

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0559- 06

天然锰钾矿吸附水溶液中 Hg^{2+} 的实验研究

郑德圣¹, 鲁安怀², 秦 善², 姜 浩¹, 郑喜珅², 赵 谨¹

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地质系, 北京 100871)

摘 要: 利用粉碎分级的天然锰钾矿去除水溶液中 Hg^{2+} 的实验研究表明: 反应平衡时间约为 20 小时; pH 值对其吸附率影响很大, 在中性(氯化物在偏碱性)条件下吸附率较高; 溶液中阳离子的存在会产生竞争吸附而降低对 Hg^{2+} 的吸附量, 2 价金属离子较 1 价金属离子对 Hg^{2+} 竞争干扰明显; 溶液中 Cl^- 的存在能明显降低对 Hg^{2+} 的吸附量。对等温吸附曲线的回归分析得出在浓度为 5~ 350 mg/L 段能很好地符合 Langmuir 单吸附位吸附曲线, 并计算出在该实验条件下其最大理论吸附量为 27.6 mg/g。解吸实验结果表明, 在无其他电解质参与的条件了解吸量较少, 受多种电解质干扰时其解吸率不超过 20%。

关键词: 天然锰钾矿; Hg^{2+} ; 吸附作用; 重金属污染物

中图分类号: P618.32; X703.1 **文献标识码:** A

重金属污染已经成为当前水污染的一个重要方面, 汞作为有毒重金属对人体的危害性极大。我国污水综合排放标准(CB8978-1996)规定第一类污染物总汞最高允许排放浓度为 0.05 mg/L。天然矿物对重金属污染物自净化功能的研究已成为当前矿物学环境属性研究中主要内容之一^[1]。

以往对锰氧化物矿物如软锰矿(MnO_2)富集重金属的性质报道较多, 早在 20 世纪 60 年代就已发现 Co、Ni、Cu 和其他重金属在海洋锰结核上的富集现象^[2,3], 实验研究进一步表明这些金属离子甚至在等电点以下仍能被 10A 水钠锰矿吸附^[4]。前人利用实验室合成产物对其吸附机理进行了深入探讨, 如 Morgan 和 Posselt 认为金属离子在 δ - MnO_2 上的吸附满足 Langmuir 等温吸附, 并进一步指出其高吸附机理包括离子交换和表面络合作用^[5,6]。Kenzie 发现当 Co 和其他金属离子被 MnO_2 吸附时, Mn 离子可释放出来^[7]。Loganathan 等运用晶体场理论得出结论: Zn^{2+} 与 Mn^{2+} 可发生离子交换作用, Co^{3+} 除了与 Mn^{2+} 交换外还会和 Mn^{3+} 交换, 这些被交换的离子都处在 δ - MnO_2 的不规则层中, Zn^{2+} 在 MnO_2 上的吸附符合 Langmuir 等温吸附, 其吸附过程包括与矿物表面的 H 交换和与结构中 Mn^{2+} 交换^[8]。国内也有人做过相关的实验, 王俊等采用脱脂棉为载体制成 MnO_2 棉柱, 探讨对水中痕量 Pb 的吸附量与粒径、pH 值的关系^[9]。陈红等对利用不同 MnO_2 吸附废水中 As(III)进行过研究^[10]。樊耀亭利用 MnO_2 吸附铀, 并探讨了温度与 pH 值对吸附的影响和吸附机理^[11]。

锰钾矿(KMnO_2)具有良好的环境属性, 其晶体结构中 2×2 共边的 MnO_6 八面体链构成一维孔道, 孔径为 4.7Å。它通常具有较强的活性表面, 不仅参与表面吸附, 还会以离子交换的形式参与反应^[8]。锰的氧化物 (pH_{zpc} 约 20~ 4) 与铁的氧化物 (pH_{zpc} 约 6~ 9) 相比具有更低的 pH_{zpc} , 具有在较低 pH 值条件下吸附阳离子的能力^[12]。Mckenzie 的实验表明, MnO_2 对 Pb 的吸附能力是 Fe 氧化物的 40 多倍^[13]。Randall

收稿日期: 2001- 06- 07; 修订日期: 2001- 08- 05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 郑德圣(1976-), 男, 环境矿物材料研究方向硕士研究生。

等人利用 EXAFS 技术测出在 pH 为 2 时,人工合成锰钾矿对 Cd 离子吸附总量的 2/3 分布在 4.7 Å 的孔道中^[12]。因此,我们开展了利用天然锰钾矿对水体中 Hg^{2+} 进行吸附的实验研究。

