

蛭石对水中重金属离子的吸附性能

夏 银¹, 刘月迎¹, 王丽娟¹, 吕国诚¹, 刘 昊², 廖立兵¹

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

摘 要: 多金属矿山尾矿库渗滤液造成的地下水重金属污染严重, 为有效利用矿物材料对地下水中重金属吸附, 在对新疆尉犁蛭石进行定性、定量分析的基础上, 通过静、动态吸附实验, 研究了其对多金属硫化物尾矿渗滤液中常见的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的单独或共存状态下的吸附行为及吸附机理。研究表明: 蛭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附量分别为 49.53、108.00、44.11 mg/g 和 32.47 mg/g, 并且吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 为单分子层吸附, 吸附机理为层间离子交换、表面静电和表面络合共同作用。在动态吸附实验的条件下, 蛭石填料在 528 h 达到平衡浓度, 作用时间较长。完善了蛭石对多种重金属作用的基础性工作, 并且蛭石在 PRB 技术中的长期运行, 可为 PRB 矿物介质材料设计和优化提供重要指导。

关键词: 蛭石; 吸附; 重金属离子; 渗透反应格栅; 水处理

中图分类号: T-013 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1357-07

网络出版时间: 2022-04-01



Adsorption Properties of Heavy Metal Ions in Water by Vermiculite

XIA Yin¹, LIU Yueying¹, WANG Lijuan¹, LYU Guocheng¹, LIU Hao², LIAO Libing¹

(1. School of Materials Science and Technology, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083, China; 2. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the adsorption behavior and mechanism of Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} and Mn^{2+} ions in the leachate of polymetallic sulfide tailings with vermiculite from Yuli Xinjiang, China were investigated. The results indicate that the adsorption capacities of vermiculite for Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} ions are 49.53 mg/g, 108.00 mg/g, 44.11 mg/g, 32.47 mg/g, respectively, and the monolayer adsorption process follows the Langmuir isothermal adsorption model. The adsorption mechanism is due to a combined effect of interlayer ion exchange, surface static electricity and surface complexation. Vermiculite as a filler reaches the equilibrium concentration for 528 h, and the running time is longer under the dynamic adsorption condition. This work can provide a guidance for the design and optimization of vermiculite as an adsorbent for removal of heavy metal ions in groundwater.

Keywords: vermiculite; adsorption; heavy metal ions; permeable reactive barrier; water-treatment

随着社会的发展, 人类不断加大对矿物资源的开发利用, 与此同时尾矿大量堆存, 含重金属的尾矿渗滤液造成的土壤、地下水污染日益加重^[1-2]。渗透反应格栅(PRB)技术是一种有效的污染地下水原位修复技术, 活性介质材料是该技术的关键^[3]。零价铁(ZVI)是使用最广泛的介质填料, Wang 等^[4]利

用生物炭负载零价铁去除水中的砷, 其去除率可达 100%。近年来又出现了铁基双金属复合材料等新型 ZVI 基介质材料^[5-7], 朱文会等^[8]研究了包覆型 Fe-Cu 双金属填料(利用海藻酸钠作为包覆物)处理 6 价铬离子, 其反应效率高于单零价铁。沸石因其较高的比表面积和阳离子交换容量常被用作 PRB 的反应

收稿日期: 2021-07-05。 修订日期: 2021-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41831288)。

第一作者: 夏 银(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 廖立兵(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-05. Revised date: 2021-08-02.

First author: XIA Yin (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 2103190036@cugb.edu.cn

Correspondent author: LIAO Libing (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: clayl@cugb.edu.cn

介质材料^[9]。Conca 等^[10]以磷灰石为 PRB 内反应介质对水中重金属的去除率达到 99%，修复了美国 Success 矿排出的污水。在实际应用中介质材料常存在易堵塞、价格高、修复效果不理想等问题，急需探索更理想的活性材料，我国蛭石资源丰富，其对金属离子有很好的吸附能力，渗水性能优良，具有作为 PRB 介质材料吸附水中重金属离子的潜力。

本研究在对新疆尉犁蛭石进行定性、定量分析的基础上，通过静、动态吸附实验，研究了其对多金属硫化物尾矿渗滤液中常见的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附行为，为新疆尉犁蛭石用作 PRB 介质材料原位修复多金属硫化物尾矿渗滤液污染的地下水提供依据。

1 实验

1.1 材料与仪器

所用主要仪器包括：D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD)，测试条件： Cu 靶， K_α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA，连续扫描模式，扫描速率为 $8(^{\circ})/\text{min}$ ；SDT Q600 差热-热重分析仪 (TG-DTA)，升温速率 $20\ ^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；ICAP-7600 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)；XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)；Zetasizer Nano ZS90 Zeta 电位测定仪；Spectrum One 型 Fourier 红外光谱仪(FTIR)。

所用蛭石样品采自新疆尉犁，原矿破碎后过筛，密封保存。静态吸附实验选用过 200 目筛蛭石，动态吸附实验用蛭石为 18~35 目。所用化学试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 物相分析样品制备 物相分析样品包括过 200 目筛的蛭石原矿(记为 V)和镁饱和蛭石(记为 Mg-V)。镁饱和蛭石制备方法：称取 200 目蛭石原矿 6 g，加入 50 mL、20 g/L 的 MgCl_2 溶液饱和处理 4 h。

