.65 mg/g。在 Freundlich 方程的线性关系式 lg Q = n lg C + lg k 中,k 和 n 均为常数,由图 8 可得吸附指数 n = 0.4749。通常 n 值在 0.1~0.5 之间时,吸附过程容易进行。比较两种等温吸附方程的线性拟合结果,相关系数均较显著,且 Langmuir 型的相关程度略优于 Freundlich 型,因此 Cd²⁺ 在坡缕石粘土上的吸附同时符合以上两种吸附模型,与坡缕石粘土吸附其他重金属离子的结果相似 (Potgieter *et al.*, 2006)。}}}

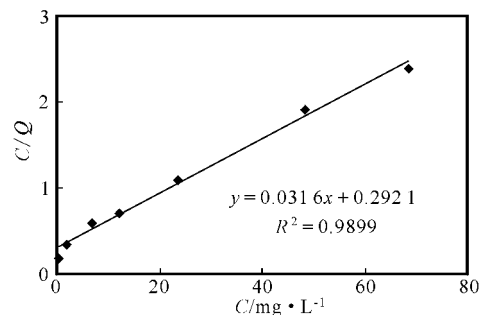


图 7 Langmuir 模型的线性关系

Fig. 7 Linear fitting of Langmuir model

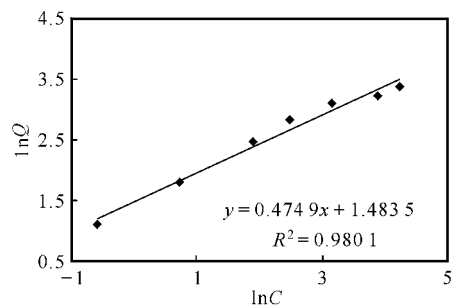


图 8 Freundlich 模型的线性关系

Fig. 8 Linear fitting of Freundlich model

3 结论

(1) 提纯后的甘肃靖远坡缕石粘土对水中的 Cd²⁺ 离子具有较好的吸附作用, 吸附性能受吸附时间、振荡速率、吸附剂用量和溶液 pH 值的影响, 吸附平衡时间约为 60 min, pH 值对吸附效果有明显的影响, 振荡速率的影响不大。

(2) 吸附过程与 pseudo-second-order Lagergren 动力学模型有较好的一致性, 平均速率常数为 0.056 (mg/g)⁻¹·min⁻¹。

(3) 吸附等温线同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型, 经 Langmuir 模型拟合饱和吸附量为 31.65 mg/g。

References

Brigatti M F, Lugli C and Poppi L. 2000. Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite[J]. Applied Clay Science, 16(1-2): 45-57.

Chen Tianhu. 2001. Progress and problems in the research on palygorskite clay in the provinces of Jiangsu and Anhui[J]. Journal of Hefei University of Technology(Nature Science), 24(5): 885-889 (in Chinese with English abstract).

Chen Tianhu, Peng Shuchuan, Huang Chuanhui, et al. 2004a. Preparation of pure palygorskite from clays in Jiangsu and Anhui[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 32(8): 965-969(in Chinese with English abstract).

Chen Tianhu, Shi Xiaoli, Peng Shuchuan, et al. 2004b. 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 with English abstract).

Galan E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays[J]. Clay Miner., 31(4): 443-453.

Jin Yeling, Chen Jing, Qian Yunhua, et al. 2005a. The characterization and purification of attapulgite[J]. Journal of China Coal Society, 30(5): 642-646(in Chinese).

Jin Yeling, Chen Jing, Qian Yunhua, et al. 2005b. Preparing ultrafine & pure attapulgite clay by ultrasonic water-heat method[J]. Non-metallic Mines, 28(3): 42-44(in Chinese with English abstract).

liu Yulin, Zhang Youyi, Miao Lingyun, et al. 2001. Discovery of iodic attapulgite deposits in Gansu Province and its preliminary application[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 504-506(in Chinese with English abstract).

Neaman A and Singer A. 2000. Kinetics of hydrolysis of some palygorskite-containing soil clays in dilute salt solutions[J]. Clays and Clay Minerals, 48(6): 708-712.

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.

Shariatmadari H, Mermut A R and Benke M B. 1999. Sorption of selected cationic and neutral organic molecules on palygorskite and sepiolite[J]. Clays Clay Miner., 47(1): 44-53.

Shi Gaofeng, Qi Zhiguo and Han Shunyu. 2007. Study on purification of Gansu attapulgite clay minerals[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 26(5): 851-855.

Song Gongbao, Liu Fusheng, Cao Yongge, et al. 1999. Infrared spectrum study of palygorskite[J]. Acta Petrologica Sinica, 15(3): 469-474(in Chinese with English abstract).

State Environmental Protection Administration. 2002. Monitoring and Analysis Methods of Water and Waste Water[M]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press, 324-326(in Chinese).

Tang Qingguo, Shen Shangyue, Zhou Xianli, et al. 2003. Study on purification and properties of Banqiao palygorskite clay mineral[J]. Non-metallic Mines, 26(5): 38-40(in Chinese with English abstract).

Xiong Fei, Yin Lin, Cai Yuanfeng, et al. 2005. Quantitative analysis of X-ray diffraction for palygorskite within attapulgite clay[J]. Geological journal of China Universities, 11(5): 453-458(in Chinese with English abstract).

Zhang Naixian, Li Youqin, Zhao Huimin, et al. 1990. Research Methods of Clay Minerals[M]. Beijing: Science Press, 180-189(in Chinese).

Zheng Maosong, Wang Aiqin and Zhan Gengshen. 2007. Study on Application of Attapulgite Clay[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 34-52(in Chinese).

附中文参考文献

陈天虎. 2001. 苏皖凹凸棒石粘土研究现状和存在的问题[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 24(5): 885-889.

陈天虎, 彭书传, 黄川徽, 等. 2004a. 从苏皖凹凸棒石粘土制备纯凹凸棒石[J]. 硅酸盐学报, 32(8): 965-969.

陈天虎, 史晓莉, 彭书传, 等. 2004b. 水悬浮体系中凹凸棒石与 Cu²⁺ 作用机理[J]. 高校地质学报, 10(3): 385-392.

国家环保总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 324-326.

刘玉琳, 张友义, 妙凌云, 等. 2001. 甘肃含碘凹凸棒石矿的发现及应用前景初探[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 504-506.

金叶玲, 陈静, 钱运华, 等. 2005a. 纯化凹凸棒石粘土的理化表征与纯化机理[J]. 煤炭学报, 30(5): 642-646.

金叶玲, 陈静, 钱运华, 等. 2005b. 超声水热法制备高纯超细凹凸棒石粘土[J]. 非金属矿, 28(3): 42-44.

宋功保, 刘福生, 曹永革, 等. 1999. 坡缕石的红外光谱研究[J]. 岩石学报, 15(3): 469-474.

汤庆国, 沈上越, 周咸立, 等. 2003. 板桥坡缕石矿提纯及性能研究[J]. 非金属矿, 26(5): 38-40.

熊飞, 尹琳, 蔡元峰, 等. 2005. 凹凸棒粘土中坡缕石的内标法 X 衍射定量分析研究[J]. 高校地质学报, 11(5): 453-458.

张乃娴, 李幼琴, 赵惠敏, 等. 1990. 粘土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 180-189.

郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 2007. 凹凸棒石粘土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 34-52.