

上天梯沸石对重金属离子的吸附性能及其对污染土壤的修复

杨明慧¹, 刘意¹, 卢荣洪², 周凤^{1*}

1. 中国地质大学 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;
2. 丽江硅材料有限公司, 云南 丽江 674100

中图分类号: TD91; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0079-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.009

摘要 重金属造成水、土壤污染具有持久性和不可逆性等特点, 因此重金属污染的防治备受人们关注, 土壤和水中重金属元素的吸附和固定是常用的修复手段。本试验以上天梯不同矿区7种沸石为试验原料, 探究了其在水溶液中吸附重金属离子(Pb、Cd、Zn)的能力。同时, 选取了在水溶液中吸附效果最佳的沸石进行热活化处理, 分析其在水溶液和土壤中吸附和固定重金属元素Pb离子的能力。结果表明, 沸石原矿样XHF-01对Pb的吸附量为25.39 mg/g, 对Cd和Zn吸附效果最佳的分别是AF-01、AF-02, 吸附量分别为20.97 mg/g、21.42 mg/g。在300 °C灼烧改性下的XHF-01沸石对水溶液中的Pb的吸附能力达到峰值。得出300 °C热活化沸石XHF-01修复Pb污染土壤的能力最好, 可使土壤中可迁移Pb量降低69.2%左右。该研究为降低土壤及水溶液中Pb含量提供了一种性能优良的吸附与固定剂。

关键词 沸石; 土壤修复; 热活化; 重金属

上天梯沸石矿区为珍珠岩共生矿产, 该区沸石矿有两种类型: 一种为熔岩型沸石矿, 赋存于陈棚组杨家湾火山熔岩内, 熔岩型沸石为珍珠岩脱玻化蚀变产物, 主要矿物成分为斜发沸石; 另一种为凝灰型沸石矿, 产于陈棚组上天梯段中上部, 主要矿物成分亦为斜发沸石。主要开发利用的只有斜发沸石、丝光沸石, 应用于石油、化学工业、日用轻工、建筑行业、农业土壤修复、畜禽饲养、处理废水等行业^[1]。重金属在水溶液和土壤中的污染愈演愈烈。由于沸石的晶体结构, 发生阳离子置换后的基本结构不会改变^[2], 因此常常用来固定和吸附土壤中的重金属离子。

天然沸石因为内部通道大小不均匀, 经过改性后可以增强吸附性和离子交换性, 更好地运用于废水治理。沸石在废水治理中的各项研究结果表明了其独特的吸附性能^[3-9]。在治理土壤重金属污染的过程中, 沸石常用作土壤改良剂。不仅能够吸附重金属, 还能促进植物对于营养元素的吸收^[10]。Mahabadia等^[11]研究表明, 天然沸石对多种土壤中的Cd有着稳定吸附的能力。李栋^[12]研究发现, 在Cd污染土壤中施加沸石可以促进知母和益母草的生长, 还能降低以上两种植

物体内和土壤的Cd含量。刘伯元等^[13]研究表明, 将沸石加入化肥中配制成复合化肥, 施用时可以降低土壤营养元素流失达20%以上。魏延超^[14]研究表明, 人造4A沸石修复Pb、Ni、Sn土壤能力比天然沸石要强, 尤其是对Sn的固定效果更佳, 4A沸石修复污染土壤的28 d时, 与同期用天然沸石修复的Sn污染土壤, 浸出浓度降低了72.93%。因此对沸石进行活化处理后的吸附性能进行研究, 既有利于沸石的综合利用, 也可以降低重金属在水溶液和土壤中的含量^[15]。

本试验以上天梯矿区沸石为原料, 研究其对水溶液中重金属(Pb、Cd、Zn)的吸附作用, 对比上天梯不同矿区沸石对重金属的吸附量, 选取吸附性能优良的沸石, 进行活化处理后作为土壤修复材料, 探究其固定土壤中Pb的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验矿样

试验样品来自信阳上天梯不同矿区的7种沸石: AF-01、AF-02、AF-03、THF-01、THF-02、THF-03、

收稿日期: 2021-09-19

基金项目: 湖北省自然科学基金(2020CFB356)

作者简介: 杨明慧(1999-), 男, 硕士研究生, 从事固体废弃物的综合利用方面的研究。

通信作者: 周凤, 副教授, 博士, E-mail: fengzhou@cug.edu.cn。

表 1 上天梯沸石物相分析结果 /%
Table 1 The zeolite phase analysis results of Shangtianti zeolite

| 样品编号 | 蒙脱石 | 伊利石 | 斜发沸石 | 方石英 | 石英 | 长石 |
|--------|-------|------|-------|------|------|-------|
| AF-01 | 15.26 | | 75.31 | 3.43 | 1.35 | 4.67 |
| AF-02 | 8.52 | 4.70 | 32.55 | 1.99 | 2.54 | 49.70 |
| AF-03 | 24.96 | | 68.93 | 4.10 | | 2.02 |
| THF-01 | | 6.81 | 48.00 | | 3.23 | 5.06 |
| THF-02 | 19.05 | 3.31 | 43.66 | 1.75 | 2.18 | 2.07 |
| THF-03 | 30.60 | 5.23 | 32.42 | 2.09 | 2.20 | 2.29 |
| XHF-01 | 48.57 | 1.55 | 43.91 | 1.99 | 0.71 | 3.26 |

XHF-01。通过对这些矿样进行 X 射线衍射分析可知,AF 区沸石的主要成分为斜发沸石,其中蒙脱石含量为 8%~25%,其他伴生矿物有伊利石、方石英、石英、长石等。THF 区沸石的主要成分为斜发沸石,含蒙

脱石 19%~30%,伊利石含量一般小于 7%,其他矿物有高岭石、方石英、石英、长石等。XHF 区沸石的斜发沸石含量为 43.91%,蒙脱石含量为 48.57%,其他矿物有方石英、石英、长石等。上天梯沸石的物相分析结果详见表 1。

