

钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 的吸附研究^{*}

杨秀红^{1,2} 胡振琪^{1**} 高爱林¹ 朱永官³

(1 中国矿业大学(北京校区)土地复垦与生态重建研究所, 北京, 100083;

2 黑龙江科技学院, 哈尔滨, 150027; 3 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100084)

摘 要 通过等温吸附试验, 研究了钙基膨润土及钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 的吸附, 并与土壤对 Cd^{2+} 的吸附进行了对比. 试验表明, 钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 有很好的吸附作用, 可用于重金属污染土壤的治理. pH 值是影响吸附效果的一个重要因素.

关键词 膨润土, 镉, 吸附, 土壤.

利用工业矿物钝化土壤中的重金属是一种有效的原位修复技术^[1], 一些工业矿物如膨润土具有较大的内、外表面和较强的吸附能力, 可以与土壤中的重金属发生离子交换作用, 固定土壤中的重金属, 防止重金属在土壤中迁移. 但我国的膨润土以钙基膨润土为主, 吸附性能差, 而改性后的膨润土则具有更强的吸附能力和离子交换能力^[2-4].

本文研究了钙基膨润土及钠化改性膨润土对重金属 Cd 的吸附, 并与土壤的吸附能力进行了对比. 为利用钠化改性膨润土原位修复重金属 Cd 污染土壤提供了理论基础.

1 实验部分

1.1 实验材料

钙基膨润土产地为河北省宣化地区, 钠基膨润土是将钙基膨润土经钠化改性加工而成. 土壤样品取自北京市海淀区后八家村大田土, 取样深度为 0—20cm, 土壤类型为砂壤土. 两种膨润土及土壤的 pH 值(水:土=5:1)为:土壤 8.6; 钠基膨润土 10.2; 钙基膨润土 8.9.

1.2 实验方法

称取钙基膨润土、钠化改性膨润土和土壤各 1.000g 分别置于 60ml 带盖塑料瓶中, 加入 20ml 已调节好 pH 值的分析纯 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 配成的含 Cd^{2+} 溶液, 使水土比为 20:1. 在 25℃ 下于水浴恒温振荡器中振荡 24h, 然后静置 24h. 将上清液倒入 20ml 塑料离心管中, 在 $4000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 30min, 过滤上清液, 测定吸附平衡液的 pH 值, 用原子吸收分光光度计(AAS)测定稀释液的 Cd^{2+} 浓度, 计算吸附量. 每一个处理重复三次.

2 结果与讨论

2.1 钠化改性膨润土的显微结构特征

用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜观察改性前后膨润土的显微结构变化特征 (见图 1)。从图 1 可见, 改性后膨润土的结晶度明显变差, 孔洞增大, 掏空程度加深。说明膨润土有效孔洞逐渐增多, 从而可以镶嵌并滞留外来粒径相适宜的物质 (如污染物等) 或进行离子交换^[5]。