1 实验方法

实验所用锰钾矿取自湖南湘潭锰矿^[14],经 X 射线粉晶衍射测得样品中除含锰钾矿外,还含一定量的石英与少量的云母、高岭石和白云石等。将样品进行粉碎并按粒径分级。含 Hg^{2+} 废水用 HgCl_2 分析纯配制,pH 值由盐酸和氢氧化钠调节。 Hg^{2+} 浓度用北京地质仪器厂生产的 AFS-1201 双道原子荧光光度计测定^[15]。室温下于三角瓶中按不同矿量、不同浓度、不同电解质比例恒温振荡,离心后测定 Hg^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间的测定

用 0.2 g、120~160 目的样品,对体积为 100 mL、浓度为 1 mg/L 的 HgCl_2 溶液在 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、150 r/min 的水浴振荡条件下进行吸附实验,分别以 1、2、5、12、22、48、120 小时为取样时间。从实验数据(表 1)中可看出,锰钾矿吸附 Hg^{2+} 1 小时去除率只有 72.15%,1 到 5 小时吸附量仍然有较大的增加,但反应 5 小时后吸附量增加的幅度开始减小,至 22 小时已基本达到平衡,去除率超过 90%。利用软锰矿吸附污染物的平衡时间,不同实验有较大差别。陈红等^[10]利用不同状态 MnO_2 对废水中 As 的吸附实验在 30 分钟已基本达平衡。樊耀亭等^[11]在 MnO_2 对铀的吸附实验中平衡时间也约为 30 分钟。Morgan Stumm 和 Posselt 等指出, MnO_2 对 Mn^{2+} 和其他阳离子的吸附平衡需 1 小时^[5,6],而 Loganathan 等吸附 Zn 和 Co 的实验结果表明要达明显平衡需 1~2 天的时间^[8]。可能是由于不同实验的吸附机理不同而导致这一差别。在陈红和樊耀亭的实验中都是 MnO_2 对水溶液中阴离子的吸附,不会存在从其结构中置换 Mn 离子的问题,吸附平衡时间会比存在离子交换的反应快得多。本实验结果基本与 Loganathan 给出的结论相符,据此推断本实验吸附过程中可能伴随有 Hg 对 Mn 的置换。

表 1 吸附量、去除率与时间的关系

Table 1 The relationship between the quantity of absorption and time

时间/h	1	2	5	12	22	48	120
吸附量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	360.74	401.44	429.88	439.88	457.98	466.27	477.75
去除率/%	72.15	80.29	85.98	87.98	91.60	93.25	95.55

2.2 粒径与电解质对吸附量的共同影响

共存电解质为 NaCl、KCl、 CaCl_2 和 K_2SO_4 ,浓度均为 0.02 mol/L。样品粒径各不相同,用量均为 0.2 g。溶液体积为 50 mL,溶液中 Hg^{2+} 的浓度为 1 mg/L。实验温度为 $25 \pm 3^\circ\text{C}$,中性,转速为 150 r/min,水浴振荡 15 小时再静置 20 小时后,用离心上清液测得在不同电解质存在下吸附量与粒径的关系。从表 2 和图 1 中可看出,同一粒径样品不同电解质溶液对吸附量的影响十分显著,由 K_2SO_4 、KCl、NaCl 到 CaCl_2 吸附量不断降低,这是因为阳离子的存在会产生同 Hg^{2+} 的竞争。对比 KCl、NaCl 和 CaCl_2 ,同是阴离子 Cl^- ,阳离子 Ca^{2+} 对吸附量的减少更明显,其影响略高于 K^+ 和 Na^+ 。矿物表面对阴离子的特性吸附很小,若忽略其在表面上特性吸附而造成的静电吸引对 Hg^{2+} 的吸附量的增加作用,对比 K_2SO_4 、KCl 的影响,可以看出 Cl^- 的存在明显降低了 Hg^{2+} 的吸附量。水溶液中不同电解质的存在对 Hg^{2+} 的吸附量的影响主要归因于高价阳离子与 Hg^{2+} 的吸附竞争及溶液中 Cl^- 与 Hg^{2+} 的络合,在不存在局外电解质时吸附量最高。

