

文章编号: 1000-6524(2001)04-0579-04

# 膨润土吸附重金属离子的影响因素初探 ——以 $Zn^{2+}$ 为例

丁述理<sup>1,2</sup>, 彭苏萍<sup>2</sup>, 刘钦甫<sup>2</sup>, 杜振川<sup>1</sup>

(1. 河北建筑科技学院, 河北 邯郸 056038; 2. 中国矿业大学, 北京 100083)

**摘要:** 对影响膨润土吸附重金属离子  $Zn^{2+}$  的因素进行的初步研究表明: 在一定条件下, 提高吸附温度, 提高溶液的 pH 值, 增加溶液中  $Zn^{2+}$  初始浓度, 增加吸附作用时间, 提高搅拌速度和减小膨润土的粒度都能不同程度地提高吸附量。同时讨论了吸附机理。

**关键词:** 膨润土; 重金属离子; 吸附; 影响因素

**中图分类号:** P619.25<sup>+</sup> 5; X703.1

**文献标识码:** A

重金属离子是常见的环境污染物, 主要来源于采矿(主要为  $Cd^{2+}$  和  $Cr^{3+}$  等)、冶金(主要为  $Cd^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  等)、化工(主要为  $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Cr^{3+}$  等)、电镀(主要为  $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  等)、皮革(主要为  $Cr^{3+}$  等)等工业排放的废水和固体垃圾填埋场的滤液(主要为  $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Cr^{3+}$ )<sup>[1]</sup>。如果含重金属离子的液体不经处理直接排放到自然环境中, 将严重威胁到人类赖以生存的地表水和地下水的安全利用, 所以对含重金属离子废水的有效处置一直是矿物学家所关注的热点问题之一<sup>[2-7]</sup>。蒙脱石矿物(膨润土中的主要矿物)独特的晶体结构, 使其对重金属离子拥有良好的交换性和选择吸附性。膨润土处理污水的方法不但简便、有效而且成本低, 并且重金属在脱吸附时的释放率较低<sup>[8]</sup>, 较少二次污染, 所以在膨润土资源丰富的地区, 研究利用其处理含重金属污水意义重大。本文拟以  $Zn^{2+}$  离子为例, 探讨含重金属离子溶液的 pH 值、吸附温度、吸附浓度、吸附作用时间、液固比例和膨润土的粒度对膨润土吸附重金属离子的影响, 希望能为实际工程应用提供理论依据。

## 1 材料与测试方法

实验所用的膨润土取自吉林省刘房子煤矿, 为 Na 基膨润土(商品膨润土粉, 200 目筛通过率为 95%)。经测试蒙脱石含量达 80%, 次要矿物为石英、方英石、长石和有机质等。化学成分( $w_B/\%$ )为:  $SiO_2$  70.01,  $Al_2O_3$  15.12,  $Fe_2O_3$  1.81,  $CaO$  1.04,  $MgO$  2.18,  $Na_2O$  1.87,  $K_2O$  0.65,  $TiO_2$  0.14, 烧失量 8.31。实验用  $ZnCl_2$  是天津试剂三厂生产的分析纯, 采用脱离子水配制含  $Zn^{2+}$  溶液。对  $Zn^{2+}$  的测定采用 GGX- 型原子吸收分光光度计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对膨润土吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

实验条件为:  $[Zn^{2+}] = 0.005 \text{ mol/L}$ , 液: 固 = 100 mL/g, 搅拌速度 1 200 r/min。在不同温度下的测试

收稿日期: 2001-05-25; 修订日期: 2001-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072018); 河北省自然科学基金资助项目(499330)

作者简介: 丁述理(1960-), 男, 教授, 从事沉积学和岩石矿物学教学与科研工作。

结果如表1所示。对表1中的实验数据进行处理,得出不同温度条件下 $\eta-t$ 的回归方程:

$$\eta_{20\text{C}} = 3.8952 \ln(t) + 30.287, R = 0.9945 \quad (1)$$

$$\eta_{30\text{C}} = 4.0629 \ln(t) + 33.674, R = 0.9783 \quad (2)$$

$$\eta_{40\text{C}} = 5.4291 \ln(t) + 37.198, R = 0.9893 \quad (3)$$

$$\eta_{60\text{C}} = 7.3582 \ln(t) + 36.5838, R = 0.9810 \quad (4)$$

表1 不同温度条件下膨润土对溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附率 $\eta$  %  
Table 1 The relationship between adsorption rates of  $\text{Zn}^{2+}$  and different temperatures