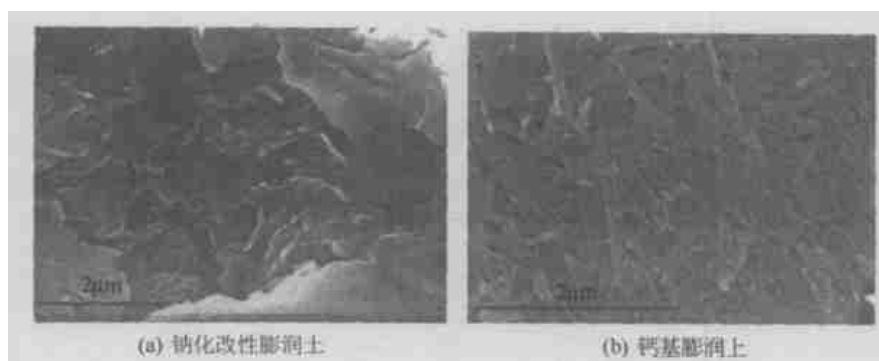


图 1 不同膨润土的 SEM 图

Fig 1 SEM micrographs of different bentonite

2.2 钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线

等温吸附试验 Cd^{2+} 溶液的起始 pH 值为 6.0, Cd^{2+} 浓度为 $50\text{--}600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的系列溶液。以平衡液浓度 (C) 和平衡吸附量 (Q) 作吸附等温线图 (见图 2)。由图 2 可见, 钠化改性膨润土的吸附量明显大于钙基膨润土和土壤的吸附量。这是因为, 膨润土吸附容量大小的重要因素之一是膨润土颗粒在溶液中的分散程度, 钙基膨润土很难溶于水, 而钠基膨润土易溶解于水, 且分散程度高, 增加了与 Cd^{2+} 的碰撞机会, 因而使得其吸附率有很大提高^[6]。另一方面, 钙基膨润土经钠化改性后离子交换量增大, 因此, 对 Cd^{2+} 的吸附量增大。对图 2 的实验数据采用 Langmuir 等温式直线式处理, 公式为: $C/Q = 1/K \cdot B + C/B$, 式中: Q 是平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C 是平衡液浓度 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), B 是饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K 是吸附常数。处理后土壤和膨润土的吸附曲线符合 Langmuir 方程, 土壤的饱和吸附量为 3.12, 钙基膨润土的饱和吸附量为 2.96, 钠基膨润土的饱和吸附量为 8.45, 钠基膨润土的饱和吸附量是钙基膨润土的 2.85 倍, 是土壤的 2.70 倍。由于钠化改性膨润土对镉的强吸附性能, 因此, 利用它钝化污染土壤中的镉是很有效的, 尤其是重污染地区, 与客土稀释法相比, 使用钠基膨润土治理镉污染土壤具有明显的优越性。

2.3 起始 pH 值对吸附量的影响

Cd^{2+} 浓度为 $400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 值分别为 4, 5, 6, 7, 8, 9 的系列液, 其吸附结果见图 3。由图 3 可见, 随着 pH 值的增大, 土壤及膨润土对 Cd^{2+} 的吸附量增大, 但在 pH 值

等于 7 处降低, 当 pH 值 > 8 时, 吸附量和吸附率又增大。

Pienemann 等曾讨论了 pH 值对膨润土吸附重金属离子的影响, 认为在酸性条件下, H^+ 浓度升高, H^+ 将占据膨润土吸附位, 这不利于对 Cd^{2+} 的吸附作用^[5], 因此, H^+ 浓度愈高吸附的 Cd^{2+} 愈低, 这与本试验结果相吻合。在 pH 值为中性或弱碱性条件下, 可能是由于被吸附的离子将由简单离子变为复合离子而发生沉淀作用, 或是低配位数向高配位数转变, 而不利吸附反应发生^[7]。而在较高的 pH 值范围 ($pH > 8$), 膨润土与 Cd^{2+} 产生共沉淀吸附, 吸附量增大。由此可见, pH 值是影响吸附作用的主要因素, 吸附量总体上随 pH 值的增大而增加。

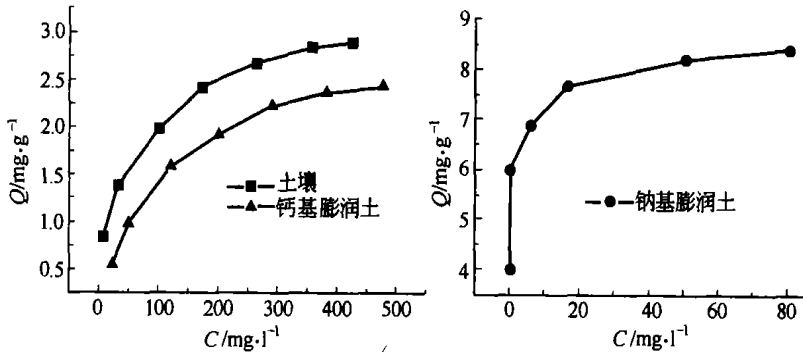


图 2 土壤及膨润土对 Cd^{2+} 的吸附等温线
Fig. 2 Cd^{2+} adsorption isotherm for soil and different bentonite