表2 粒径与电解质对吸附量的影响

Table 2 The effect of grain size and different electrolytes on removal of Hg²⁺

粒径(目)	无电解质		K ₂ SO ₄		KCl		NaCl		CaCl ₂	
	去除率/%	去除量/ μg·g ⁻¹	去除率/%	去除量/ μg·g ⁻¹	去除率/%	去除量/ μg·g ⁻¹	去除率/%	去除量/ μg·g ⁻¹	去除率/%	去除量/ μg·g ⁻¹
> 80	91.60	226.93	88.69	221.71	24.39	60.97	21.89	54.74	16.16	40.41
80~ 120	90.77	228.99	91.71	229.27	33.55	83.87	30.56	76.40	29.58	73.85
120~ 160	92.21	233.36	94.50	236.26	42.39	105.98	53.39	133.47	28.09	70.22
160~ 200	94.34	235.85	94.86	237.15	63.88	159.71	73.46	183.66	33.96	84.91
< 200	96.10	240.23	95.20	237.99	78.75	196.88	79.04	197.61	31.95	79.88

不同粒径样品处在同一电解质溶液中,随着粒径的减小其吸附量均有增大的趋势。这显然与矿物粒径减小时矿物比表面积增加相关。KCl 和 NaCl 电解质存在的条件下粒径与吸附量的对应关系最为明显。

2.3 不同电解质条件下 pH 值对吸附量的影响

电解质 K₂SO₄、NaNO₃、NaCl、KCl 和 CaCl₂ 浓度均为 0.02 mol/L, 样品粒径 120~160 目, 用量为 0.2 g, 溶液体积为 50 mL, 溶液中 Hg²⁺ 的浓度为 1 mg/L。用 HCl 和 NaOH 调 pH 值。实验温度为 25 ± 3 °C, 转速为 150 r/min, 水浴振荡 10 小时再

静置 15 小时后离心, 测得不同电解质条件下 pH 值的变化对吸附量的影响如表 3、图 2 所示。在 pH 值为 2 附近, 不同电解质对吸附量的影响程度差别不大, 可以忽略电解质的种类对 Hg²⁺ 吸附量的影响; 在 pH 值近中性时不同电解质对吸附量的影响较大, NaNO₃ 与 K₂SO₄ 类似, 吸附量均达最大值; 随 pH 值升高, 在局外电解质为 NaNO₃ 与 K₂SO₄ 溶液中, Hg²⁺ 吸附量开始降低, 而 NaCl、KCl 和 CaCl₂ 仍有上升的趋势, 直到偏碱性条件下才达最高值; pH 值进一步升高, 在碱性条件下不同电解质中 Hg²⁺ 吸附量都在降低。

表3 不同电解质及 pH 值对吸附量的影响

Table 3 The effect of different electrolytes and pH values on the quantities of absorption

K ₂ SO ₄		NaNO ₃		NaCl		KCl		CaCl ₂	
pH 值	吸附量 (μg/g)	pH 值	吸附量 (μg/g)	pH 值	吸附量 (μg/g)	pH 值	吸附量 (μg/g)	pH 值	吸附量 (μg/g)
2.46	69.47	2.40	72.81	2.06	78.96	2.18	69.15	2.24	72.21
3.87	82.77	3.24	121.72	3.25	63.65	3.22	62.89	3.01	70.89
6.10	213.23	5.62	223.85	5.62	119.45	6.09	102.69	6.71	68.03
11.35	160.87	10.96	168.19	10.63	173.15	11.03	146.39	10.75	119.17
12.11	119.05	12.01	154.94	11.67	142.36	11.96	136.87	11.67	95.24

在相近的 pH 值条件下, 氯化物的存在可降低吸附量。溶液中 Cl⁻ 的存在对吸附量的影响主要因

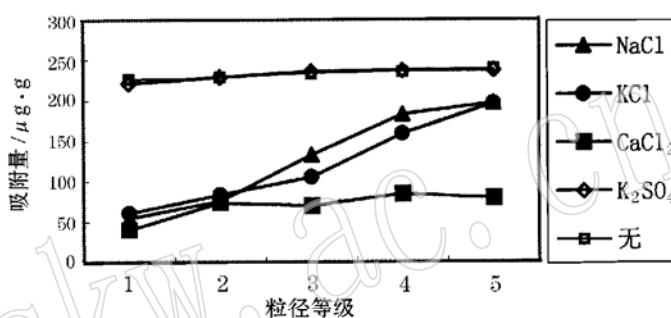


图1 粒径与电解质对吸附量的影响

Fig. 1 Effects of grain sizes and different electrolytes on the quantities of absorption

