

海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+} 吸附机理研究

徐应明¹, 梁学峰¹, 孙国红², 孙 扬¹, 秦 旭¹, 王 林¹

(1.农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 天津 300191; 2.天津农学院基础科学系, 天津 300384)

摘 要:通过海泡石(SEP)和酸化海泡石(ASEP)表面酸碱反应与吸附平衡实验,研究了天然和酸化海泡石表面化学特性及其对重金属的吸附机理。结果表明,海泡石经过酸化处理后碱性下降,表面部分阳离子被质子取代,表面酸度增加,形成更多的表面吸附位,有利于对重金属离子的吸附作用。随着溶液 pH 由酸性向碱性的变化,重金属离子在海泡石表面的吸附机理表现为同晶置换与表面配位模式并存;当溶液 pH 呈弱碱性时,Pb 和 Cu 均发生表面沉淀,其中 Pb 表现最为明显。采用等温吸附方法,研究了海泡石和酸化海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的吸附特性,结果表明,海泡石和酸化海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子均有较好的吸附作用。海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的饱和吸附量分别为 32.06、11.48 和 22.10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,酸化海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的饱和吸附量分别为 35.28、13.62 和 24.36 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以物质的量计算,天然海泡石和酸化海泡石对三种重金属离子的吸附能力顺序为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 。 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 在海泡石和酸化海泡石表面的吸附等温线符合 Langmuir 方程, Pb^{2+} 离子的吸附由于随溶液 pH 的升高而产生表面沉淀,导致其吸附等温线偏离 Langmuir 方程。该项研究可为海泡石在土壤重金属污染修复中的应用提供一定的理论基础。

关键词:海泡石;酸化处理;重金属;吸附

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)10-2057-07

Surface Chemical Characteristics of Sepiolites and Their Adsorption Mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+}

XU Ying-ming¹, LIANG Xue-feng¹, SUN Guo-hong², SUN Yang¹, QIN Xu¹, WANG Lin¹

(1. Department of Pollution Control, Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Tianjin 300191, China; 2. Department of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: The surface characteristics of natural and acid-activated sepiolites were studied through surface acid-base reactions. The adsorption experiments of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} on natural and acid-activated sepiolites were performed and the adsorption mechanisms were investigated. The maximum adsorption capacities were 32.06 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Pb^{2+} , 22.10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu^{2+} , and 11.48 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cd^{2+} for natural sepiolite, and 35.28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Pb^{2+} , 24.36 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu^{2+} , and 13.62 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cd^{2+} for acid-activated sepiolite, respectively. The adsorption capabilities of natural and acid-activated sepiolites for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} calculated from the amount of substance were in the order: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Langmuir isotherm could describe the sorption data of Cu^{2+} and Cd^{2+} on natural and acid-activated sepiolites with a good fitness. The XRD patterns and IR spectra indicated that acid treatment made CaCO_3 in natural sepiolite decomposed and increased the surface area. The pH_{ZPC} of acid-activated sepiolite decreased compared with the natural sepiolite, which suggested that acid treatment increased the surface acidity of sepiolite and the surface available sites for heavy metal adsorption. It could be concluded that isomorphous substitution and surface complexation coexist during the adsorption processes of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} onto natural and acid-activated sepiolites. Meanwhile surface precipitation could also occur for the adsorption of Pb^{2+} on the natural and acid-activated sepiolites, especially in basic solutions.

Keywords: sepiolite; acid treatment; heavy metals; adsorption

收稿日期:2009-03-23

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2008AA06Z334);天津市自然科学基金项目(08JCYBJC02200);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金

作者简介:徐应明(1964—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事土壤、水体环境修复技术和农药残留试验研究。E-mail:ymxu1999@126.com

土壤环境中重金属污染对人类健康构成的潜在威胁已越来越多地引起人们的广泛关注。污染土壤重金属化学钝化修复的研究始于 20 世纪 50 年代,人们最早用吸附剂净化水体中不同的重金属,随后逐渐将该项技术应用到土壤重金属污染的吸附钝化修复中。随着人们对土壤重金属赋存形态的进一步研究,发现重金属的毒性与其在土壤中存在的各种形态间有着密切的相关性。一些基于降低重金属生物有效性的物质被应用于钝化土壤中的重金属,如沸石分子筛材料、石灰等^[1-2]。20 世纪 80 年代以后,许多钝化材料,如粉煤灰、生物固体、磷酸盐、含铁氧化物材料、粘土矿物、稻壳灰等相继被应用于污染土壤重金属的原位钝化修复研究中^[3-8]。