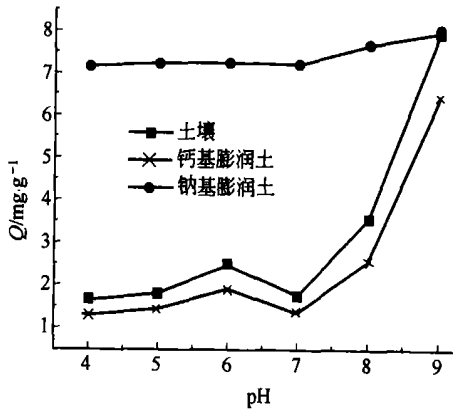


图 3 不同起始 pH 值下土壤及膨润土对 Cd^{2+} 的吸附量

Fig. 3 The quantity of adsorption of Cd^{2+} for soil and bentonites in different initial pH

3 结论

- (1) 随着 Cd^{2+} 浓度的增加, 膨润土和土壤对 Cd^{2+} 的吸附量增大, 钠基膨润土对 Cd^{2+} 的吸附量大于土壤及钙基膨润土。
- (2) 土壤和膨润土对 Cd^{2+} 的吸附主要是离子交换吸附, 吸附等温线符合 Langmuir 方程。

(3) pH 值是影响土壤及膨润土吸附 Cd^{2+} 的一个主要因素, 随着 pH 值增高, 吸附量增大。

参 考 文 献

- [1] 杨秀红, 胡振琪, 张迎春. 利用工业矿物治理重金属污染土壤的探讨. 金属矿山, 2003, (3) : 52—55
- [2] 夏畅斌, 何湘柱. 膨润土对 Zn(II) 和 Cd(II) 离子的吸附作用研究. 矿产综合利用, 2000, (4) : 38—41
- [3] 杨立红, 姜桂兰, 季桂娟. 膨润土的改性及在有机废水处理中的应用. 世界地质, 2001, 20 (1) : 90—94
- [4] 刘阳, 汪永清, 陈虎等. 膨润土的改性及其应用. 中国陶瓷工业, 2001, 8 (2) : 39—42
- [5] 温淑瑶, 杨德涌, 陈捷. 膨润土及其酸化土、碱处理酸化土的 X 射线衍射特征及扫描电镜下的表面特征分析. 矿物学报, 2001, 21 (3) : 453—456
- [6] 孙胜龙, 赵晓明. 钠、铝改造型膨润土对溶液中 Cr(VI) 吸附及其机理研究. 水处理技术, 1999, 25 (5) : 344—349
- [7] 孙胜龙, 龙振永, 蔡保丰. 非金属矿物修复环境机理研究现状. 地球科学进展, 1999, 14 (5) : 475—481

STUDY ON ADSORPTION OF Cd^{2+} WITH Na^+ MODIFIED BENTONITE

YANG Xiu-hong^{1,2} *HU Zhen-qi*¹ *GAO Ai-lin*¹ *ZHU Yong-guan*³

(1 Institute of Land Reclamation and Ecological Restoration, China University of Mining and Technology (Beijing Campus), Beijing, 100083; 2 Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin, 150027;

3 Research Centre for Eco environmental Sciences, Chinese Academy Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

The adsorption of cadmium ions in Ca bentonite and Na⁺ modified bentonite was studied by isothermal adsorption method. Those results were compared with the adsorption of cadmium ions in soil, and shown that Na⁺ modified bentonite has a high affinity for cadmium ions, it can be used to remedy heavy metal contaminated soils. pH value is an important factor to for affecting adsorption.

Keywords: Na⁺-modified bentonite, heavy metal, adsorption, contaminated soils