注: 粒径等级 1 为大于 80 目, 2 为 80~120 目, 3 为 120~160 目, 4 为 160~200 目, 5 为小于 200 目

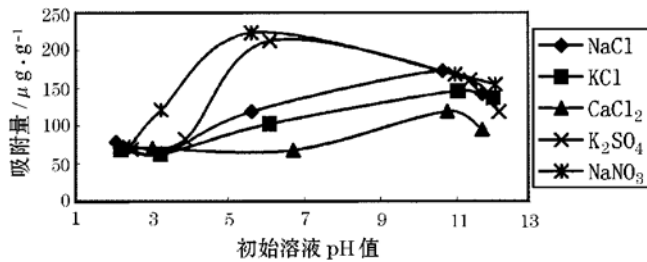


图2 不同电解质条件下 pH 值对吸附量的影响

Fig. 2 The effect of different pH values on the quantity of adsorption

的吸附量;另一方面,在碱性条件下,pH 值的变化又会影响到 Hg^{2+} 的水解, Hg^{2+} 跟 OH^- 结合无疑降低了静电引力,从而使吸附减弱。在这两方面因素作用下,吸附量在 pH 值的变化过程中出现极值。造成 pH 值为 2 附近不同电解质对吸附量的影响程度差别不大的原因是:等电点以下矿物表面对 Li、Na、K 离子不发生吸附作用^[4],因此就不再存在阳离子之间的竞争吸附作用而降低吸附量。

吸附实验前后溶液 pH 值变化如表 4 所示,从中可以看出吸附后溶液的 pH 值基本上都比投入矿物前高。这是由于矿物自身水化使溶液 pH 值升高,另一方面在吸附过程中金属离子从矿物表面吸附位上置换 H^+ 使 pH 值降低。显然水化后的表面 H 位量大于金属在其表面的置换量。在弱碱性条件下出现 pH 值降低的现象,可能是由 Hg^{2+} 的水解造成的。

表 4 吸附实验前后溶液的 pH 值

Table 4 The pH values of the solution before and after the absorption

酸碱度	NaCl		KCl		CaCl ₂		K ₂ SO ₄		NaNO ₃	
	前	后	前	后	前	后	前	后	前	后
酸性	2.06	3.38	2.18	2.62	2.24	2.72	2.46	2.89	2.40	2.67
弱酸性	3.25	6.23	3.22	5.98	3.01	6.11	3.87	5.95	3.24	6.10
中性	5.62	7.23	6.09	7.30	6.71	7.10	6.10	7.31	5.62	7.16
弱碱性	10.63	10.16	11.03	10.60	10.75	9.96	11.35	10.77	10.96	10.65
碱性	11.67	12.11	11.96	12.23	11.67	12.13	12.11	12.11	12.01	12.25

2.4 吸附平衡曲线的测定

Hg^{2+} 的浓度(mg/L)分别为 1.5、10、20、30、50、100、200、300、400、500,溶液体积为 100 mL,样品质量 0.2 g,温度 25 ± 3 °C, pH 值为中性,150 r/min 振荡 72 小时后,离心测其吸附量,结果见表 5 和图 3。从图 3 中可以看出,等温吸附曲线可分成两部分,即平衡浓度在 0~350 mg/L 为一段,在 350 mg/L 以上为另一段。对前者进行 Langmuir 单吸附位曲线拟合,按方程 $c/(x/m) = 1/ab + c/a$ 拟合(c 代表平衡时溶液的浓度, x/m 代表吸附剂的吸附量, b 为与吸附能有关的常数, a 为最大吸附量)得到图 4,其线性相关系数 $R^2 = 0.9886$,由回归方程 $y = 0.0362x + 0.7377$,可得该矿物在 400 mg/L 浓度以下时 Langmuir 单吸附位理论计算最大吸附量为 27.6 mg/g。

Morgan, Stumm 和 Posselt 等研究得出: Mn、Ca、Mg 金属离子在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附满足 langmuir 等温吸附^[5,6]。Gabano 等研究表明: $\gamma\text{-MnO}_2$ 对 Zn 的吸附在平衡浓度大于 0.15 mM 时才适合 langmuir 等温吸附^[16]。Loganathan 和 Burau 研究认为,在 pH 为 4 条件下任何浓度 Ca 的吸附都符合 langmuir 单吸附位表达式,但 Co 和 Zn 在浓度大于 0.1 mM 时才比较适合^[8],并将这种偏离归因于除了对表面 H 的置换外,