研究矿区沸石(表 2)的主要成分均为 SiO₂ 与 Al₂O₃,SiO₂ + Al₂O₃ 约为 77%~82%,其中另含较多的 K₂O、Na₂O 以及 MgO 等,MgO 及 CaO 含量分别为 0.95%~1.04%及 1.66%~2.09%,Na₂O 及 K₂O 含量分别为 1.20%~1.50%及 2.59%~3.32%,碱金属氧化物总量约为 6%~8%,原矿的 TFe 含量约为 1%~2%,但是 AF-02 的 TFe 含量为 5.1%,主量元素化学成分可知沸石矿 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比在 8.8 左右。其化学成分详细结果如表 2 所示。

表 2 上天梯沸石原矿化学多元素分析结果 /%
Table 2 Multi-elements analysis results of Shangtianti zeolite

| 样品编号 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TFe | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | LOI | 合计 |
|--------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| AF-01 | 68.67 | 13.04 | 1.35 | 0.98 | 1.85 | 1.50 | 2.59 | 0.02 | 0.24 | 0.04 | 9.60 | 99.88 |
| AF-02 | 65.84 | 12.17 | 5.10 | 1.00 | 1.66 | 1.23 | 3.32 | 0.04 | 0.25 | 0.05 | 9.21 | 99.87 |
| AF-03 | 67.66 | 13.42 | 1.25 | 1.00 | 1.94 | 1.50 | 2.69 | 0.02 | 0.26 | 0.04 | 10.09 | 99.87 |
| THF-01 | 68.88 | 12.40 | 1.07 | 0.95 | 1.97 | 1.44 | 2.73 | 0.02 | 0.24 | 0.04 | 10.13 | 99.87 |
| THF-02 | 68.41 | 12.67 | 1.13 | 0.97 | 2.02 | 1.36 | 2.68 | 0.02 | 0.24 | 0.04 | 10.32 | 99.86 |
| THF-03 | 68.20 | 12.53 | 1.28 | 0.97 | 2.07 | 1.25 | 2.61 | 0.36 | 0.26 | 0.04 | 10.29 | 99.86 |
| XHF-01 | 67.55 | 13.17 | 1.16 | 1.04 | 2.09 | 1.20 | 2.75 | 0.03 | 0.26 | 0.04 | 10.60 | 99.89 |

通过对上天梯沸石样进行表征测试,得出如图 1 所示的 SEM 图。

从图 1 可以看出,AF 沸石矿的表面较平整,孔道被某些物质填充,且放大后的表面形貌可以看出,沸石表面颗粒大小不一,相对比较杂乱不规整;THF 沸石矿表面粗糙,表面上存在许多颗粒状物质,表面较均匀且分布整齐;XHF 沸石矿表面形貌较致密,矿区斜发沸石呈板状,叶片状。

1.2 试验原料与试剂

本试验所用到的主要原料和试剂列于表 3。

表 3 试验所用原料和试剂

Table 3 Raw materials and reagents used in the tests

| 试剂名称 | 规格 | 生产厂家 |
|---|------------------|--------------|
| 7 种不同矿区沸石 | | 信阳上天梯矿区 |
| HNO ₃ | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| Pb(NO ₃) ₂ | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 去离子水 | H ₂ O | 试验室自制 |

1.3 试验设备

本试验所用到的主要仪器和设备列于表 4。

表 4 试验所用仪器和设备

Table 4 Instruments and equipment used in the test

| 仪器名称 | 型号 | 生产厂家 |
|-------------|--------------|------------------|
| 电感耦合等离子光谱仪 | Agilent 7900 | 安捷伦 |
| 恒温水浴振荡器 | SHA-CA | 常州普天仪器制造有限公司 |
| 离心机 | TG16-WS | 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司 |
| 电子天平 | BSA124S | 奥多利斯科学仪器(北京)有限公司 |
| 恒温水浴振荡器 | SHA-CA | 常州普天仪器制造有限公司 |
| 离心机 | TG16-WS | 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司 |
| 标准恒温恒湿养护箱 | YH-60B | 北京中建路业仪器设备有限公司 |
| 马弗炉 | XRY-10 | 武汉电炉实验电炉厂 |
| X 射线衍射(XRD) | AXS D8-Focus | 德国 Broker 公司 |

2 试验方法

2.1 原材料预处理

烘干并研磨上天梯七个不同矿区的沸石,过 0.150 mm 筛备用;配置 1 000 mg/L 的 Cd²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 溶液:

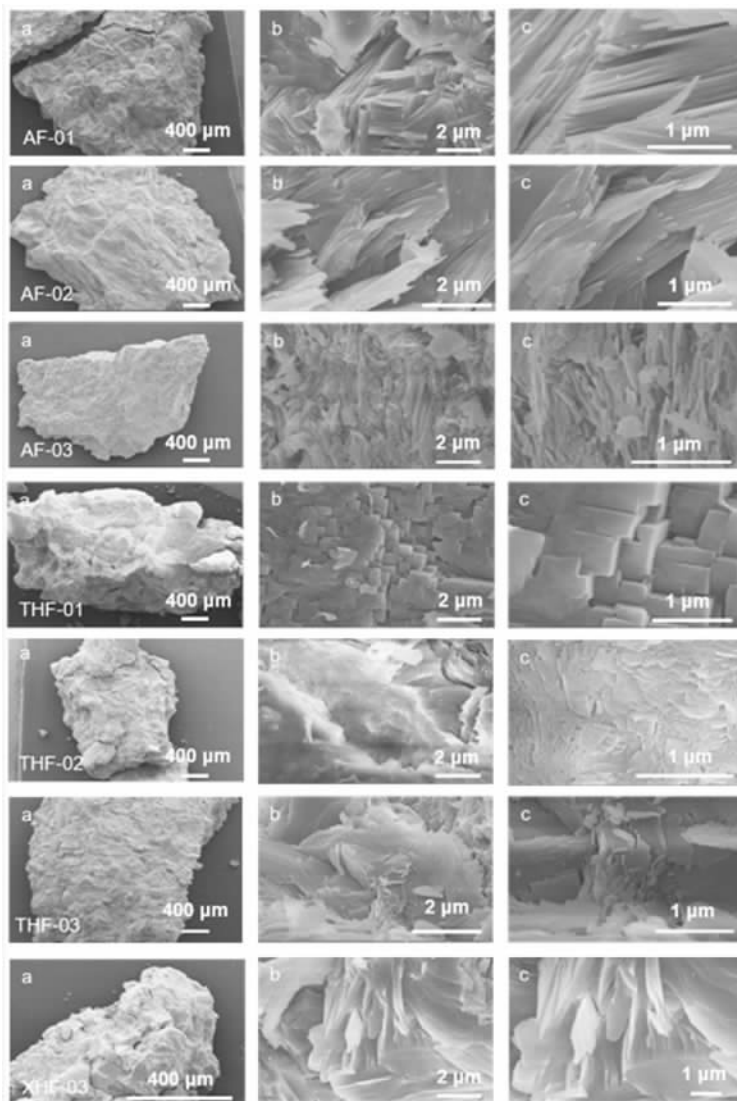


图1 不同矿区沸石矿 SEM 图像(图 a、b、c 分别为不同放大倍数时的电镜图)

Fig. 1 SEM images of zeolite ore in different mining areas (SEM images of different magnifications in Figures a, b, and c, respectively)

将已知量的四水合硝酸镉 $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ 溶解在去离子水中配置了 1 000 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液。将配制的 1 000 mg/L Cd^{2+} 溶液稀释用于吸附试验,稀释后的 Cd^{2+} 溶液的浓度范围为 2.5 ~ 250 mg/L。 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液用已知量的硝酸铅 $[Pb(NO_3)_2]$ 和六水合硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 按相同方法配制。

2.2 不同沸石对水溶液中 Cd、Pb、Zn 的吸附性能

向 7 支 50 mL 离心管中分别加入 0.2 g AF-01 沸石,其中 7 支离心管中装有不同质量浓度的 25 mL Cd^{2+} (Pb^{2+}) 溶液,浓度分别为 2.5、10、25、50、150、200、250 mg/L,pH 控制在 5 以下,防止碱性沉淀产生。其他沸石样品同样方式处理,并将离心管放入恒温水浴振荡器(25 °C),160 r/min 条件下震荡 24 h。等待达到吸附平衡后,将悬浮液置于 6 000 r/min 离心机中离心 10 min。收集上清液后用 0.22 mm 过滤器过滤之后,采用电感耦合等离子光谱仪(ICP)测量 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}

质量浓度。其中沸石样品(AF-0、AF-03、THF-01、THF-02、XHF-01)按上述步骤测量 Zn^{2+} 的质量浓度。

根据方程式(1)计算平衡吸附容量(q_e)。

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_E)}{m} \quad (1)$$

其中, q_e (mg/g)是在平衡质量浓度为 C_0 时的吸附容量; V (L)是吸附质溶液体积; C_0 (mg/L)是溶液中吸附质的初始质量浓度; C_E (mg/L)是沸石达到吸附平衡后吸附质的剩余质量浓度; m (g)是沸石样品的质量。

为了研究沸石对 Pb、Cd、Zn 的吸附性能,采用了 Langmuir 和 Freundlich 的方法来拟合了吸附等温曲线,这是两种常用的吸附等温曲线。Langmuir 方程用方程式(2)表示,表示了吸附质在吸附剂表面是被单层吸附的;Freundlich 方程用方程式(3)表示,表明了吸附质在吸附剂表面是被多层吸附的。与 Langmuir 公式相比, Freundlich 公式没有饱和吸附值,所适用的吸附剂

表面覆盖率相对来说大一点。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_E}{1 + K_L C_E} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_E^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, q_e (mg/g) 是平衡吸附量; C_E (mg/L) 为吸附平衡时吸附质在溶液中的浓度; q_m (mg/g) 是吸附剂对吸附质的最大吸附量; K_L (L/mg) 是 Langmuir 方程的吸附常数; K_F (mg/g) 和 n 分别是 Freundlich 方程式的常数。

2.3 热活化沸石对 Pb 的吸附试验

根据对不同沸石在水溶液中分别对 Cd、Pb、Zn 的吸附性能研究,选取对 Pb 具有最佳吸附效果的原矿沸石样品进行进一步活化处理,通过高温灼烧改性的手段,探究温度改性对沸石吸附 Pb 能力的影响。选取四份适量吸附性能最佳的沸石原矿,放入坩埚中。采用高温煅烧分别对沸石进行改性。四份沸石的煅烧温度分别为 150 °C、300 °C、450 °C 和 600 °C,升温程序为 2 °C/min,煅烧 2 h。

不同温度煅烧样品 4 个(S-150、S-300、S-450、S-600),加上未煅烧样品(S-0)共 5 个样品,进行改性沸石对水溶液中 Pb 的吸附性能试验,试验步骤同不同沸石对水溶液中 Cd、Pb、Zn 的吸附性能试验一样。

2.4 热活化沸石对 Pb 污染土壤的修复试验

本试验采用高岭土作为模拟土壤,制备了 20 mg/kg 的污染土壤,再用上述不同温度活化沸石对土壤进行重金属的固定。将 500 g 高岭土与 100 mL 的 100 mg/L Pb^{2+} 溶液混匀,放入恒温震荡锅中恒温震荡均化 30 min,保证 Pb^{2+} 溶液被高岭土吸附。将该土壤放入相对湿度为 85%、温度为 25 °C 的培养箱中培养 7 d。将培养的模拟高岭土烘干研磨,分别取 50 g 于 5 个烧杯中,将模拟污染土分别与五种不同的土壤修复剂按 $m(\text{污染土}) : m[\text{土壤修复剂(不同煅烧温度的沸石原矿)}] : m(\text{水}) = 100 : 7 : 20$ 混匀,恒温振动均化 30 min。将装有均化土壤的烧杯放入培养箱中培养 7 d,期间每天取出土壤并进行搅拌混匀操作,让土壤修复剂与污染土壤充分作用。