矿物表面反应一般分为表面吸附与解吸、溶解与沉淀以及表面异相催化反应等。矿物-水界面反应控制着环境物质,特别是重金属离子的环境行为。同时,上述反应也改变着矿物的表面性质,如矿物悬浊液的界面电化学性质、聚沉性与流变性。粘土矿物表面电荷性质制约着重金属离子在其表面的吸附-解吸行为,是影响土壤表面重金属吸附-解吸最根本的因素之一。海泡石是一种纤维状多孔富镁质的硅酸盐粘土矿物,其结构单元均为硅氧四面体和镁氧八面体交替组成,具有 $0.37\text{ nm} \times 1.06\text{ nm}$ 大小的内部通道结构^[9],这种特殊的结构使得海泡石具有较大的比表面积和较高的离子交换容量,关于海泡石用于废水重金属处理,国内外已有较多研究报道^[10-11],但有关海泡石表面化学特征及其对重金属吸附性能的影响研究相对较少。

本文在海泡石表面酸碱反应、表面溶解与吸附实验的基础上,深入分析海泡石矿物表面电荷特征、质子化与去质子化等界面过程及其对重金属离子吸附反应机理,该项研究可为海泡石粘土矿物原位钝化修复重金属污染土壤提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验采用的海泡石为河北易县海泡石公司生产,含少量白云石和滑石等杂质,BET 比表面积为 $22.70\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径为 1.4 nm 。X 射线荧光分析表明,天然海泡石中无机物结晶组成为: $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$ 8%, CaCO_3 65%, $\text{Si}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 9%, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 18%。实验所用试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、 HCl 、 KOH 等均为分析纯。

1.2 零电荷点的测定

SEP 和 ASEP 表面零电荷点的测定方法^[10]:在 20 个 100 mL 聚氯乙烯离心管中各加入 50 mL 浓度为 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液,用 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 调节溶液 pH_i 介于 $3.5 \sim 10$ 。在已调节好 pH 值的各溶液中分别加入 0.10 g 过 200 目筛的海泡石或酸化海泡石,室温间歇振荡 24 h ,过滤,测定平衡后滤液 pH_e 。与上述实验步骤一致,将 KNO_3 溶液浓度调整为 0.01 或 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测定不同离子强度下溶液 pH_i – pH_e 间的关系,获得零电荷点时的 pH_{ZPC} 。

1.3 表面电荷密度的测定

海泡石和酸化海泡石表面电荷密度 σ_0 的测定方法^[10]:在 100 mL 聚氯乙烯离心管中加入 0.10 g 过 200 目筛的海泡石或酸化海泡石,然后分别添加 50 mL 浓度为 0.10 或 0.01 或 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液。在碱性区域,每次滴加等量的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液滴定剂,记录每次滴定平衡后溶液的 pH 值,滴定区域为 $\text{pH}_{\text{ZPC}} \sim 10.5$;在酸性区域,每次滴加等量的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液滴定剂,记录每次滴定平衡后溶液的 pH 值,滴定区域为 $\text{pH}_{\text{ZPC}} \sim 3.5$ 。同时,在同一浓度未添加海泡石或酸化海泡石的情况下,同上述方法进行滴定作为空白对照,获得不同电解质浓度下,海泡石和酸化海泡石表面电荷密度 σ_0 与溶液 pH 值间的关系曲线。海泡石和酸化海泡石表面电荷密度 σ_0 计算公式如下:

$$\sigma_0 = \frac{100 \cdot \Delta V \cdot C \cdot F}{S \cdot m} (\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (1)$$

式中: ΔV 为给定 pH 值下,溶液添加海泡石或酸化海泡石时与未添加海泡石或酸化海泡石时滴定剂滴定体积差, mL ; C 为滴定剂浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; F 为法拉第常数 $96\,500\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; S 为海泡石比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; m 为添加海泡石量, g 。

1.4 海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附作用

采用分析纯试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与蒸馏水配制吸附质离子工作液。首先配制离子浓度为 $1.00\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液,工作液在实验时由母液稀释到一定量的重金属离子浓度进行吸附实验。吸附实验在 100 mL 的聚乙烯塑料离心管中进行。首先称取 0.10 g 的海泡石或酸化海泡石置于离心管中,然后分别加入经稀释的不同浓度 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 50 mL ,控制温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和空气气氛下,离心管加盖密封连续振荡 36 h ,反应前后溶液 pH 由 METTLER TOLEDO FE20 型 pH 计测定,使用 Thermo