于: Cl^- 与 Hg^{2+} 络合形成 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 而降低了 Hg^{2+} 在矿物表面的吸附。对于硫酸盐和硝酸盐,在中性附近吸附量最大,对于氯化物则在偏碱性条件下出现最高值。这是因为一方面由于锰的氧化物及氢氧化物的电势决定离子为 OH^- 和 H^+ ,水介质 pH 值变化对矿物表面的电性和电量有影响,在等电点以下,矿物表面带正电与溶液中的 Hg^{2+} 产生静电排斥,减小对 Hg^{2+} 的吸附,在等电点以上表面带负电,并随着 pH 值的升高表面负电量增加,这样便增加了矿物对 Hg^{2+}

Zn 还同结构中 Mn^{2+} 置换, Co 同 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 的置换。

表 5 吸附量、吸附率与初始浓度关系

Table 5 The relationship between the capability of the sorption and the initial concentrations

初始浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	1	5	10	20	30	50	100	200	300	400	500
平衡浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	0.07	1.01	2.48	6.64	8.87	21.15	67.99	151.6	245.2	333.9	397.4
吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$	0.46	1.99	3.76	6.66	10.57	14.42	16.00	24.20	27.39	30.04	51.32
吸附率/%	92.52	79.77	75.19	66.59	70.45	57.69	32.01	24.20	18.26	15.02	20.53

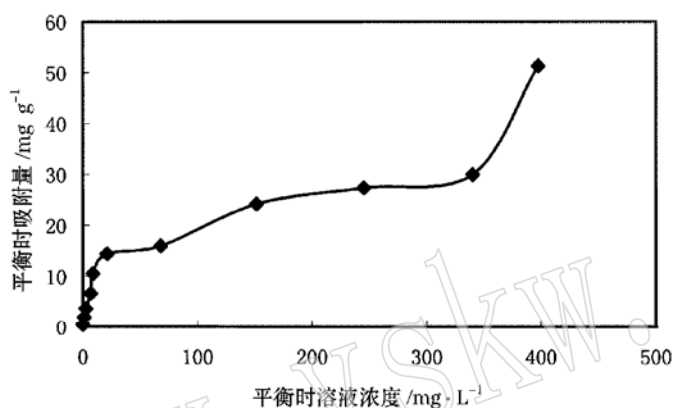


图 3 吸附平衡曲线

Fig. 3 The absorption equilibrium curve

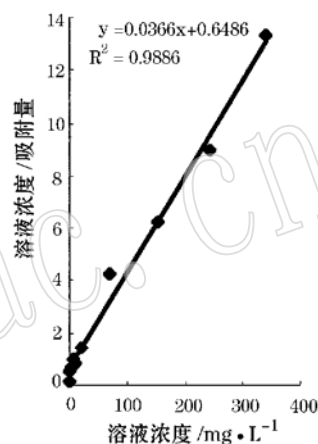


图 4 平衡时溶液浓度/吸附量与溶液浓度的关系

Fig. 4 The linear relationship between $c/(x/m)$ and c under the equilibrium condition

2.5 解吸实验

选择在 pH 值为中性, 含有 KCl、CaCl₂、NaNO₃、K₂SO₄ 和无电解质的条件下进行解吸实验, 溶液体积 500 mL, Hg^{2+} 浓度 1 mg/L, 吸附达平衡后过滤取出样品并晾干, 测定滤液的浓度, 计算出样品含 Hg^{2+} 477.5 $\mu g/g$ 称取 0.18g 样品于 100 mL 三角瓶中, 加 50 mL 蒸馏水, 分别含有 0.04 M 的 KCl、CaCl₂、NaNO₃、K₂SO₄ 电解质和无电解质, 在 $25 \pm 3^\circ C$ 、150 r/min 振荡 10 小时再静置 5 小时后离心测定溶液中 Hg^{2+} 浓度, 结果如表 6 所示。从表中可以看出, 在该实验条件下样品吸附 Hg^{2+} 后, 受多种电解质干扰时其解吸率不超过 20%。KCl 和 CaCl₂ 解吸量较大, NaNO₃ 和 K₂SO₄ 解吸量较小, 无电解质时解吸量最小。该顺序基本是吸附量增加的顺序, 显然不同电解质对吸附量的影响程度与解吸量正好相反。

表 6 解吸实验结果

Table 6 The results of desorption experiment

电解质类别	KCl	CaCl ₂	NaNO ₃	K ₂ SO ₄	无电解质
解吸量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	81.03	61.36	17.63	15.01	14.14
解吸率/%	16.97	12.85	3.69	3.14	2.96