1.2.2 静态吸附

1) 不同重金属阳离子初始浓度的静态吸附

称取 0.1 g 蛭石，分别加入 35 mL 不同浓度的重金属离子溶液，在 $25\ ^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡 12 h，过滤后用 ICP 测定滤液中重金属离子浓度。 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的初始浓度范围分别为 200~1 200 mg/L、100~8 000 mg/L、50~400 mg/L、50~1 000 mg/L。

2) 不同 pH 值的静态吸附

称取 0.1 g 蛭石，分别加入 35 mL 浓度为 600 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液、100 mg/L 的 Mn^{2+} 溶液、600 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液和 300 mg/L 的 Zn^{2+} 溶液，在

$25\ ^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 12 h，过滤后用 ICP 测定滤液中重金属离子浓度。

3) 吸附混合重金属离子的静态实验

称取 0.1 g 蛭石，在 pH 值为 5.5 的条件下，分别加入 35 mL 不同初始浓度的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子溶液，置于恒温振荡器上，在 $25\ ^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 12 h，过滤后用 ICP 测定滤液中重金属离子浓度。

1.2.3 动态吸附 动态吸附实验在垂直放置的玻璃柱中进行，玻璃柱内径为 50 mm，高为 150 mm。混合污染液(含 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+})模拟尾矿废水测定蛭石吸附性能实验，在玻璃柱内装填一定高度的蛭石(粒径为 18~35 目，质量为 25 g)，并在柱体的上下两端分别装填一定高度的石英砂作为保护层，蛭石介质与石英砂、石英砂与塞口之间用滤网隔开。柱体中的水流方向为下进上出，进液浓度为 50 mg/L，流速设置为 0.8 mL/min，定时在出水口取样。

2 结果与讨论

2.1 蛭石样品的物相、成分与结构

图 1 为蛭石原矿(V)和镁饱和蛭石(Mg-V)的 XRD 谱。对照 PDF 标准卡片可知该蛭石样品中存在蛭石(V)、云母(金/黑云母, P)、蛭石-云母混层矿物(Hy-a、Hy-b)和方解石物相(C)，与文献结果一致^[11-12]。2 种蛭石-云母混层矿物的蛭石-云母晶层比分别为 5:5 和 4:6^[13]。

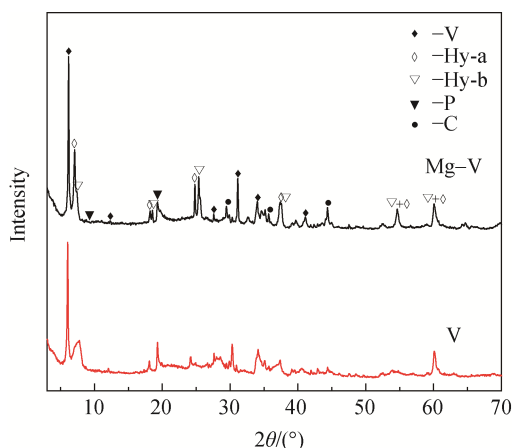


图 1 新疆尉犁蛭石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of vermiculite from Yuli of Xinjiang

表 1 为镁饱和蛭石混层矿物的 XRD 数据，可算得偏差系数 C_v ^[14]：

$$C_v = \sqrt{\frac{\sum_n |d_i - \bar{d}|^2}{n-1}} \times \frac{100}{\bar{d}} \quad (1)$$

式中： n 为混层矿物的 d_l 的个数； d_l 为 d 值和衍射级次 l 的乘积； $C_v < 0.75$ 时，矿物为规则混层矿物，反之则为不规则混层矿物^[14]。根据公式(1)计算可知混层矿物 Hy-a 的偏差系数为 1.65，Hy-b 的偏差系数为 2.04，均大于 0.75，由此可知，Hy-a 和 Hy-b 皆为不规则混层矿物。镁饱和蛭石和蛭石矿中蛭石相的晶胞参数分别为： $a_0=5.30 \text{ \AA}$ ， $b_0=8.92 \text{ \AA}$ ， $c_0=29.13 \text{ \AA}$ ； $a_0=5.30 \text{ \AA}$ ； $b_0=8.97 \text{ \AA}$ ； $c_0=28.54 \text{ \AA}$ 。

表 1 镁饱和蛭石混层矿物的 XRD 数据
Table 1 XRD data of Mg-V mixed-layer minerals

d/nm	I	(hkl)	Composition	d_l/nm
1.248	6122	(002)	Hy-a	2.496
1.193	811	(002)	Hy-b	2.385
0.487	1045	(005)	Hy-a	2.434
0.478	852	(005)	Hy-b	2.391
0.359	112	(007)	Hy-a	2.510
0.351	1699	(007)	Hy-b	2.455
0.275	40	(009)	Hy-a	2.470
2.633	3609	(009)	Hy-b	23.693
0.240	924	(0010)	Hy-a	2.403
0.239	78	(0010)	Hy-b	2.390
0.230	274	(0011)	Hy-a	2.528
0.227	290	(0011)	Hy-b	2.494
0.174	118	(0014)	Hy-a+Hy-b	2.435
0.168	18	(0015)	Hy-a+Hy-b	2.517
0.154	106	(0016)	Hy-a+Hy-b	2.462
0.145	87	(0017)	Hy-a	2.459
0.144	222	(0017)	Hy-b	2.448

d —Diffraction peaks value; I —Intensity; hkl —Diffraction index of mixed-layer mineral; d_l —Product of diffraction index plus d .