采用 2 mol/L 的稀盐酸提取修复土壤中可迁移的 Pb^{2+} 并测量其浓度,采用浓盐酸配置 2 mol/L 的稀盐酸。取 2 g 修复土壤与 20 mL 稀盐酸与离心管中混合,修复土壤与稀盐酸按质量比 1 : 10 比混合。将离心管置于水浴震荡锅中,25 °C 下以 120 r/min 震荡 10 h,待静置后取上清液,通过 0.22 mm 过滤器过滤上清液。通过 ICP 测量上清液中 Pb^{2+} 质量浓度。

土壤铅离子可迁移量按式(4)计算。

$$q_{ex} = \frac{c_{ex} \times V_{ac}}{m_{ck}} \quad (4)$$

式中 q_{ex} 为可迁移量(mg/kg), c_{ex} 为稀盐酸萃取的

金属浓度(mg/L), V_{ac} 为稀盐酸的加入量(L), m_{ck} 为被铅污染的高岭土样品质量。

3 结果与讨论

3.1 沸石对 Cd 的吸附试验结果

根据 7 种沸石对于 Cd 的吸附情况进行了 Langmuir 和 Freundlich 等温模型数据拟合,详细数据见表 5。

表 5 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合沸石吸附 Cd 的吸附方程理论参数

Table 5 Theoretical parameters of adsorption equation for Cd adsorption by zeolite fitted by Langmuir and Freundlich isothermal models

| 沸石 | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------|-----------------------------------|---|-------|------------|------|-------|
| | q_m /(mg · g ⁻¹) | $K_L \times 10^2$ /(L · mg ⁻¹) | R^2 | K_F | 1/n | R^2 |
| AF-01 | 20.97 | 3.33 | 0.93 | 1.97 | 1.57 | 0.95 |
| AF-02 | 14.37 | 4.61 | 0.96 | 2.49 | 1.63 | 0.98 |
| AF-03 | 15.23 | 5.74 | 0.97 | 2.57 | 2.14 | 0.95 |
| THF-01 | 16.81 | 2.83 | 0.97 | 2.07 | 1.19 | 0.98 |
| THF-02 | 12.94 | 4.05 | 0.97 | 2.55 | 1.39 | 0.92 |
| THF-03 | 13.75 | 6.16 | 0.96 | 2.73 | 2.05 | 0.95 |
| XHF-01 | 12.54 | 6.40 | 0.96 | 2.81 | 1.88 | 0.96 |

选取对 Cd 吸附量最大和最差沸石的 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型,拟合后的吸附数据如图 2 所示。

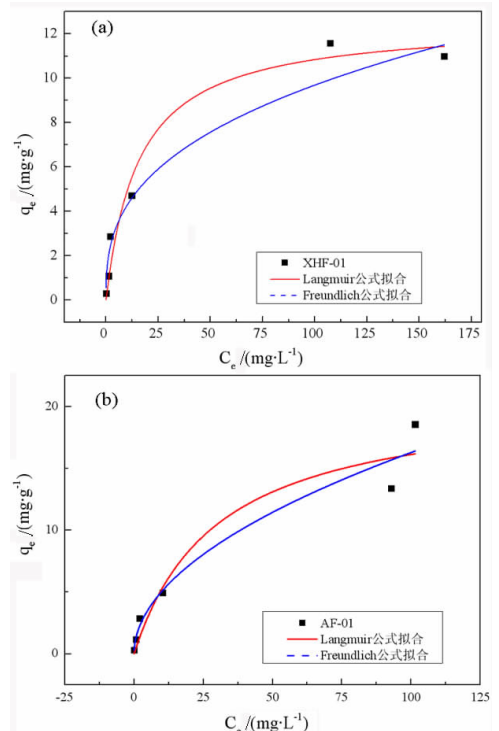


图 2 沸石吸附 Cd 的吸附等温非线性拟合

Fig. 2 Isothermal nonlinear fitting of Cd adsorption by zeolite

Cd 在沸石上的吸附可以用 Langmuir 模型来描述,说明 Cd 在沸石表面的吸附可以假定为单分子层间吸附。同时,根据 Langmuir 公式模拟计算,上天梯不同矿区产的沸石当中,AF-01 样品对 Cd 的吸附量(q_{max})最佳,达到了 20.97 mg/g,而 XHF-01 样品对 Cd 的吸附量最低,仅为 12.54 mg/g。此外,采用 Freundlich 模型进行拟合的相关系数 R^2 较低,并不能很恰当地解释该吸附过程。

3.2 沸石对 Pb 的吸附

根据 7 种沸石对于 Pb 的吸附情况进行了 Langmuir 和 Freundlich 等温模型数据拟合,详细数据见表 6。

表 6 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合沸石吸附 Pb 的吸附方程理论参数

Table 6 Theoretical parameters of adsorption equation for Pb adsorption by zeolite fitted by Langmuir and Freundlich isothermal models

| 沸石 | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------|------------|-------|-------|
| | q_m $/(mg \cdot g^{-1})$ | K_L $/(L \cdot mg^{-1})$ | R^2 | K_F | $1/n$ | R^2 |
| AF-01 | 21.51 | 8.13 | 0.95 | 10.31 | 14.42 | 0.85 |
| AF-02 | 20.38 | 0.38 | 0.94 | 4.41 | 7.02 | 0.92 |
| AF-03 | 21.25 | 2.31 | 0.90 | 8.45 | 12.87 | 0.83 |
| THF-01 | 17.67 | 0.44 | 0.95 | 4.38 | 6.19 | 0.94 |
| THF-02 | 20.04 | 0.14 | 0.94 | 2.43 | 3.02 | 0.94 |
| THF-03 | 22.37 | 0.15 | 0.95 | 3.12 | 5.50 | 0.96 |
| XHF-01 | 25.39 | 0.10 | 0.88 | 3.54 | 6.92 | 0.96 |