Elemental SOLAAR M6 型原子吸收分光光度仪测定滤液中重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度。

1.5 X-射线衍射和红外吸收光谱分析

XRD 使用日本理学 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, Ni 作滤波片; 红外吸收光谱分析使用美国 Magna-IR560 ESP 型傅立叶红外变换光谱仪测定, KBr 压片, 分析范围 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 海泡石的基本性质

由图 1 衍射图谱可知, 经酸处理改性后的海泡石样品中 $2\theta=30.0^\circ$ 处 CaCO_3 的特征衍射峰消失, 而在 $2\theta=27.3^\circ$ 处海泡石的特征衍射峰更加明显, 表明酸处理后增加了海泡石的纯度; 而位于 26.9° 处的衍射峰改性后强度变弱, 并在旁边的 30° 附近出现一个新的衍射峰, 表明酸处理海泡石试样其晶体结构发生变异, 拓展了晶体内部孔道, 比表面积变得更大。比表面积测定结果表明, $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸处理 24 h 后海泡石比表面积增加到 $124.03\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 为原矿比表面积的 5.46 倍。其主要原因是通过酸处理, 海泡石结构中的 Si-O-Mg-O-Si 键部分变成了两个 Si-O-H 键, 也即其中部分 Mg^{2+} 脱失, 内部孔道被打通所致^[12]。

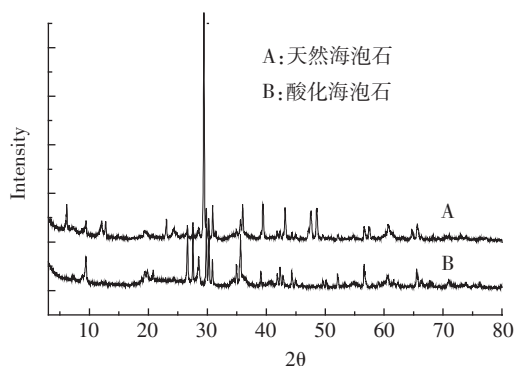


图 1 海泡石原矿(A)和酸化海泡石(B)XRD 谱图

Figure 1 XRD Patterns of the SEP(A) and ASEP(B) samples

红外光谱(图 2)分析结果表明, 海泡石经酸处理脱镁后, 在 $3\,571\text{ cm}^{-1}$ 处的游离 $-\text{OH}$ 吸收峰明显, 而低波数 $3\,470\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰相对较弱, 表明其层间氢键较弱。图中 $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 的对称面内弯曲振动 ν_3 模式, $3\,534\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,608$ 、 $3\,675$ 、 $3\,740\text{ cm}^{-1}$ 等吸收峰依次为结晶水羟基、骨架镁羟基及端基 Si-OH 基的伸缩振动。可以看出, 酸处理后, 海泡石在 $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 处吸