对蛭石原样进行了 XRF 分析，各氧化物的质量分数分别为 $w(\text{SiO}_2)=39.93\%$ ， $w(\text{MgO})=18.93\%$ ， $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=12.74\%$ ， $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=7.15\%$ ， $w(\text{CaO})=4.54\%$ ， $w(\text{K}_2\text{O})=3.70\%$ ， $w(\text{TiO}_2)=1.84\%$ ， $w(\text{Na}_2\text{O})=1.45\%$ ，烧失量为 10.60%，还含有少量的 Cr_2O_3 、 P_2O_5 、 NiO 和 MnO 。蛭石原样中镁离子含量远高于铁离子含量，推测该蛭石样以镁型蛭石为主，其中的云母则为金云母。

图 2 为蛭石样品的 DTA-TG 曲线。TG 曲线上，30~200 °C 质量损失为 4.5%，为蛭石矿物脱去物理吸附水和层间水；200~600 °C 无明显热效应；600~700 °C 的质量损失为 0.8%，结合 XRD 分析应为方解石分解所致；700~900 °C 的质量损失为 1.62%，是蛭石结构羟基的脱除。DTA 曲线上，层间水化阳离子的类型对吸热谷的产生与否起决定作用，层间离子种类的不同，层间水的脱除温度不同。46 °C 的吸

热谷对应样品脱去吸附水；84 °C、154 °C 分别对应 Na 型、Mg 型蛭石层间水的脱除温度^[15]，表明样品中的蛭石为 Na 型和 Mg 型，与 XRF 分析结果一致。

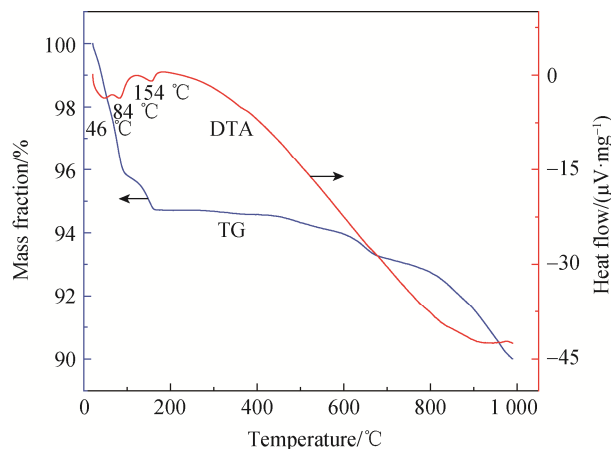


图 2 蛭石样品的差热-热重曲线
Fig. 2 TG-DTA curves of vermiculite sample

图 3 为蛭石样品的 IR 谱，3 427 cm^{-1} 对应层间水分子的伸缩振动，1 641 cm^{-1} 对应层间水的—OH 弯曲振动，993 cm^{-1} 处的吸收峰属于四面体中 Si—O—Si 键伸缩振动^[11, 16]，720 cm^{-1} 对应碳酸根的面内弯曲振动吸收峰，681 cm^{-1} 的吸收峰为 R—O—Si (R 为 Al、Fe、Mg 等阳离子) 的弯曲振动峰，处于 459 cm^{-1} 的峰为 Si—O—Si 的弯曲振动。3 713 cm^{-1} 为金云母的 Mg—OH 基团的伸缩振动频率^[17]，与 XRF、DTA—TG 分析结果吻合。

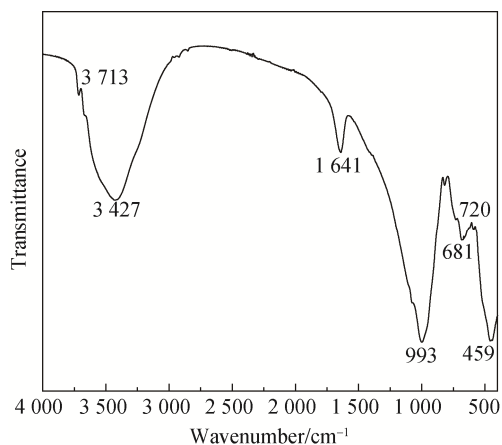


图 3 蛭石样品的红外光谱
Fig. 3 FTIR spectrum of vermiculite sample

在以上定性相分析的基础上，对蛭石样品进行了定量相分析。

1) 参比强度的计算

由以上分析可知，蛭石样品中的云母为金云母，混层矿物为水金云母。根据蛭石、金云母的参比强度，带入公式(2)^[18]可计算水金云母的参比强度 K ：

$$K_{\text{Hy}} = \frac{K_v \cdot M_v^2 \cdot \varphi(\theta_v) + K_p \cdot M_p^2 \cdot \varphi(\theta_p)}{M_{\text{Hy}}^2 \cdot \varphi(\theta_{\text{Hy}})} \quad (2)$$

式中： K 为参比强度； M 为分子量； θ 为角因子。

衍射峰与角因子存在对应关系，由此可查得各物相的角因子^[18]，可通过晶层比计算混层矿物 Hy-a、Hy-b 的分子量。 K 值计算结果见表 2。

表 2 各物相的 K 值

Table 2 K of each phase

Composition	M	$2\theta/(\circ)$	Angle factor	D/nm	K
V	379.3	6.1	174.2	1.429	8.6
Hy-a	798.6	7.0	131.7	1.247	2.7
Hy-b	807.1	7.4	117.6	1.192	3.0
P	446.1	8.6	84.5	1.003	0.7

M —Molecular mass; d —Diffraction peaks value; K —Reference strength.

2) 各物相质量分数的计算

K 值法计算各物相质量分数的公式如下^[19]：

$$x_i = \frac{I_i / K_i}{\sum_{i=1}^n I_i / K_i} \quad (3)$$

积分强度 I 可由分峰法获得，见表 3。根据公式(3)计算得到镁饱和蛭石样中各物相的含量：蛭石

为 32.3%，Hy-a 为 51.2%，Hy-b 为 6.2%，云母为 2.9%，方解石为 7.4%。

表 3 镁饱和蛭石样的定量相分析结果

Table 3 Quantitative analysis of Mg-V

Composition	I	d/nm	K	Content/%
V	12 210	1.429	8.60	32.3
Hy-a	6 122	1.247	2.72	51.2
Hy-b	811	1.192	2.97	6.2
P	100	1.003	0.69	2.9
C	1 034	0.303	3.20	7.4

2.2 静态吸附实验

2.2.1 重金属离子初始浓度的影响 由图 4 可见，蛭石对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的饱和吸附量分别达到 49.53、32.47、108.00 mg/g 和 44.11 mg/g。随着重金属离子初始浓度的增大，吸附量也随之增大，吸附速率降低。初始浓度低时，蛭石的吸附位点充足，吸附未达平衡状态，吸附速率较快；初始浓度较大时，吸附位点减少，吸附速率较慢。高初始浓度下重金属离子吸附量增加是因为溶液和蛭石表面之间的金属离子浓度差增大，金属离子的迁移

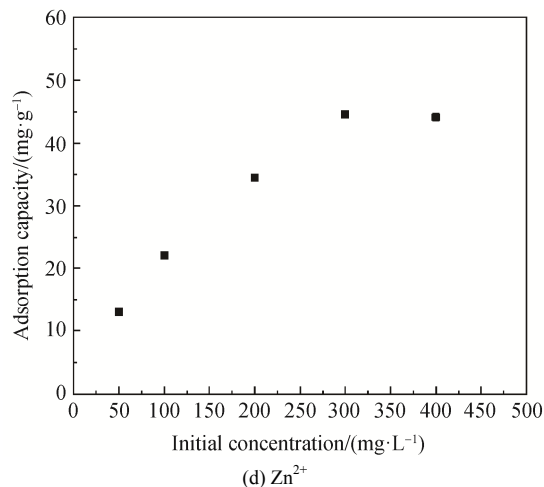
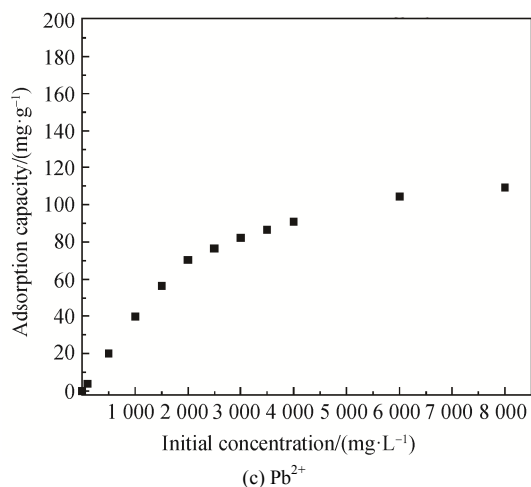
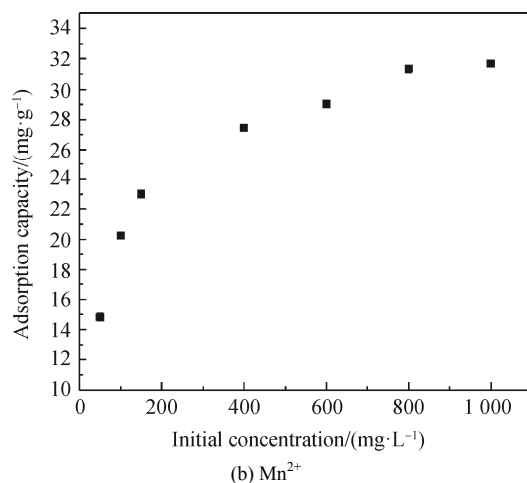
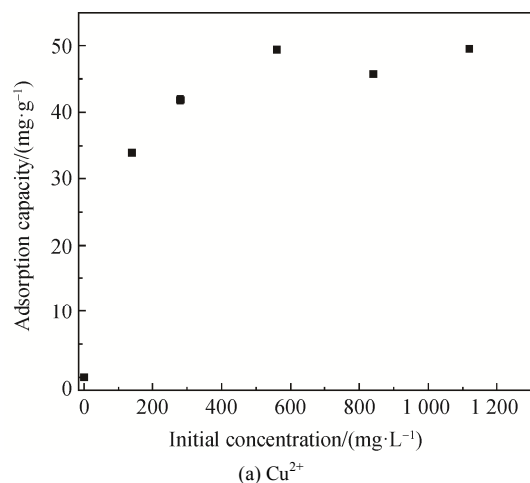


图 4 不同初始浓度下蛭石样品对重金属离子的吸附曲线

Fig. 4 Absorption curves of heavy metal ions on vermiculite sample at different initial concentrations

能力增大^[20]。除了蛭石发挥离子交换作用外, 蛭石-云母混层矿物中的蛭石晶层也发挥作用^[21]。本实验选用的蛭石样品中蛭石含量较多, 蛭石-云母混层矿物中蛭石晶层比较高, 因此离子交换能力强。

2.2.2 pH 值的影响 由图 5 可见, 随初始 pH 值在 2~7 范围内的增大, 4 种金属离子的吸附量逐渐增大, 在弱酸或中性条件下最大。这是因为酸性条件下 H^+ 与金属离子产生竞争吸附, 使吸附位点和负电荷减少。随 pH 值增大, 这种竞争减弱, 金属离子的吸附量增加。蛭石矿中方解石的存在会使溶液 pH 值增高, 根据沉淀平衡常数(K_{sp})可知对 Zn^{2+} 的吸附在 pH 值在 6.5~7.0 范围内吸附量出现突变是产生了絮凝沉淀的原因。因此, 蛭石可用于处理 pH 值接近中性的尾矿废水。

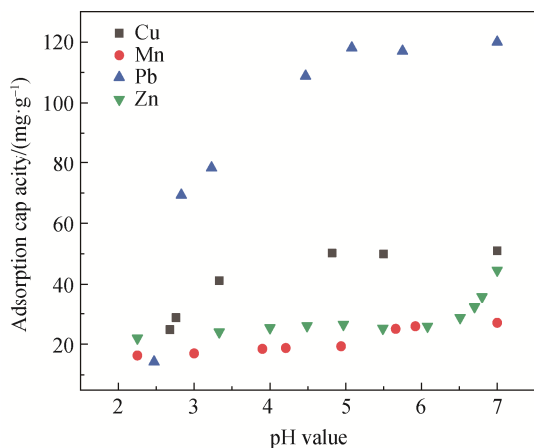


图 5 不同 pH 值条件下蛭石样品对重金属离子的吸附曲线
Fig. 5 Adsorption curves of heavy metal ions on vermiculite sample at different pH values

2.2.3 混合重金属离子的静态吸附实验 不同初始浓度下蛭石样品对混合重金属离子的静态吸附结果见图 6。结果表明, 当 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+}

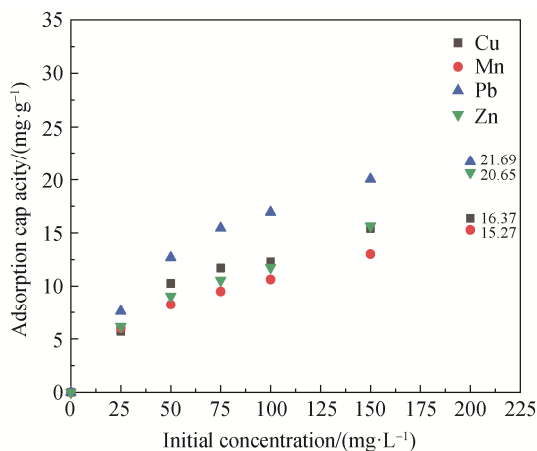


图 6 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子动态吸附曲线
Fig. 6 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} mixed ion dynamic adsorption curves

共存时, 蛭石对 4 种金属离子的吸附大小关系是 $Pb^{2+} > Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+} > Mn^{2+}$, 其中对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量相近, 低浓度下 $Cu^{2+} > Zn^{2+}$, 高浓度下相反。蛭石对重金属离子的吸附能力与金属离子本身有关, 离子半径越大, 水化半径越小, 越容易与蛭石层间离子发生离子交换作用。蛭石样品对混合金属离子的吸附量相比对单一金属离子的吸附量均有所降低, 这是因为存在离子间的竞争吸附^[22]。

2.3 动态吸附实验

蛭石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子的动态吸附实验结果见图 7, 具体动态吸附实验参数见表 4。由图 7 可见, 在到达排水许可值(GB8978—1996 一级排放标准)时, 25 g 蛭石填料对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的处理水量分别为 1 056、864、960 mL 和 2 016 mL。4 种离子同时存在时, 对 Pb^{2+} 的动态吸附量最大(29.9 mg/g)。由于介质材料不断被消耗, 吸附性能逐渐减弱, 介质材料在 528 h 完全消耗并达到吸附平衡, 运行时间较长, 可为蛭石用作 PRB 介质材料提供参考。

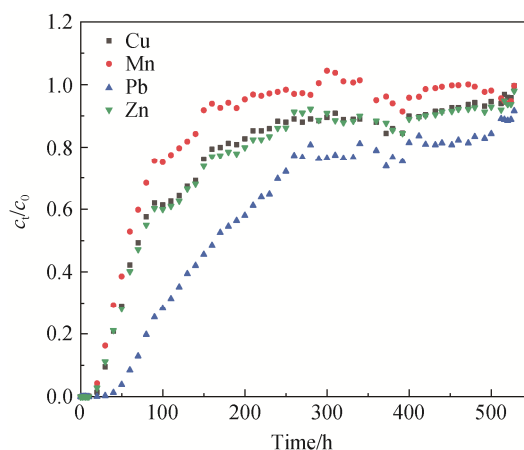


图 7 蛭石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子的动态吸附曲线

Fig. 7 Dynamic adsorption curves of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} mixed ions on vermiculite sample

表 4 蛭石样品对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 混合离子的动态吸附实验参数

Metal ion	t/h	q_t /mg	m_t /mg	q_w /(mg·g ⁻¹)	R/%
Cu^{2+}	310	470.47	744.0	18.8	63
Mn^{2+}	242	397.94	580.8	15.9	69
Pb^{2+}	528	747.36	1267.2	29.9	59
Zn^{2+}	256	347.39	614.4	13.9	57

m_t —Total Adsorbate in Total Flow; q_t —Total amount of adsorbed ions; q_w —Equilibrium unit adsorption capacity; R—Removal rate of heavy metals.

2.4 等温吸附模型

对不同初始浓度重金属离子的吸附结果(图 4), 进行了 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合。比较 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的线性相关系数 R^2 值(表 5), 可知蛭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 方程, 其 R^2 均达到了 0.99 以上, 属于单分子层吸附。

表 5 蛭石样品吸附 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合相关系数

Table 5 Langmuir and Freundlich isotherm fitting parameters of Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} on vermiculite sample

Metal ion	Langmuir equation			Freundlich equation		
	q_m	b	r^2	K_F	$1/n$	r^2
Cu^{2+}	49.53	0.0423	0.9962	22.79	0.1151	0.8269
Pb^{2+}	108.00	0.0067	0.9929	6.7120	0.3514	0.7051
Zn^{2+}	44.11	0.0528	0.9918	8.6132	0.3155	0.9861
Mn^{2+}	32.47	0.0263	0.9963	7.6951	0.2188	0.9874

q_m —Monolayer saturation maximum adsorption capacity; b —adsorption equilibrium constant; K_F —Adsorption constant for reactive adsorption capacity; n —related to adsorption strength; r^2 —Linear correlation factor.

2.5 吸附机理

蛭石吸附金属离子主要是通过静电吸附和离子交换。蛭石 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 置换, 使 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中氧原子带负电荷, 可通过静电作用吸附重金属阳离子^[23]。蛭石层间的镁、钾、钙和钠等水合阳离子具有离子交换能力^[22], 可通过离子交换吸附重金属离子。

表 6 为不同 Pb^{2+} 加入量对应的蛭石层间 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 交换量。可见在 Pb^{2+} 初始浓度为 200~2 000 mg/L(0.965 3~9.652 5 mmol/L) 范围内, 当 Pb^{2+} 初始浓度较低时, Pb^{2+} 加入量与 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 交换量相近, 说明 Pb^{2+} 主要以离子交换方式被吸附; 当初始浓度较高时, Pb^{2+} 加入量大于 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 交换量, 但 Pb^{2+} 吸附量继续增加(图 4), 说明还存在静电作用等其他吸附机制^[24]。由图 8 可见, 蛭石样品的 Zeta 电位为负值, 而且随着 pH 值增加, Zeta 电位减小, 说明蛭石表面的确可通过静电作用吸附重金属离子。此外, 由图 8 可见, 随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加(200~2 000 mg/L 范围), 蛭石样品的 Zeta 电位绝对值减小, Pb^{2+} 初始浓度约为 1 500 mg/L 时, Zeta 电位变为 0, 说明此时蛭石表面的静电吸附位已完全被金属阳离子占据。 Pb^{2+} 初始浓度继续增加, 蛭石样品表面正 Zeta 电位缓慢增大, Pb^{2+} 吸附量也继续增大, 当 Pb^{2+} 初始浓度大于 6 000 mg/L 时, Pb^{2+} 吸附趋于饱和, 表明除离子交换、静电吸

附外, 蛭石对重金属的吸附还存在其他机制。蛭石矿存在的方解石杂质会与金属阳离子产生碳酸盐沉淀, 蛭石表面、断面存在 $-\text{Si}-\text{OH}$ 、 $-\text{Al}-\text{OH}$ 基团, 因此与金属离子可发生表面络合作用^[25–26]。

综上所述, 蛭石及其混层矿物可通过层间离子交换、表面静电作用和表面络合作用吸附金属阳离子。当金属离子浓度较低时, 层间离子交换、表面静电吸附和表面络合同时发挥作用。金属离子浓度增大, 层间离子交换先达到饱和, 金属离子浓度达到某数值时(对于 Pb^{2+} 约为 1 500 mg/L), 表面静电吸附停止, 表面络合继续发挥作用直至吸附饱和(对于 Pb^{2+} 约为 6 000 mg/L)。

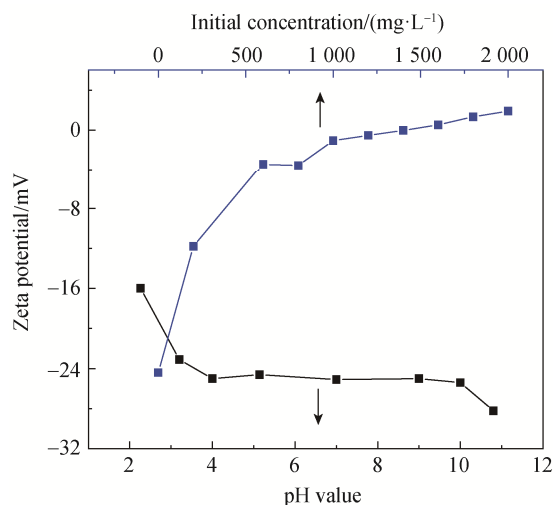


图 8 蛭石样品的 zeta 电位随 pH 值和 Pb^{2+} 初始浓度的变化
Fig. 8 Variation of Zeta potential of vermiculite sample with pH value and the initial concentration of Pb^{2+}

表 6 不同 Pb^{2+} 加入量对应的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 交换量
Table 6 Exchange amount of K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、and Na^+ corresponding to different Pb^{2+} additions

Pb^{2+} input/(mmol·L ⁻¹)	Amount of cations exchanged/(mmol·L ⁻¹)				
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Total
0.965 3	0.211 1	0.034 4	0.170 2	1.268 3	0.944 3
1.930 5	0.351 8	0.062 9	0.529 0	1.352 6	1.444 0
2.895 8	0.420 6	0.076 3	0.615 5	1.348 7	1.576 4
4.826 3	0.430 3	0.078 7	0.696 1	1.436 5	1.708 3
5.791 5	0.495 8	0.079 8	0.724 6	1.381 7	1.743 1
6.756 8	0.496 3	0.082 9	0.727 1	1.388 7	1.752 5
7.722 0	0.504 5	0.084 5	0.739 8	1.414 8	1.784 0
8.687 3	0.551 3	0.087 1	0.763 8	1.442 2	1.847 6
9.652 5	0.625 5	0.089 0	0.793 2	1.448 7	1.919 3

Total = $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/2 + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

3 结论

新疆尉犁蛭石样品物相组成为: 蛭石 32.3%, 蛭石-云母混层矿物 Hy-a 51.2%, Hy-b 6.2%, 金云

母 2.9%, 方解石 7.4%, 其中蛭石-金云母混层矿物 Hy-a、蛭石-金云母混层矿物 Hy-b 晶层比分别为 5:5 和 4:6。

新疆尉犁蛭石样品对金属离子的吸附量随金属离子初始浓度增加而增大, 随 pH 值增大而增大 (pH < 7 条件下)。Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 同时存在时, 蛭石样品对几种金属离子的吸附量由大到小分别为 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ (Zn²⁺、Cu²⁺ 相近)。蛭石对 4 种金属离子的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, 为单分子层吸附。

蛭石通过层间离子交换、表面静电作用和表面络合作用吸附金属阳离子。当金属离子浓度较低时, 层间离子交换、表面静电吸附和表面络合同时发挥作用。随金属离子浓度增大, 层间离子交换、表面静电吸附相继饱和, 表面络合最后饱和。

新疆尉犁蛭石对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 等重金属离子具有很好的吸附效果, 并且具有适合的水渗透率, 可用作 PRB 介质材料用于多金属矿尾矿渗滤液污染地下水的原位修复。

参考文献:

- [1] SIERRA I, PÉREZ-QUINTANILLA D. Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: An approach to analytical applications[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(9): 3792–3807.
- [2] PADILLA-ORTEGA E, LEYVA-RAMOS R, MENDOZA-BARRON J. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite[J]. Applied Clay Sci, 2014, 88–89: 10–17.
- [3] 刘昊, 廖立兵, 吕国诚, 等. 矿物介质材料在渗透反应格栅技术中的应用研究进展[J]. 矿物学报, 2020, 40(3): 274–280.
LIU Hao, LIAO Libing, LYU Guocheng, et al. Acta Mineral Sin(in Chinese), 2020, 40(3): 274–280.
- [4] WANG S, GAO B, LI Y, et al. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests[J]. J Hazard Mater, 2017, 322(Pt A): 172–181.
- [5] 刘菲, 陈亮, 王广才, 等. 地下水渗透反应格栅技术发展综述[J]. 地球科学进展, 2015, 30(8): 863–877.
LIU Fei, CHEN Liang, WANG Guangcai, et al. Adv Earth Sci(in Chinese), 2015, 30(8): 863–877.
- [6] 李志红, 王广才, 史浙明, 等. 渗透反应格栅技术综述: 填充材料实验研究、修复技术实例和系统运行寿命[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 316–327.
LI Zhihong, WANG Guangcai, SHI Zheming, et al. Environ Chem (in Chinese), 2017, 36(2): 316–327.
- [7] ZHAO X, LIU W, CAI ZQ, et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation[J]. Water Res, 2016, 100: 245–266.
- [8] 朱文会, 王兴润, 董良飞, 等. 海藻酸钠包覆型 Fe–Cu 双金属 PRB 填料的除 Cr(VI)特性[J]. 化工学报, 2013, 64(9): 3373–3380.
ZHU Wenhui, WANG Xingrun, DONG Liangfei, et al. CIESC J (in Chinese), 2013, 64(9): 3373–3380.
- [9] LIAO L, LI Z, LV G, et al. Using ionic liquid modified zeolite as a permeable reactive wall to limit arsenic contamination of a freshwater lake—pilot tests[J]. Water, 2018, 10(4): 448–457.
- [10] CONCA J L, WRIGHT J. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(8): 1288–1300.
- [11] 霍小旭, 王丽娟, 廖立兵. 新疆尉犁蛭石的物相组成[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1517–1522.
HUO Xiaoxu, WANG Lijuan, LIAO Libing. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(9): 1517–1522.
- [12] 霍小旭. 新疆尉犁蛭石物相组成及膨胀性研究[D]. 中国地质大学(北京), 2012.
HUO Xiaoxu. Phase composition and expansion property of the vermiculite from Yuli, Xinjiang Province (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012.
- [13] 任磊夫. 粘土矿物与粘土岩[M]. 北京: 地质出版社, 1992: 160.
- [14] 彭同江, 潘兆麟. 新疆尉犁蛭石矿中金云母-蛭石的间层结构研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1996, 15(3): 250–258.
PENG Tongjiang, PAN Zhaolu. Acta Petrologica Et Mineral Ogica(in Chinese), 1996, 15(3): 250–258.
- [15] 冉红彦, 王冠鑫, 曹俊臣. 新疆尉犁水黑云母: 定向 X 射线衍射研究[J]. 矿物学报, 1999(3): 299–307.
RAN Hongyan, WANG Guanxin, CAO Junchen. Acta Miner Sin(in Chinese), 1999(3): 299–307.
- [16] 肖益群, 刘文娟, 周彦同, 等. 有机改性蛭石吸附 U(VI)的行为及机理研究[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(12): 2187–2194.
XIAO Yiqun, LIU Wenjuan, ZHOU Yantong, et al. Atom Energ Sci Technol(in Chinese), 2014, 48(12): 2187–2194.
- [17] 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 海洋出版社, 1990: 208–209.
- [18] 胡恩萍, 郭灵虹, 李晖. 新疆尉犁蛭石矿中金云母/蛭石混层结构研究[J]. 矿产综合利用, 2006(3): 27–32.
HU Enping, GUO Linghong, LI Hui. Comprehensive Utilization of Mineral Resour(in Chinese), 2006(3): 27–32.
- [19] 廖立兵, 李国武. X 射线衍射方法与应用[M]. 地质出版社, 2008: 74–75.
- [20] 朱小燕, 姜丽娜, 尚建疆, 等. 重金属离子在改性蛭石表面的竞争吸附及其动力学研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(2): 111–117.
ZHU Xiaoyan, JIANG Lina, SHANG Jianjiang, et al. Conservation and Utilization of Mineral Resour(in Chinese), 2018(2): 111–117.
- [21] 彭同江, 刘福生. 不同间层结构类型工业蛭石的应用矿物学特征[J]. 非金属矿, 2005(4): 4–7, 19.
PENG Tongjiang, LIU Fusheng. Nonmetallic Miner(in Chinese), 2005(4): 4–7+19.
- [22] 谭光群, 李晖, 彭同江. 蛭石对重金属离子吸附作用的研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2001, 33(3): 58–61.
TAN Guangqun, LI Hui, PENG Tongjiang. J Sichuan Univ: Eng Sci Ed(in Chinese), 2001, 33(3): 58–61.
- [23] CHEN L, WU P, CHEN M, et al. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead[J]. Appl Clay Sci, 2018, 159(JUN): 74–82.
- [24] 张宝述, 宋海明, 彭同江, 等. Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 离子在工业蛭石上的吸附行为研究[J]. 中国矿业, 2007, 16(10): 106–109.
ZHANG Baoshu, SONG Haiming, PENG Tongjiang, et al. Chin Min Ind(in Chinese), 2007, 16(10): 106–109.
- [25] WEN X, DU Q, TANG H. Surface complexation model for the heavy metal adsorption on natural sediment[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(7): 870–875.
- [26] 汤鸿霄. 环境水质学的进展——颗粒物与表面络合(上)[J]. 环境科学进展, 1993(1): 25–41.
TANG Hongxiao. Adv Environ Sci(in Chinese), 1993(1): 25–41.