从表 6 可以看出,Pb 在沸石表面的吸附过程可以用 Langmuir 模型描述,说明 Pb 在沸石表面的吸附行为可以假定为单分子层的吸附。同时,采用模拟计算,不同矿区沸石中,最大 Pb 吸附量(q_{max})最高的为 XHF-01 样品,达到 25.39 mg/g,而对 Pb 吸附能力最差的为 THF-01 样品。

3.3 沸石对 Zn 的吸附

根据 7 种沸石对于 Zn 的吸附情况进行了 Langmuir 和 Freundlich 等温模型数据拟合,详细数据见表 7。

表 7 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合沸石吸附 Zn 的吸附方程理论参数

Table 7 Theoretical parameters of adsorption equation for Pb adsorption by zeolite fitted by Langmuir and Freundlich isothermal models

| 沸石 | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------|------------|-------|-------|
| | q_m $/(mg \cdot g^{-1})$ | K_L $/(L \cdot mg^{-1})$ | R^2 | K_F | $1/n$ | R^2 |
| AF-02 | 21.42 | 0.60 | 0.99 | 4.22 | 8.29 | 0.94 |
| AF-03 | 21.22 | 0.49 | 0.97 | 4.85 | 9.04 | 0.95 |
| THF-01 | 18.64 | 0.41 | 0.98 | 4.18 | 6.66 | 0.91 |
| THF-02 | 20.62 | 0.38 | 0.97 | 4.68 | 8.32 | 0.96 |
| XHF-01 | 20.88 | 0.65 | 0.98 | 4.23 | 8.09 | 0.95 |

选取了吸附效果最佳与最差的两种沸石的 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型,拟合后的吸附数据如图 3 所示,拟合所得到的理论参数如表 7 所示。

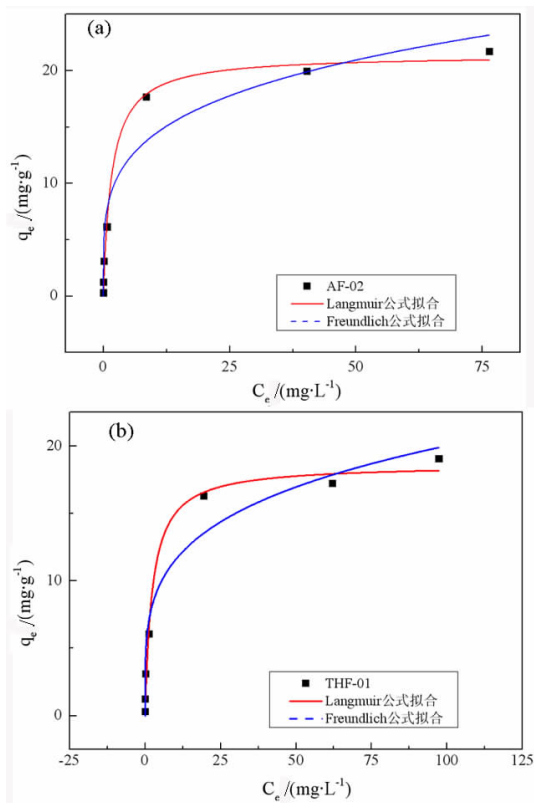


图 3 沸石吸附 Zn 的吸附等温非线性拟合
Fig. 3 Isothermal nonlinear fitting of Zn adsorption by zeolite

从图 3 和表 7 可以看出,Zn 在沸石表面的吸附过程可以用 Langmuir 模型描述,说明 Zn 在沸石表面的吸附行为可以假定为单分子层的吸附。同时,采用模拟计算,不同矿区沸石中,最大 Zn 吸附量(q_{max})高的为 AF-02 样品,达到 21.42 mg/g,而对 Pb 吸附能力比较差的为 THF-01 样品。

对以上数据分析表明,Langmuir 公式可以很好地解释沸石对三种重金属的吸附行为,说明沸石对这两种重金属的吸附属于单层吸附。沸石对这三种重金属的吸附能力有差异,对 Pb 的吸附效果相对而言比 Cd、Zn 吸附效果好,而对 Cd 的吸附能力最差,这可能与离子半径和离子水合能有关。沸石 XHF-01 对 Pb 的吸附能力最强,最大吸附量 q_{max} 达到了 25.39 mg/g;对水溶液中的 Cd^{2+} 吸附效果最好的是沸石 AF-01,最大吸附量 q_{max} 为 20.97 mg/g,沸石 AF-02 对 Zn 的吸附能力最强,最大吸附量为 21.42 mg/g。

因为沸石是一种具有硅酸盐骨架的晶体,硅氧四面体中的硅离子很容易被铝离子或别的金属阳离子替换,导致沸石带负电。虽然三种重金属离子核电荷数相同,但是它们并不属于同一周期,离子半径并不相同, Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的半径分别为 95 pm、119 pm、74

pm。Pb²⁺ 离子半径最大,与带负电的硅氧骨架接触范围最大,很容易被吸附。同时,Pb²⁺ 离子水合能为 226 kJ/mol,比 Cd²⁺ (285 kJ/mol)、Zn²⁺ (358 kJ/mol) 都小得多,可见,Pb²⁺ 与水的结合状态不稳定,所以 Pb²⁺ 更容易被沸石所固定。