吸附时间 $t/\text{min}$	20 °C	30 °C	40 °C	60 °C
2	33	38	42	45
5	36	40	45	47
10	39	42	49	52
20	43	46	54	58
40	45	47	57	63
90	47	52	60	69
120	49	55	65	75

从表1中可以看出,吸附率与吸附温度呈正相关关系。另外,由不同温度条件下的回归方程可以看出,随着温度的增加, $d\eta/dt$ 增大,说明吸附速度随着温度的增加而加快。这是因为,温度的升高可以使溶液中的离子运动速度加快,使溶液中活化离子增多,从而促进离子的交换反应。所以,在其他条件不变情况下,膨润土对 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附率随温度的升高而增大是必然的。

## 2.2 溶液浓度对膨润土吸附 $\text{Zn}^{2+}$ 的影响

实验条件为:吸附温度 20 °C,液:固= 100 mL/g,搅拌速度 1200 r/min,吸附时间 120 min。测试结果如表2所示。对表2中的实验数据进行处理得出 $M-W$ 的回归方程:

$$W = 4.9585 \ln(M) + 41.412, R = 0.9856 \quad (5)$$

已知膨润土在氯化锌溶液中对 $\text{Zn}^{2+}$ 离子的吸附反应机理为:



$$\text{其平衡常数 } K = \frac{[\text{Zn\_Mont}] \cdot \alpha_{\text{Na}^+}^2}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot [\text{Na\_Mont}]} \quad (7)$$

式(7)中 $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$ 和 $\alpha_{\text{Na}^+}$ 分别是 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 的活度系数; $\text{Na\_Mont}$ 、 $\text{Zn\_Mont}$ 分别为钠蒙脱石和锌蒙脱石。

表2 不同溶液初始 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度与膨润土对 $\text{Zn}^{2+}$ 吸附量的关系

Table 2 The relationship between the quantity of adsorption and different initial concentrations of  $\text{Zn}^{2+}$

溶液初始 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度 $M$ (mol/L)	0.001	0.003	0.005	0.015	0.020
膨润土对 $\text{Zn}^{2+}$ 吸附量 $W$ (mg/g)	5.8	11.8	16.1	20.5	21.3
膨润土对 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附率 $\eta$ (%)	88.71	60.16	49.25	20.90	16.00

当在其他条件不变的情况下,溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 离子浓度增加并不改变反应的平衡常数 $K$ (式7),所以吸附反应有利于向右进行<sup>[9]</sup>。从 $M-W$ 回归方程看出,在溶液初始 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度 $M$ 小于1的情况下,吸附量会随溶液中初始 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度增加而增加。从表2中还可以发现,吸附率随初始溶液浓度的增加而减小,说明膨润土对 $\text{Zn}^{2+}$ 吸附增加的量明显小于溶液中因 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度增加而引起的 $\text{Zn}^{2+}$ 离子的增加量,即吸附后溶液中的 $\text{Zn}^{2+}$ 离子残留量随初始浓度的增加而增加。

### 2.3 液固比例对膨润土吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

在吸附温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  [ $Zn^{2+}$ ] =  $0.005\text{ mol/L}$ 、搅拌速度为  $1\ 200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、吸附时间为  $120\text{ min}$  的条件下,液固比( $\text{mL/g}$ )分别为  $10\ 20\ 50\ 80\ 100$  时膨润土对  $Zn^{2+}$  吸附率  $\eta(\%)$  分别为  $95.88\ 75.58\ 49$ 。

对实验数据进行处理得出  $\eta-r$  的回归方程:

$$\eta = -0.5068 r + 99.354, R = 0.9990 \quad (8)$$

实验结果和回归方程表明:溶液中  $Zn^{2+}$  浓度一定时,膨润土对  $Zn^{2+}$  离子的吸附率随膨润土用量的增加而提高,即吸附率随液固比的增大而变小;吸附量随膨润土的用量增大而变小。换言之,膨润土对  $Zn^{2+}$  离子的吸附率  $\eta$  随着液固比的增大而降低,吸附量随液固比增加而增加。