3 结 论

(1) 不同电解质的存在均会使吸附量降低,这主要归因于高价阳离子与 Hg^{2+} 在表面的吸附竞争及 Cl^- 与 Hg^{2+} 的络合。

(2) pH 值较高或较低尤其较低时影响样品对 Hg^{2+} 的吸附效率,在中性条件下吸附率较高。氯化物的存在影响吸附率的程度随 pH 值增高而减小,即在弱碱性条件下出现较高吸附率。样品对 Hg^{2+} 的吸附量随样品粒径的减小而增大。

(3) 吸附反应 1 小时便能达到平衡吸附量的 80% 以上,20 小时以后接近吸附平衡。等温吸附曲线大致分为 2 段,在较低浓度阶段能较好地符合 Langmuir 吸附曲线,在该实验条件下其理论计算最大吸附量为 27.6 mg/g。

(4) 样品吸附 Hg^{2+} 达到平衡后,在受多种电解质干扰时其解吸率较低,不超过 20%。一般在同种电解质影响下吸附量较大时解吸量较小。

参考文献:

- [1] 鲁安怀. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 245~ 251.
- [2] Mero J L. The mineral resource of the sea[M]. Elsevier, 1965. 312.
- [3] Burns R G, Fuerstenau D W. Electron probe determination of interelement relationships in manganese nodules[J]. Amer. Mineral., 1966, (51): 895~ 902.
- [4] Murray D J, Healy T W, Fuerstenau D W. The absorption of aqueous ions on colloidal hydrous manganese oxide[J]. Adv. Chem. Ser., 1968, 79: 74~ 81.
- [5] Morgan J J, Stumm W. Colloid chemical properties of manganese dioxide[J]. J. Colloid Interface Sci., 1964, 19: 347~ 359.
- [6] Posselt H S, Erson F J, Weber W J. Cation sorption on colloidal hydrous manganese oxide[J]. Environ. Sci. Technol., 1968, 2: 1 087~ 1 093.
- [7] Mckenzie R M. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals[J]. J. Soil Res., 1970, 8: 97~ 106.
- [8] Loganathan P, Bureau R G. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37: 1 277~ 1 293.
- [9] 王 俊, 汤凤庆. 二氧化锰富集水中痕量 Pb—石墨炉原子吸收光度法测定[J]. 环境科学, 1986, 7(3): 80.
- [10] 陈 红, 叶兆杰, 方 士, 等. 不同状态 MnO_2 对废水中 As(III) 的吸附研究[J]. 中国环境科学, 1998, 2: 126.
- [11] 樊耀亭, 吕秉玲, 徐 杰, 等. 水溶液中二氧化锰对铀的吸附[J]. 环境科学学报, 1999, 1: 42.
- [12] Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V. An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane[J]. Chemical geology, 1998, 151: 95~ 106.
- [13] Mckenzie R M. The absorption of lead and other heavy metals on dioxide of manganese and iron[J]. J. Soil Res., 1980, 18: 61~ 74.
- [14] 高 翔, 鲁安怀, 秦 善, 等. 天然锰钾矿晶体化学特征环境属性表现研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 477~ 484.
- [15] 国家环保局. 水和废水检测方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
- [16] Gabano J P, Etienne P L. Etude des proprietes de surface du bioxyde de manganese[J]. Electrochim. Acta, 1965, 10: 947~ 963.

(上接第 564 页) (Continued from p. 564)

The Sorption of Hg^{2+} from Aqueous Solution by Natural Cryptomelane

ZHENG De_sheng¹, LU An_huai², QIN Shan², JIANG Hao¹, ZHENG Xi_shen² and ZHAO Jin¹

(1. School of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The sorption of Hg^{2+} from aqueous solution was studied under variant conditions. Factors considered included diameters, pH values and different electrolytes. The final equilibrium was attained within 1~2 days. The investigation indicates that the gross adsorption quantity varies mainly with the pH values. In the solution that does not have other electrolytes or contains NaNO_3 or K_2SO_4 , the gross adsorption quantity reaches the peak in neutral condition. As for the chlorates, the peak appears in the weakly alkaline condition. Comparing the effects of the ions, the authors conclude that the presence of Cl^- decreases the gross quantity of the adsorption conspicuously, and the high value metal cations decrease the gross more effectively than the low value cations. The regression equation indicates that the adsorption of Hg^{2+} between the concentration of 5 and 350 mg/L fits the single site langmuir sorption. The maximum adsorption quantity is 27.6 mg/g.

Key words: natural cryptomelane; Hg^{2+} ; adsorption; contaminant of heavy metal