本次试验得出,上天梯矿区沸石对水溶液中 Zn 的吸附能力比 Cd 的强,这与潘嘉芬^[14]、吕瑞阳^[17] 所得结果不同,猜测原因可能是因为试验所用天然沸石的 Na₂O 含量不同。二人所用样品中,Na₂O 的含量分别为 0.41% 和 0.72%,而本试验采用的 7 种天然沸石中,XHF-01 的 Na₂O 含量最低,为 1.20%。因为吸附质离子的半径越小,更容易与沸石骨架内的 Na⁺ 离子发生交换^[18]。因本次试验所用沸石的 Na₂O 含量高得多,所以对 Zn²⁺ 的吸附能力比 Cd²⁺ 强。这与赵启文^[19] 试验结果相符,未改性天然沸石对 Zn²⁺ 的吸附能力比对 Cd²⁺ 差,但经过 NaCl 改性后的沸石对 Zn²⁺ 的吸附性强于 Cd²⁺,说明吸附质离子半径越小越容易和沸石骨架上的 Na⁺ 置换。

3.4 热活化沸石对 Pb 的吸附

根据 5 种热活化后的沸石对于 Pb 的吸附情况进行了 Langmuir 和 Freundlich 等温模型数据拟合,详细数据见表 8。

表 8 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合改性沸石吸附 Pb 的吸附方程理论参数

Table 8 Temperature models such as Langmuir and Freundlich fit the theoretical parameters of the adsorption equation of modified zeolite adsorption Pb

| 沸石 | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-------|---------------------------------|---|-------|------------|------|-------|
| | q_m /(mg·g ⁻¹) | $K_L \times 10^2$ /(L·mg ⁻¹) | R^2 | K_F | 1/n | R^2 |
| S-0 | 24.60 | 20.73 | 0.99 | 3.92 | 1.93 | 0.91 |
| S-150 | 26.85 | 15.23 | 0.95 | 1.84 | 4.21 | 0.94 |
| S-300 | 44.04 | 3.70 | 0.95 | 1.72 | 3.18 | 0.98 |
| S-450 | 27.19 | 6.69 | 0.92 | 2.13 | 3.81 | 0.93 |
| S-600 | 26.89 | 7.71 | 0.97 | 2.13 | 3.99 | 0.96 |

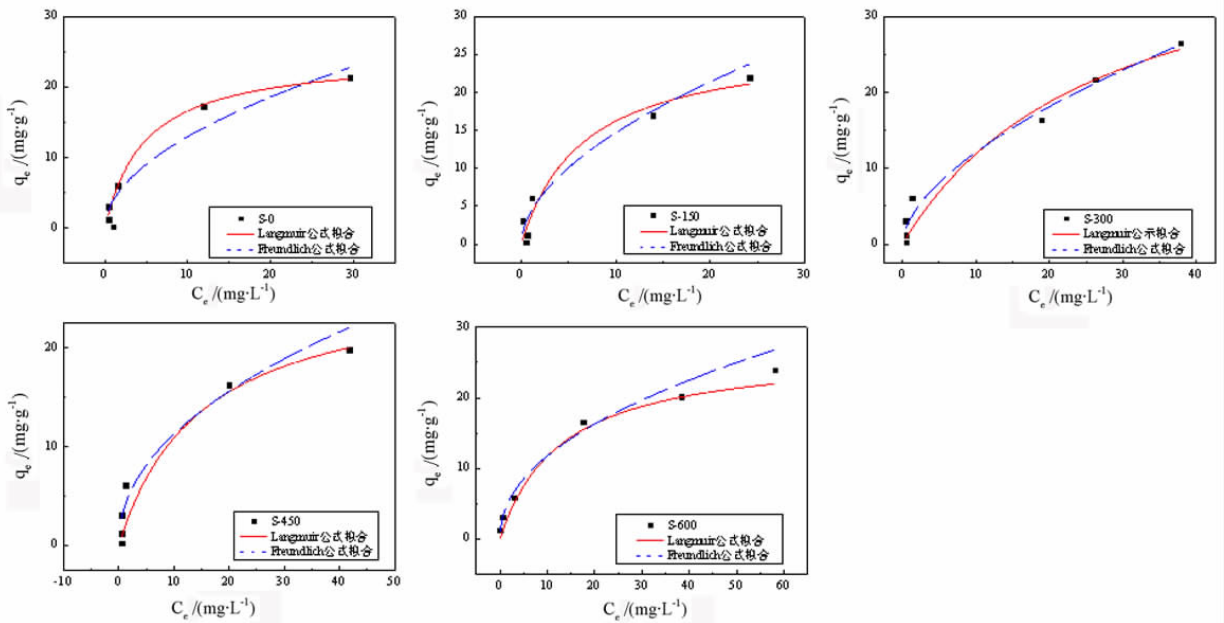


图 4 改性沸石吸附 Pb 的吸附等温非线性拟合

Fig. 4 Modified zeolite adsorption Pb adsorption iso-temperature nonlinear fit

5 种沸石样品的 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型拟合后的曲线如图 4 所示。

图 4 和表 8 数据分析结果表明,在一定范围内,随着灼烧温度的上升,XHF-01 沸石对水溶液中的 Pb 的吸附能力上升,在 300 °C 温度灼烧改性下吸附能力达到峰值后,提高热活化温度改性会降低沸石对 Pb 的吸附能力。

3.5 热活化沸石对 Pb 污染土壤修复

图 5 显示了未处理的土壤和不同沸石样品改良土

壤中的可迁移的铅浓度。未处理的土壤未处理土壤中含有最高的可迁移 Pb 浓度(15.8 mg/kg,在 20 mg/kg 的 Pb 水平下)。如图 5 所示,随着沸石热活化温度的升高,用稀盐酸可萃取的 Pb 含量分别为 11.87、7.3、4.9、6.0、6.3 mg/kg。结果表明 S-300 对铅污染土壤的修复效果优于其他样品,可以使土壤中可迁移 Pb 量减少 69.2%,因此,过高的活化温度对固化效果并没有明显的促进作用。S-300 在对铅污染土壤进行修复时,吸附容量最大,吸附能力最强。