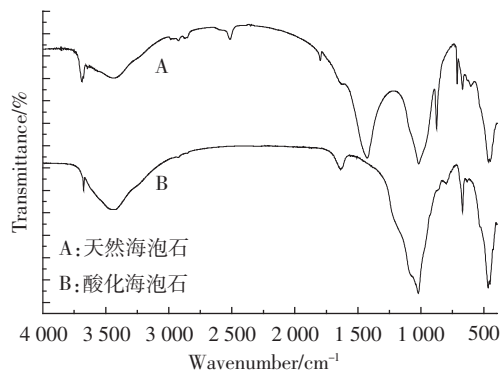


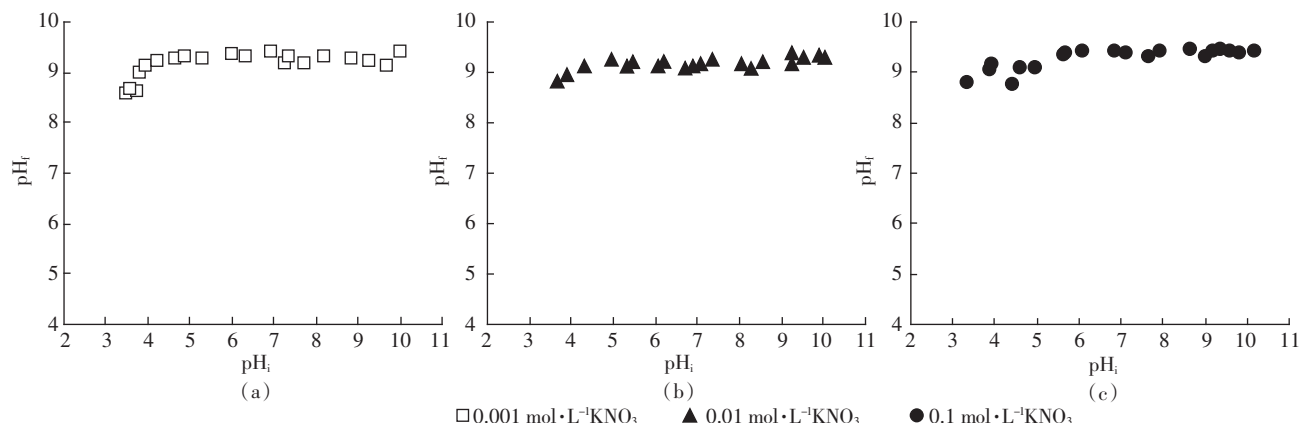
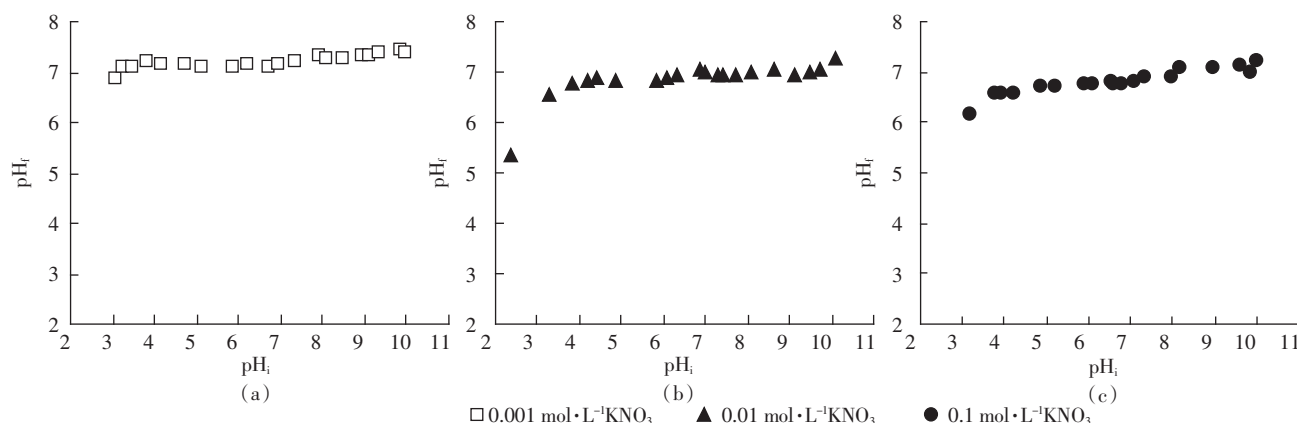
图 2 海泡石原矿(A)和酸化海泡石(B)IR 谱图

Figure 2 IR spectra of the SEP(A) and ASEP(B) samples

收峰消失, 说明海泡石在酸处理下 CaCO_3 被分解。此外, 随海泡石脱镁率增大, 结晶水羟基振动峰、镁羟基振动峰逐渐减弱直至消失, Si-OH 基振动逐渐增强, 最后整个羟基振动区只观察到 Si-OH 基的振动带, 这表明反应过程中 H 取代八面体阳离子并与 Si-O 骨架形成 Si-OH 基。红外谱中均有 $1\,015\sim1\,076\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰, 而脱镁海泡石中有 $1\,188\text{ cm}^{-1}$ 处肩峰存在, 表明在其中的有硅链以直链 ($\angle\text{SiOSi}=180^\circ$) 形式存在, 这种结构类似于焦硅酸 ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) 直链结构。 $900\sim460\text{ cm}^{-1}$ 处 IR 峰为 Si-O-Si 对称伸缩振动峰。海泡石在层间镁被脱除后, 硅氧链间隔增大, 层间 $-\text{OH}$ 呈游离形式存在, 部分以单链形式存在。