根据式(7)可知,随着液固比的降低(即其他条件不变,增加膨润土的用量),有利于式(6)所示的吸附反应向右移动,故溶液中剩余的  $Zn^{2+}$  离子浓度降低,所以表现为随着液固比的降低吸附率增加。另一方面,由于液固比的降低,膨润土吸附  $Zn^{2+}$  离子的量不足以抵消因膨润土用量增加造成的影响,故导致膨润土的单位吸附量降低。

### 2.4 吸附作用时间对膨润土吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

在  $[Zn^{2+}] = 0.005\text{ mol/L}$ 、吸附温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度为  $1\ 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、液:固为  $100\text{ mL/g}$  的实验条件下,吸附作用时间( $\text{min}$ )分别为  $5\ 15\ 40\ 90\ 120$  的情况下,膨润土对  $Zn^{2+}$  的吸附量( $\text{W/mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )分别为  $11.4\ 13.1\ 14.3\ 15.1\ 15.7$ 。对实验数据进行处理得出  $W-t$  的回归方程:

$$W = 1.3008 \ln(t) + 9.421, R = 0.9967 \quad (9)$$

从上述实验结果可以看出,在吸附作用初始阶段(前  $15\text{ min}$ ),膨润土吸附  $Zn^{2+}$  离子的速度较快,但随后吸附速度减慢,并且随吸附时间的增加吸附量在缓慢增加,即随时间的增加  $dW/dt$  在逐渐减小。

### 2.5 pH对膨润土吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

在  $[Zn^{2+}] = 0.005\text{ mol/L}$ 、吸附温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度  $1\ 200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、液固比为  $100\text{ mL/g}$  的实验条件下,pH值分别为  $2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7$  时膨润土对  $Zn^{2+}$  的吸附量( $\text{W/mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )分别为  $2.7\ 10\ 12\ 14\ 16$ 。

对实验数据进行处理得出  $W-pH$  的回归方程:

$$W = 10.891 \ln(\text{pH}) - 5.308, R = 0.9987 \quad (10)$$

从实验结果中可以看出,随溶液 pH 的增加,膨润土对溶液中  $Zn^{2+}$  的吸附量也随之增加,因为 pH 的变化可以改变溶液中的  $H^+$  和  $OH^-$  的相对浓度。已有的研究表明<sup>[10]</sup>,在膨润土-水系统中,膨润土颗粒带有电荷而且电荷的性质受溶液的 pH 控制。在一定范围内,随着溶液 pH 的升高,膨润土颗粒所带的负电荷也越多,膨润土对阳离子的吸附作用越强,吸附量越大。

### 2.6 搅拌速度对膨润土吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

在  $[Zn^{2+}] = 0.005\text{ mol/L}$ 、吸附温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间为  $120\text{ min}$ 、液固比为  $100\text{ mL/g}$  的实验条件下,搅拌速度 ( $V/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 分别为  $300\ 600\ 1\ 000\ 1\ 200$  的情况下,膨润土对  $Zn^{2+}$  的吸附量( $\text{W/mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 分别为  $13.5\ 14.2\ 14.9\ 15.7$ 。对实验数据进行处理得出  $W-V$  的回归方程:

$$W = 0.0021 V + 12.984, R = 0.9820 \quad (11)$$

从实验结果可以发现,搅拌速度对膨润土吸附  $Zn^{2+}$  的量有明显影响,并呈线性(正)相关(式 11)。这是因为在其他条件一定的情况下,提高搅拌速度加快了  $Zn^{2+}$  离子的运动速度,有利于溶液中  $Zn^{2+}$  离子向固液界面扩散,进而促进了固液界面对  $Zn^{2+}$  离子的吸附。另外,搅拌速度的提高,施加到膨润土颗粒上的机械力加强,使得膨润土分散性提高,从而增大了比表面积,间接增强了膨润土总体上的吸附能力。