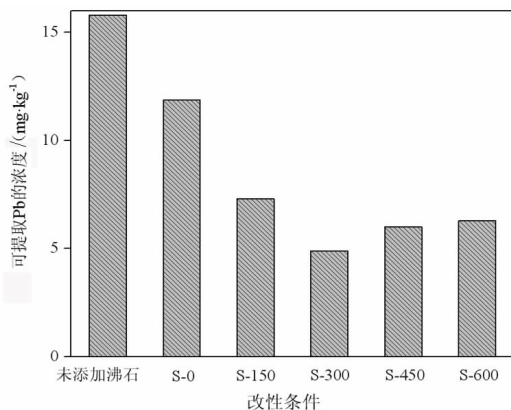


图 5 不同处理土壤中稀盐酸可提取 Pb 含量

Fig. 5 The Pb content can be extracted from dilute hydrochloric acid in different treated soils

从图 5 可知,热活化处理后沸石对 Pb 污染土壤均有更好的钝化效果,尤其是 S-300 样品,显著降低了土壤中可淋洗的 Pb 浓度。

污染土壤中加入沸石改变重金属的形态,在土壤掺入沸石减少水溶态和离子交换态的重金属的浓度,使重金属不会流失于地下水中,降低其在环境中的流动性和转移到植物以及食物链的风险,起到了良好土壤修复效果。对比图 6 土壤修复数据和图 5 重金属水溶液的吸附数据可进一步发现,对于吸附性能强的沸石矿,其对污染土壤具有更好的修复能力,可推断沸石土壤修复的作用机理和吸附机理相同主要为离子交换机理,金属污染物被固定在沸石骨架中,或者随着土壤 pH 增加而沉淀形成了金属碳酸盐或氧化物。热活化处理提高了沸石的吸附性能,从而更好地应用在土壤修复中。

X 射线粉末衍射仪(XRD)是测定晶体结构的重要手段,通过 XRD 测得的图谱与 PCDF 卡片进行对照,可以对物相进行定性,而对比衍射峰的强度可以定量。用 XRD 测定了热活化沸石 XHF-01 产品的晶相,如图 6。

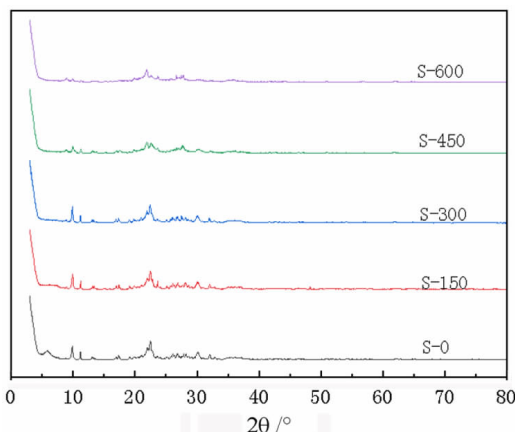


图 6 热活化沸石产物 XRD 图

Fig. 6 XRD diagram of the thermally activated zeolite product

不同活化温度的热活化沸石产物的 XRD 图谱如图 6 所示,对于未改性峰沸石 S-0,在 2θ 值为 9.9° 、 21.045° 、 30.15° 、 37.126° 分别对应沸石的衍射峰(220)、(442)、(660)和(666)。高温加热可以除掉沸石结构中原本存在的水和杂质,同时,沸石具有热稳定性,在适宜的温度范围内高温改性并不会影响其本身结构。S-300 的样品峰值强度没有发生明显的变化,说明活化温度低于 300°C 时,沸石的矿物结构基本保持不变。但随着活化程度的逐渐升高,沸石的主反射强度逐渐减弱,表明沸石的结晶度在降低,沸石结构在逐渐崩塌。S-600 除了沸石特征峰强度的降低,还有着其他反射峰的出现,说明沸石的结构在逐渐被破坏,新的结构逐渐在形成。说明较高的活化温度会破坏沸石的晶体结构,从而影响其固载金属的能力。

利用复合 BET(multi-Brunauer-Emmett-Teller)法测定不同温度活化沸石的比表面积,结果如图 7 所示。

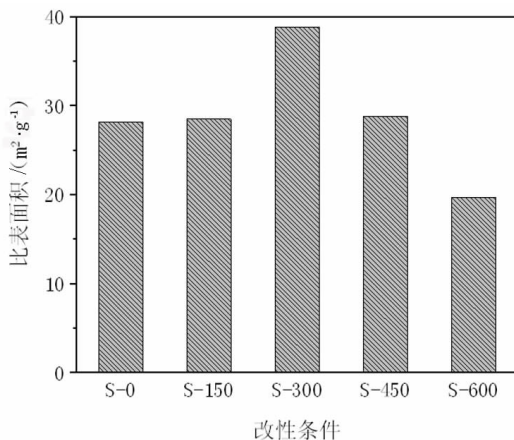


图 7 不同温度活化沸石的比表面积

Fig. 7 The ratio of zeolite to the surface area of zeolite activated at different temperatures

如图 7 所示,随着改性温度升高到 300°C ,沸石比表面积增加到最大值 $38.8635\text{ m}^2/\text{g}$,随着温度的进一步升高,沸石的比表面积开始下降。 300°C 以下加热沸石,会使沸石空洞和孔道中的水大量溢出,但不会引起内部晶体结构的变化,所以一开始活化沸石的比表面积会增大。随着温度进一步上升,沸石的晶体结构逐渐开始坍塌,孔道缩小,导致比表面积降低。热活化沸石的比表面积变化与其对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附量变化一致,说明沸石的吸附性能与其比表面积有关,比表面积越大,沸石的吸附能力和钝化重金属的能力越强。

4 结论

(1) 试验用沸石的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 占比约 $77\% \sim 82\%$, 还含有较多的 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 。

同时,AF-02 因为 TFe 含量比较高,呈现了绿色。通过扫描电镜分析,各矿区沸石呈现板状、叶片状,其中 AF 沸石的表面比较平整,而 THF 沸石表面较为粗糙。