2.2 海泡石表面电荷特性

图 3 和图 4 分别为在不同电解质浓度下, 50 mL KNO_3 溶液中分别添加 0.10 g 海泡石或酸化海泡石时溶液 $\text{pH}_i\text{-pH}_f$ 间的关系曲线。可见, 随着起始 pH_i 的增加, 滴定溶液 pH_f 的变化逐渐趋于平缓; 同时发现, 滴定曲线趋于平缓时所对应的 pH 值与溶液电解质强度及固液比无关。说明海泡石表面并未发生 K^+ 和 NO_3^- 专性吸附现象。从实验可以获得, 海泡石和酸化海泡石电荷零点所对应的 pH_{ZPC} 分别为 9.4 ± 0.1 和 7.2 ± 0.1 。海泡石经酸化处理后, pH_{ZPC} 降低表明酸化处理增加了海泡石表面的酸度。海泡石和酸化海泡石较高的 pH_{ZPC} , 同样说明在水溶液中海泡石表面主要发生去质子化反应。一般情况下, 当溶液 pH 值小于 pH_{ZPC} 时, 水合氧化物表面带正电荷, 反之带负电荷, 当 $\text{pH}=\text{pH}_{\text{ZPC}}$ 时, 表面净电荷为零。而海泡石经过酸化处理后碱性下降, 表面部分阳离子被质子取代, 表面酸度增加, 形成更多的表面吸附位, 有利于对重金属离子的吸附作用。

图 3 在不同电解质浓度下, 50 mL 溶液中添加 0.10 g 海泡石时溶液 pH_f - pH_i 间的关系Figure 3 Dependence of pH_f on pH_i during the equilibration of 0.10 g of SEP图 4 在不同电解质浓度下, 50 mL 溶液中添加 0.10 g 酸化海泡石时溶液 pH_f - pH_i 间的关系Figure 4 Dependence of pH_f on pH_i during the equilibration of 0.10 g of ASEP

酸处理的海泡石均为 H^+ 取代八面体中的 Mg^{2+} , 并与 Si-O 骨架形成 Si-OH 。由于位阻作用, H^+ 首先与通道边缘的 Mg^{2+} 反应, 并逐渐向中间位置深入而形成不同脱镁水平的改性海泡石, 而四面体骨架相对保持稳定。经酸处理的海泡石与天然海泡石相比, 内部通道连通, 比表面积增大, 半径小于 1 nm 的孔洞数量减少, 而半径为 1~5 nm 的孔洞百分率增加, 使之对特定反应具有适宜的孔径和高的比表面积, 且表面酸中心热稳定性有所增强, 表面酸中心数量增加, 使得酸化海泡石表面电荷零点所对应的 pH_{ZPC} 偏低。

2.3 海泡石表面电荷密度特性

从图 3 可以看出, 海泡石表面呈碱性, 说明实验使用的海泡石表面以双重 $[\text{MgO}_6]$ 碱性中心为主, 其表面带负电荷, 对重金属的吸附涉及离子交换、表面配位及表面沉淀等。海泡石酸化处理后, 形成 $[\text{SiO}_4]$ 酸性中心活化表面。图 5 显示, 海泡石表面电荷密度与溶液电解质离子强度间存在一定的相关性, 原矿在低浓

度 KNO_3 下, 海泡石表面正、负电荷密度随溶液的 pH 变化影响不明显, 而在较高浓度 KNO_3 下, 海泡石表面负电荷密度向碱性区域漂移。但酸化海泡石表面正、负电荷密度随溶液的 pH 变化影响与海泡石明显不同, 在低浓度 KNO_3 下, 酸化海泡石表面负电荷密度向碱性区域漂移。

在低 pH 时, 海泡石表面负电荷减少量与 pH 相关但不明显, 随着 pH 升高, 负电荷减少量明显降低。当 $\text{pH} > 9$ 时, 海泡石和酸化海泡石表面均带有大量的负电荷, 此时其表面电荷性质基本不受 pH 和电解质浓度的影响, 表面为恒电荷。一般情况下, 粘土对重金属离子的吸附所涉及的作用力主要是粘土固相表面负电荷与金属离子间的静电引力。但由于可变电荷的某些特点, 其对重金属离子的吸附除静电力外, 还涉及专性作用力, 因专性力作用而发生的吸附为专性吸附。

2.4 海泡石对重金属的吸附特性

由图 6 可以看出, 随着初始重金属浓度的增加,

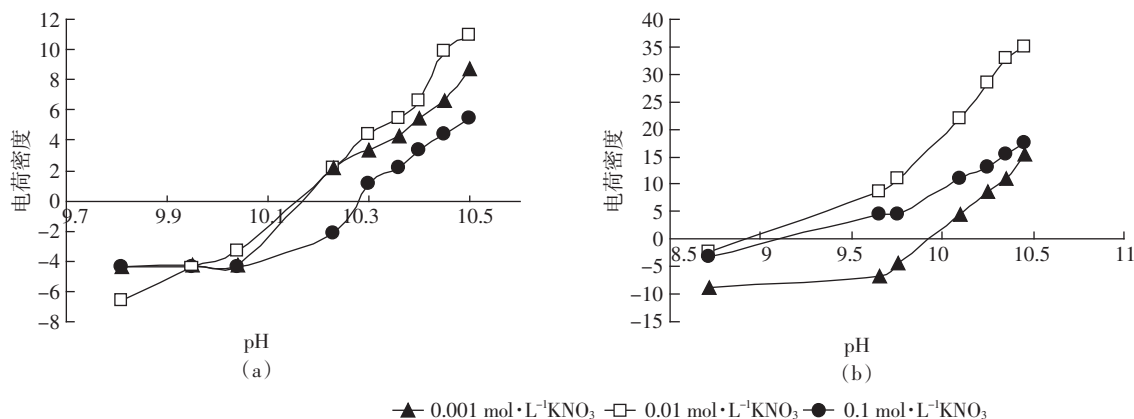


图5 在不同电解质浓度下,海泡石(a)和酸化海泡石(b)表面电荷密度与溶液 pH 间的关系.

Figure 5 Surface charge density of SEP(a) and ASEP(b) as a function of pH, for different KNO_3

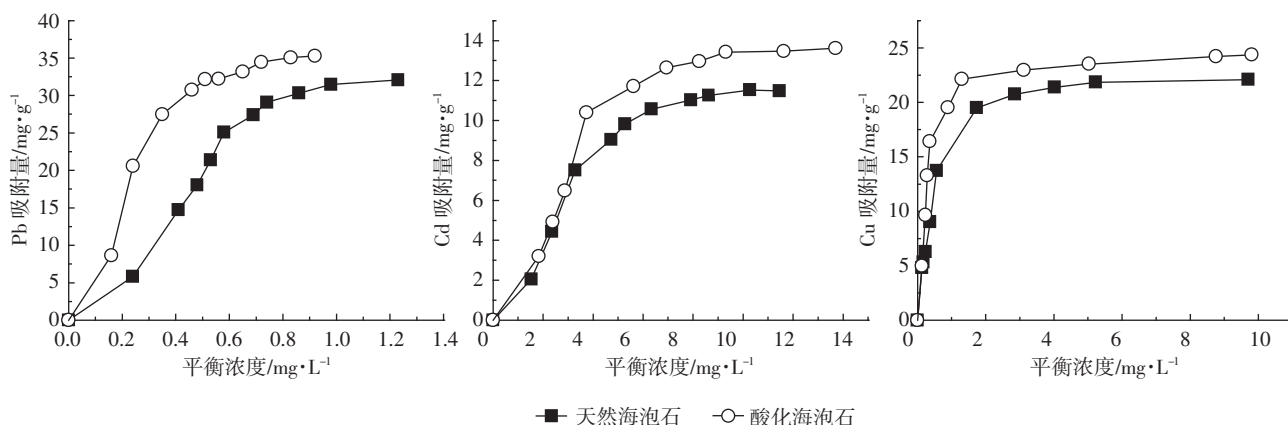


图6 天然海泡石和酸化海泡石对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附等温线

Figure 6 Adsorption isotherms for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions on SEP and ASEP

海泡石和酸化海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的吸附量不断增加。按照 IUPAC 的分类,各吸附等温线属于 L 型等温线。随着重金属离子平衡浓度的增加,海泡石和酸化海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的吸附量不断增加,到达一定浓度后达到饱和吸附平台。采用 Langmuir 等温式对实验数据进行拟合,其饱和吸附量 Q_e 等相关参数见表 1。海泡石和酸化海泡石对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附用 Langmuir 等温线关联,具有较好的相对标准偏差;但海泡石和酸化海泡石对 Pb^{2+} 的吸附作用采用 Langmuir 等温线拟合结果与实际饱和和吸附量间相差较大,这与在吸附过程中溶液 pH 变化有关。在吸附开始后溶液 pH 迅速转变为碱性,此时溶液中未被吸附的 Pb^{2+} 将由表面络合吸附转变为以表面沉淀为主的过程,从而使得吸附作用偏离 Langmuir 等温方程吸附机制。以物质的量摩尔数计算,海泡石和酸化海泡石对重金属的吸附能力为: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 。

海泡石对重金属的吸附机制主要表现在以下几

个方面^[13]:硅氧四面体的外缘,存在大量的 Si-OH ,或者由于 Si-O-Si 间断裂,在水中产生 Si-OH ,这些 Si-OH 可以与重金属离子形成表面络合:稳定的内层络合化学吸附或者非稳定的外层络合物物理吸附;海泡石表面存在的大量 -OH 与溶液中的 OH^- 共同作用,在金属离子达到一定浓度时,发生表面沉淀;某些金属阳离子可以进入海泡石晶格内部取代镁氧八面体中的 Mg ,从而发生同晶置换完成吸附作用。另外一个主要因素是,海泡石的特殊结构决定了它拥有包括贯穿整个结构的沸石水通道和孔洞以及大的表面积,在通道和孔洞可以吸附大量的极性物质,包括低极性物质。

海泡石经酸处理活化后,一方面能脱除八面体层中的镁离子,而四面体的骨架依然保持不变,均为 H^+ 取代骨架中的 Mg^{2+} ,使最外缘变成了两个 Si-OH 键,形成吸附活性中心,可用图 8 表示。另一方面随着海泡石脱 Mg^{2+} 率的增加,海泡石中的网状孔径变大,其

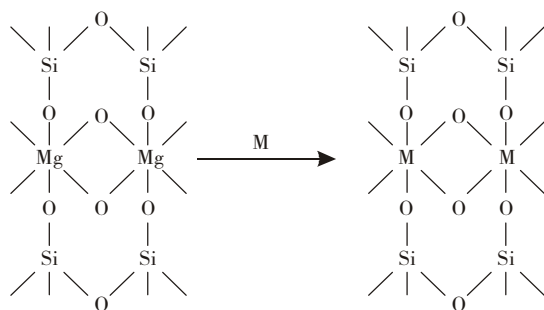


图 7 镁离子与 M 离子同晶置换反应

Figure 7 Isomorphous substitution of magnesium ions and M ions

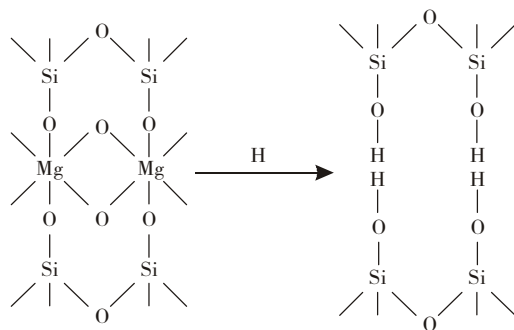


图 8 海泡石处理结构变化示意图

Figure 8 Sketch of structural change of sepiolite acid treatment

晶体结构也变为硅氧四面体结构。这两方面的结果使海泡石中有更多的表面酸性羟基暴露,而这些暴露的表面酸性羟基($-\text{OH}$)和水分子(H_2O)可与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 形成稳定的配位离子,其组成为羟基或水分子作为配位体, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 则作为中心离子。这种对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附则属于表面络合吸附。同时,在吸附过程中, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 与改性海泡石大的比表面积间还存在一定的物理吸附,这从海泡石表面电荷特性可以看出,即粘土矿物对重金属离子的吸附作用还包括固相表面负电荷与金属离子间的静电吸引力。但其主要吸附形式则为离子交换吸附和表面络合吸附,因此在水溶液中重金属在吸附后的海泡石表面脱附就比较困难。

水合 Cu^{2+} 进入层间后,并不是稳定地滞留在海泡石的层间,有相当一部分 Cu^{2+} 进入 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体片中的复三角形孔洞中,也有部分 Cu^{2+} 进入了八面体片中,这与 Cu^{2+} 有较小的离子半径关系密切。 Cu^{2+} 的离子半径为 0.073 nm ,与 Al^{3+} 半径(0.072 nm)非常相近, Cu^{2+} 进入八面体片后,对其晶体稳定性没有很大的影响。因此,海泡石对 Cu^{2+} 的吸附量也较大。事实上,海泡石对 Cu^{2+} 的这种吸附方式的转变涉及它们之间吸

表 1 海泡石和酸化海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的 Langmuir 拟合吸附常数和相关系数Table 1 Langmuir parameters and correlation coefficients for Pb^{2+} 、 Cd^{2+} and Cu^{2+} adsorption on SEP and ASEP

参数	海泡石			酸化海泡石		
	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu
$Q_s/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	76.98 (32.06)	18.60 (11.48)	23.86 (22.10)	54.59 (35.28)	20.81 (13.62)	25.43 (24.36)
K	0.69	0.17	2.40	2.39	0.18	3.42
R^2	0.931 5	0.947 2	0.971 9	0.947 5	0.928 0	0.969 5

注:表中参数 Q_s 为饱和吸附量, K 是吸附常数, R^2 为相关系数;括弧内数据为实际饱和吸附量。

附性质的变化,即由交换性吸附转变为专性吸附。而 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等的离子半径和有效水合离子半径相对较大,其中 Pb^{2+} 的离子半径和有效水合离子半径均比 Cu^{2+} 的大,它们与海泡石的层间阳离子发生交换反应相对要困难一些。因此,海泡石对 Cu^{2+} 的吸附选择性比较好,而对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子的选择性相对较差。

3 结论

(1)海泡石经酸处理后,矿物组分中 CaCO_3 被分解,海泡石的纯度增加,在 X 射线衍射和红外光谱图中均表现明显,酸化处理海泡石内孔道达到扩展,比表面积增大。

(2)酸化海泡石零电荷点所对应的 pH_{ZPC} 由原矿的 9.4 ± 0.1 下降为 7.2 ± 0.1 。表明酸化处理增加了海泡石表面的酸度,表面活性位增加,有利于对重金属的吸附作用。

(3)吸附实验表明,海泡石和酸处理海泡石对重金属离子的吸附能力,以物质的量计算,其大小顺序为: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 。对重金属 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附机制主要为同晶置换和表面络合作用;对重金属 Pb^{2+} 的吸附机制除离子交换、表面络合吸附外,在吸附溶液呈弱碱性时,还伴随表面沉淀发生。其中, Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附等温线符合 Langmuir 方程,但 Pb^{2+} 的吸附等温线偏离 Langmuir 方程的拟合结果。

参考文献:

- [1] Xavier Querol, Andre's Alastuey, Natalia Moreno. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 171-180.
- [2] Bolan N S, Adriano D C, Main A P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils II. Effect of lime compost[J]. *Plant and Soil*, 2003, 251(2): 187-198.

- [3] Astrup T, Stipp S L S, Christensen T H. Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zero-valent iron[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(19):4163-4168.
- [4] Bolan N S, Adriano D C, Duraisamy P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition[J]. *Plant and Soil*, 2003, 256(1):231-241.
- [5] Ming Chen, Lena Q Ma, Satya P Singh, et al. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8(1):93-102.
- [6] Yinhu Xu, Dongye Zhao. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles[J]. *Water Research*, 2007, 41(10):2101-2108.
- [7] 杨秀红, 胡振琪, 高爱林, 等. 钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境化学, 2004, 23(5):506-509.
- YANG Xiu-hong, HU Zhen-qi, GAO Ai-lin, et al. Study on adsorption of Cd^{2+} with Na-modified bentonite[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(5):506-509.
- [8] Chun-Yang Yin, Hilmi Bin Mahmud, Md Ghazaly Shaaban. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3):1758-1764.
- [9] 李国胜, 梁金生, 丁燕, 等. 海泡石矿物材料的显微结构对其吸湿性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5):604-608.
- LI Guo-sheng, LIANG Jin-sheng, DING Yan, et al. Influence of microstructure of sepiolite on its water vapor adsorption properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(5):604-608.
- [10] Slavica L, Ivona J, Dusan J. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites[J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 37(1):47-57.
- [11] 罗道成, 易平贵, 陈安国, 等. 改性海泡石对废水中 Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} 吸附性能的研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(2):89-91.
- LUO Dao-cheng, YI Ping-gui, CHEN An-guo. Adsorption of modified unchanged meerscham of Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} in wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2003, 29(2):89-91.
- [12] 廖润华, 夏光华, 成岳, 等. 改性海泡石的制备及其吸附性能试验研究[J]. 中国陶瓷工业, 2006, 13(4):17-21.
- LIAO Run-hua, XIA Guang-hua, CHENG Yue, et al. Fabrication of modified sepiolite and experimental study of its adsorption [J]. *China Ceramic Industry*, 2006, 13(4):17-21.
- [13] 杨翠英, 刘晓明, 马晓隆. 海泡石的酸改性对其吸附性能的影响[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2005, 24(3):97-100.
- YANG Cui-ying, LIU Xiao-ming, MA Xiao-long. The Influence of function-changing-in-acid of meerscham on its absorption function [J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2005, 24(3):97-100.