### 2.7 粒度对膨润土吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

在  $[Zn^{2+}] = 0.005\text{ mol/L}$ 、吸附温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间  $120\text{ min}$ 、搅拌速度  $1\ 200\text{ r/min}$ 、液固比为  $100\text{ mL/g}$  的实验条件下,膨润土颗粒直径中值( $d/\text{mm}$ ) 分别为  $0.05\ 0.1\ 0.2\ 0.3\ 0.5\ 1.0$  时,吸附量 ( $\text{W/mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 分别为  $18.5\ 12.2\ 11.5\ 10.0\ 9.3\ 8.5$ 。

实验结果显示,随膨润土粒度的减小,吸附  $Zn^{2+}$  的量明显增加,吸附量与粒度之间存在如下关系:

$$W = 8.0306 d^{-0.2388}, R = 0.9816 \quad (12)$$

笔者认为,产生这一现象的原因与蒙脱石的晶体形态和表面性质有关。蒙脱石的晶体呈层片状叠置,其晶面间的结合力较弱,容易顺层剥离,所以粒度变小时其径/厚比大,故当粒度变细时,其比表面积和表面能成倍增加,晶粒断面的电活性增加,从而导致膨润土吸附  $Zn^{2+}$  量的明显增加。

### 3 结 论

实验结果表明:在一定条件下,提高吸附温度、溶液的 pH 值,增加溶液中  $Zn^{2+}$  初始浓度,增加吸附作用时间,提高搅拌速度和减小膨润土的粒度都能不同程度地提高膨润土对重金属离子  $Zn^{2+}$  的吸附量。

需要指出的是,采矿、电镀、化工和印染等工业排放的污水中以及固体垃圾渗滤液中的阳离子类型是多种多样的,除多种有毒的重金属离子外还有大量的一般金属离子(包括碱金属离子)、碱土金属离子、过渡金属离子和非金属离子等。在膨润土-多离子溶液体系中,由于不同离子自身性质的差异,它们会与重金属离子产生竞争吸附作用,从而影响膨润土对重金属离子的吸附量和吸附速度。另外,溶液中阴离子(阴离子团)的类型和数量也会影响到膨润土对重金属离子的吸附过程和吸附量,这些问题我们将另文讨论。

#### 参考文献:

- [1] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [2] Brigatti M F, Coradinni F and Franchini G. Interaction of exchanged  $Zn^{2+}$  montmorillonite[J]. Clays and clay minerals, 1994, 42(3): 288~ 296.
- [3] 蒋引珊, 董振亮, 张雨力. 膨润土对干电池溶液中重金属离子的吸附作用[J]. 应用化学, 1995, 12(6): 101~ 102.
- [4] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 矿物对金属离子的竞争吸附试验研究[J]. 地球化学, 1997, 26(6): 25~ 32.
- [5] 何宏平, 郭九泉, 谢先德, 等. 蒙脱石粘土矿物对重金属离子的吸附选择性试验研究[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 231~ 235.
- [6] 孙胜龙, 龙振永, 蔡保丰. 非金属矿修复环境机理现状[J]. 地球科学进展, 1999, 14(5): 475~ 481.
- [7] 吴大清, 彭金莲, 魏俊峰, 等. 蒙脱石与铅锌溶液界面反应动力学[J]. 矿物学报, 2000, 20(2): 97~ 101.
- [8] Winne Matthes. Sorption of heavy metal cations by Al and Zr\_hydroxy- intercalated and pillared bentonite[J]. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(5): 617~ 629.
- [9] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1978.
- [10] 饶东生. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.

## A Preliminary Study of Factors Affecting the Adsorption of Heavy Metals by Bentonite

DING Shu\_li<sup>1,2</sup>, PENG Su\_ping<sup>2</sup>, LIU Qin\_fu<sup>2</sup> and DU Zhen\_chuan<sup>1</sup>

(1. Hebei Institute of Architectural Science and Technology, Handan 056038, China; 2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In this paper, a preliminary study is carried out on factors affecting the adsorption of heavy metals ( $Zn^{2+}$ ) by bentonite. It has been found that the quantity of adsorption increases with the increase of adsorption temperature, initial concentration of heavy metal cations, pH value of solution, time of adsorption and speed of stirring, and the decrease of bentonite particulate size. The mechanism of adsorption affected by various factors is also discussed.

**Key words:** bentonite; heavy metal cation; adsorption; influencing factors