(2)通过吸附-平衡法试验,矿区沸石对三种重金属的吸附都可以假定为单分子层吸附,沸石对三种重金属的吸附能力为 $Pb > Zn > Cd$,其中沸石 XHF-01 对 Pb 的吸附能力最强,达到了 25.39 mg/g,对 Cd 在水溶液中吸附能力最好的是 AF-01,吸附量为 20.97 mg/g,沸石 AF-02 对 Zn 的吸附能力最强,最大吸附量为 21.42 mg/g。沸石对不同重金属在水溶液中的吸附能力不同,可能和重金属离子本身的半径、水合能以及沸石的化学组成有关。

(3)不同温度热活化沸石 XHF-01 在溶液中和在土壤中对 Pb 的吸附能力变化一致,随着热活化温度的逐渐升高,XHF-01 在水溶液和土壤中对 Pb^{2+} 吸附能力升高,热活化温度达到 300 °C 后,吸附、钝化能力逐渐下降。根据 XRD 图像分析,热活化温度在 300 °C 以上会导致沸石结构的逐渐破坏和新结构的形成,影响了其的吸附、钝化能力。用 300 °C 热活化沸石 XHF-01 修复 Pb 污染土壤的能力最好,可使土壤中可迁移 Pb 量降低 69.2% 左右。在适宜的温度下,热活化沸石是一种提高沸石修复重金属污染土壤能力的有效办法。

参考文献:

[1] 郭炜辰. 天然与改性沸石对水中镉的吸附特征研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019: 13-14.
 [2] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolite as effective adsorbents in water and waste water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 11-13.

[3] 邓秀琼,张红燕. 工业废水中重金属离子吸附试验分析[J]. *环境保护与循环经济*, 2020, 40(2): 28-30.
 [4] 程婷. 酸改性沸石处理含磷废水的制备条件研究[J]. *山西大同大学学报(自然科学版)*, 2017, 33(1): 35-37.
 [5] 柯振刚,祁翠翠. 酸改性沸石去除高浓度甲醛废水的研究[J]. *广州化工*, 2011, 39(19): 34-36.
 [6] 王代芝,刘娟敏. 酸碱改性沸石处理低浓度含 Cd^{2+} 废水的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2015(2): 16-18.
 [7] 张新颖,余杨波,王美银,许冉冉,李杰. 天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生[J]. *环境化学*, 2016, 35(5): 1058-1066.
 [8] 李虎杰,田煦,易发成. 活化沸石对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. *非金属矿*, 2001(2): 49-51.
 [9] 冯妍,王璐,解玉红. 改性沸石吸附生活污水中氮磷效果的研究[J]. *天津理工大学学报*, 2016, 32(4): 61-64.
 [10] 张莉,赵保卫,李瑞瑞. 沸石改良土壤的研究进展. *环境科学与管理*, 2012, 37(1): 39-43.
 [11] Mahabadia A. A, Hajabbasib M. A, Khademib H, et al. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite [J]. *Geoderma*, 2007, 137(3/4): 388-393.
 [12] 李栋. 沸石对知母和益母草累积 Cd 及其生长的影响[D]. 保定: 河北农业大学, 2020: 32-34.
 [13] 刘伯元,张寿稳,董胜. 沸石化肥一种可以减少化肥流失的肥料[J]. *磷肥与复肥*, 1996(6): 54-56.
 [14] 魏延超. 土壤重金属锡镉铅复合污染修复剂的研制[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2020: 41-47.
 [15] 石浩,胡静敏,陈忻,等. 矿山土壤镉污染微生物修复技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(4): 19-20.
 [16] 潘嘉芬,卢杰. 天然斜发沸石吸附废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的试验研究[J]. *金属矿山*, 2009(1): 135-138.
 [17] 吕瑞阳. 天然沸石对液相中重金属的吸附性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2018: 77-78.
 [18] 宋祎楚. 粉煤灰合成沸石去除水中重金属能力研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015: 36-38.
 [19] 赵启文,张兴儒,屠兰英,等. 斜发沸石对锌冶炼废水中重金属离子的吸附研究[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 2009, 27(6): 2-4.

Adsorption Capacity of Zeolite Shangtianti to Heavy Metal Ions and Remediation of Contaminated Soil

YANG Minghui¹, LIU Yi¹, LU Ronghong², ZHOU Feng^{1*}

1. Faculty of Material and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. LiJiang LONGi Silicon Materials Corp., Lijiang 674100, Yunnan, China

Abstract: The water and soil pollution caused by Heavy metal is persistence and irreversibility. Therefore, the prevention and control of heavy metal pollution has attracted people's attention, Absorption and stabilization of heavy metal elements in soil and water are common remediation methods. This study took seven kinds of zeolite from Shangtianti areas as the raw material, Their ability to absorb heavy metals (Pb, Cd, Zn) in aqueous solutions was investigated. At the same time, the sample with the best adsorption effect was selected for further thermal activation. The ability to adsorption and immobilization the heavy metal Pb in aqueous solution and soil was also analyzed. The results showed that the adsorption capacity of Pb for sample XHF-01 is 25.39 mg/g. The best adsorption effects for Cd and Zn were AF-01 and AF-02 respectively, the adsorption capacity of Cd and Zn is 20.97 mg/g and 21.42 mg/g respectively. The adsorption capacity of XHF-01 to Pb in aqueous solution reached the peak at 300 °C. The results showed that 300 °C thermal activated sample had the best ability to repair Pb contaminated soil, which could reduce TCLP-Pb by 69.2%. This study provides an excellent adsorbent and remediator for reducing Pb content in soil and aqueous solution.

Key words: zeolite; soil remediation; thermal activation; heavy metals

引用格式:杨明慧,刘意,卢荣洪,周凤.上天梯沸石对重金属离子的吸附性能及其对污染土壤的修复[J].矿产保护与利用,2021,41(6): 79-87.

YANG Minghui, LIU Yi, LU Ronghong, ZHOU Feng. Adsorption capacity of Zeolite shangtianti to heavy metal ions and remediation of contaminated soil[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 79-87

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn