

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.12.012

土-膨润土混合物对 Cu^{2+} 吸附特征试验研究

王子奇¹, 许龙¹, 秦皓¹, 孙献国², 查甫生¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省荟资工程建设有限公司, 安徽 芜湖 241004)

摘要:为深入分析土-膨润土混合物对重金属离子的吸附特性,文章开展典型尾矿库中 Cu^{2+} 在土-膨润土混合物中的吸附试验,探讨土-膨润土混合物对 Cu^{2+} 的吸附特征。结果表明:增大膨润土掺量,土-膨润土混合物对 Cu^{2+} 最大吸附量和去除率均提升;同一膨润土掺量下,初始 Cu^{2+} 质量浓度越高,去除率越低。吸附等温模型分析表明:3种模型均适用于试验的吸附特征,基于 Langmuir 模型的最大吸附量在膨润土掺量增加至 20% 时, Cu^{2+} 最大吸附量 Q_m 增加了 29.99%,表明膨润土的掺入可显著提升混合物吸附能力;基于 Freundlich 模型的吸附常数 K_F 随膨润土掺量增大而增大,表明膨润土掺量越大,吸附能力越强;基于 D-R 模型,当膨润土掺量为 0~20% 时,混合物吸附特性主要由离子交换吸附所控制,并通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)等分析,表明土-膨润土的吸附机理主要表现为离子交换吸附。

关键词:土-膨润土; Cu^{2+} ; 吸附; 等温吸附模型

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)12-1662-06

Experimental study on adsorption characteristics of heavy metal Cu^{2+} by soil-bentonite mixture

WANG Ziqi¹, XU Long¹, QIN Hao¹, SUN Xianguo², ZHA Fusheng¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Huizi Engineering Construction Co., Ltd., Wuhu 241004, China)

Abstract: In order to further analyze the adsorption characteristics of heavy metal ions by soil-bentonite mixture, the adsorption test of Cu^{2+} in soil-bentonite mixture in typical tailings pond was carried out to explore the adsorption characteristics of Cu^{2+} by soil-bentonite mixture. The results show that with the increase of bentonite content, the maximum adsorption capacity and removal rate of Cu^{2+} by soil-bentonite mixture are increased. Under the same bentonite content, the higher the initial mass concentration of Cu^{2+} , the lower the removal rate. The adsorption isothermal model analysis shows that the three models are suitable for the adsorption characteristics of the test. The maximum adsorption capacity Q_m based on the Langmuir model increases by 29.99% when the bentonite content increases to 20%, indicating that the addition of bentonite can significantly improve the adsorption capacity of the mixture. The adsorption constant K_F based on Freundlich model increases with the increase of bentonite content, indicating that the adsorption capacity is stronger with the increase of bentonite content. According to the D-R model, when the bentonite content is 0-20%, the adsorption characteristics of the mixture are mainly controlled by ion exchange adsorption. X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM) analyses show that the adsorption mechanism of soil-bentonite is

收稿日期:2022-03-22;修回日期:2022-04-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42030710);安徽省科技重大专项资助项目(18030801103)

作者简介:王子奇(1997—),男,山东泰安人,合肥工业大学硕士生;

查甫生(1978—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

mainly ion exchange adsorption.

Key words: soil-bentonite; Cu^{2+} ; adsorption; adsorption isotherm model

伴随着人类经济社会的不断发展,我国对矿产资源的需求日益增加,冶炼产生的尾矿渣也日益增多,尾矿渣中含有大量的重金属。重金属污染物在雨水冲刷、地下水流动下均会导致向周围环境进一步扩散,使得污染范围持续增大^[1]。因此,提出经济有效的重金属污染防治措施迫在眉睫。进行尾矿库场地污染防治,常用的方法主要包括竖向防污阻隔、微生物固化稳定、化学药剂固化法、资源化利用等。但重金属尾矿库场地污染存在高浓度、复合污染的特征,传统、单一的修复技术选择性差、效率低,容易发生失效、引起二次污染。其中竖向隔离墙凭借其处治污染物广且防渗性能优异、工程成本低,兼具临时性和永久性修复功能等被广泛用作防控重金属尾矿库场地污染向周边扩散的有效方法^[2-4]。依据隔离屏障材料的不同,可将竖向隔离墙分为土-膨润土类型、水泥系、钢板桩、土工膜复合式和人工冻土等类型。其中土-膨润土系竖向隔离墙因其在国内成本低、阻滞性能优越、施工简便、抗腐蚀性能优越等优点,受到国内外学者的广泛关注^[5]。

文献[6-7]研究重金属浓度对隔离墙阻滞性能的影响,指出去除率随着重金属浓度增大而降低,且在不同墙体材料中的变化趋势及拐点浓度有较大差异;文献[8]对防渗浆材制作的隔离墙进行吸附阻滞特性的研究,发现采用黏土基浆材制作的隔离墙具有良好吸附阻滞性能,通过物理化学吸附作用可以有效阻止污染物的运移与扩散;文献[9]指出隔离材料中化学屏障性能可以分为沉淀屏障和吸附屏障,对于前者,污染物会附着在新形成的阻滞结构体上,而对于后者,污染物通过吸附或其他表面机制附着在已存在的固体表面;文献[10]研究膨润土对重金属的吸附作用,结果表明膨润土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附率分别为 99%、99.06%、98.89%、89.7%,并且吸附率随溶液初始质量浓度的增加而减小,膨润土对重金属吸附量小于重金属在水中水化的离子增加量;文献[11]研究不同黏土矿物吸附天然水体中镉的基本特征,指出蒙脱石、伊利石、高岭石在广泛浓度范围内符合 Langmuir 吸附等温模型。其中,蒙脱石吸附机理主要是离子交换作用,而伊利石和高岭石的吸附机理除离子交换外尚有其他化学专属吸附作用,特别是纯化后的高岭石,其离子交换作

用已不占主要地位;文献[12]通过对膨润土吸附重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的研究发现,钠基膨润土吸附重金属效果较钙基膨润土好,并发现 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附特性符合 Langmuir 吸附等温模型, Zn^{2+} 符合 Freundlich 模型方程。

综上所述,膨润土对重金属离子良好的吸附性能受到国内外学者的广泛关注。本文通过试验研究黏土矿物膨润土对重金属 Cu^{2+} 的吸附特征,并探讨了吸附机理,以期能为土-膨润土隔离墙特性研究提供理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用土取自安徽省池州市许桥尾矿库的粉质黏土,取样深度 5~6 m,颜色为褐黄色,湿润,易碎。膨润土是购自仁寿兴大工贸有限公司的商用钙基膨润土。

根据《公路土工试验规程》(JTJ E40—2007)对粉质黏土和膨润土进行基本物理性质测试,所得结果见表 1 所列。此外,利用激光粒度分析仪对粉质黏土和膨润土进行颗粒分析,结果如图 1 所示。

表 1 粉质黏土和膨润土基本物理性能参数

物理性能参数	参数取值	
	粉质黏土	膨润土
相对密度	2.69	2.47
天然含水率/%	25.3	15.1
天然密度/(g/cm^3)	1.85	
孔隙比	0.82	
自由膨胀率/%	5.5	
自由膨胀指数/(mg/g)		6.75
液限/%	32.9	217.9
塑限/%	17.6	39.0

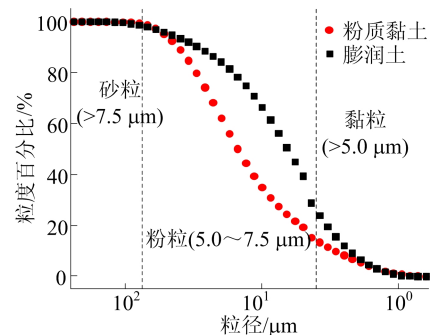


图 1 试验用土的颗粒分析

1.2 Bacth 吸附试验

设置土-膨润土混合物(以下简称混合物)中膨润土掺入质量分数为 0、5%、10%、15%、20%，先称取各个掺量下的膨润土充分水化 1 d，然后加入试验用土充分混合，将土-膨润土混合物放入 105 °C 烘箱，烘干 24 h 后取出，过 1 mm 筛。分别称取国药生产分析级 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量为 1.170 4、1.950 6、3.901 3、7.802 5 g 加入到 1 000 mL 容量瓶中，获取 Cu^{2+} 质量浓度为 300、500、1 000、2 000 mg/L 的重金属溶液。称取 5 g 土-膨润土粉末，放入聚氯乙烯瓶(250 mL)中。按固液比 1:20 将配置好的 Cu^{2+} 溶液倒入瓶中。将装有混合物溶液的聚氯乙烯瓶固定在水浴振荡仪中，以温度 25 °C、转速 130 r/min 振荡 24 h。最后，利用离心机以 7 500 r/min 转速对完成振荡的试样进行固液分离，提取上清液，并将其分为 2 组：一组进行 pH 值、电导率值测试；另外一组经 0.45 μm 滤膜过滤，随后利用原子吸收法进行 Cu^{2+} 质量浓度测试。在此基础上计算土-膨润土混合物单位吸附量 q_e 和去除率 R_p ，计算公式为：

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R_p = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中： ρ_0 为溶液中 Cu^{2+} 初始质量浓度； ρ_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 质量浓度； V 为溶液体积； m 为土-膨润土的质量。

1.3 吸附等温模型

描述材料吸附特性的常见吸附等温模型包括 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 D-R 模型^[13]。Langmuir 模型公式为：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b c_e} \quad (3)$$

其中： c_e 为吸附平衡时溶液的浓度； Q_m 为最大吸附容量； b 为模式常数。

适用于单分子吸附，颗粒表面平坦，存在最大吸附量，吸附可逆，各种吸附质(污染物)之间不发生相互作用，吸附数量有限且具有独立吸附空间^[14]。

Freundlich 模型公式为：

$$q_e = K_F c_e^N \quad (4)$$

其中： c_e 为吸附平衡时溶液的浓度； K_F 为 Freundlich 常数； N 为各向异性指数。

这是一种非线性吸附，适用于颗粒表面不均匀、吸附点位呈指数分布的吸附材料，为多层分子吸附^[15]。D-R 模型公式为：

$$\ln q_e = \ln q_m - b \epsilon^2 \quad (5)$$

其中： q_m 为最大吸附量； β 为模型参数，与吸附自由能和 Polanyi 势 ϵ 有关。

可描述能量分布不均匀的颗粒表面吸附，并可计算自由吸附能。Polanyi 势与溶质质量浓度有关，计算公式为：

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{\rho_e} \right) \quad (6)$$

平均吸附自由能 E 的计算公式为：

$$E = - \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

根据 $|E|$ 数值判断吸附机理：当 $1.0 \text{ kJ/mol} < |E| \leq 8.0 \text{ kJ/mol}$ 时，吸附由物理吸附主导；当 $8.0 \text{ kJ/mol} < |E| \leq 16.0 \text{ kJ/mol}$ 时，吸附过程主要由离子交换作用为主导；当 $|E| > 16.0 \text{ kJ/mol}$ 时，吸附以颗粒扩散为主^[16]。

2 试验结果与分析

2.1 初始液质量浓度对混合物吸附特征的影响

为探讨不同掺量膨润土的土-膨润土混合物在不同初始质量浓度下的吸附容量，不同掺量土-膨润土混合物的吸附量如图 2 所示。由图 2 可知，在本试验所采用的质量浓度范围内，随溶液中 Cu^{2+} 的初始质量浓度增加，土-膨润土的吸附量也增大。

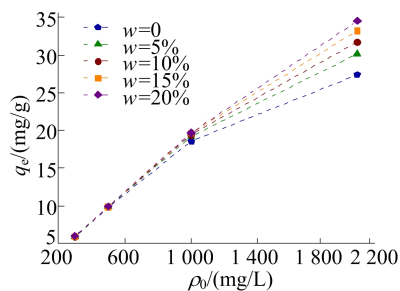


图 2 土-膨润土混合物在不同初始质量浓度下的吸附量

2.2 膨润土掺量对混合物去除率的影响

不同初始质量浓度下不同膨润土掺量混合物对 Cu^{2+} 去除率的影响如图 3 所示。由图 3 可知， Cu^{2+} 初始质量浓度的增加将降低最终的去除效果。未掺膨润土试样的去除率远低于土-膨润土混合物试样的去除率，且膨润土掺量越高，去除效果越显著。 Cu^{2+} 质量浓度为 300~500 mg/L 时，膨润土掺量增加对去除率影响不大；膨润土掺量从 0 增加到 5% 时的去除率增幅相比膨润土掺量从 5% 增加到 20% 时的增幅更加显著。土-膨润土混合物对低质量浓度条件下的 Cu^{2+} 去除效果

较好,但对高质量浓度下的去除效果较差。

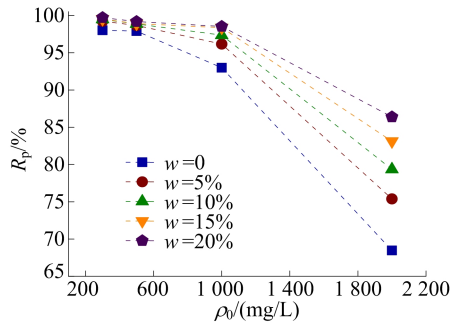


图 3 初始质量浓度与去除率的关系

2.3 等温模型拟合

为确定土-膨润土混合物对 Cu²⁺ 的吸附特性

与机理,利用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型对等温吸附数据进行拟合,结果如图 4 所示,相关参数见表 2 所列。由试验结果可知,Langmuir 模型、Freundlich 模型的等温吸附曲线拟合度范围分别为 0.969~0.987,0.940~0.964;采用 D-R 模型拟合度范围为 0.964~0.986,表明以上 3 种模型均可较好地描述土-膨润土混合物对 Cu²⁺ 吸附过程。当膨润土掺量为 15%时,Langmuir 模型拟合参数最高;当膨润土掺量为 0、5%、10%、20%时,D-R 模型拟合参数最高。相较而言,Langmuir 模型拟合结果优于 Freundlich 模型。依据 Langmuir 模型计算最大吸附量,其变化规律如图 5 所示。

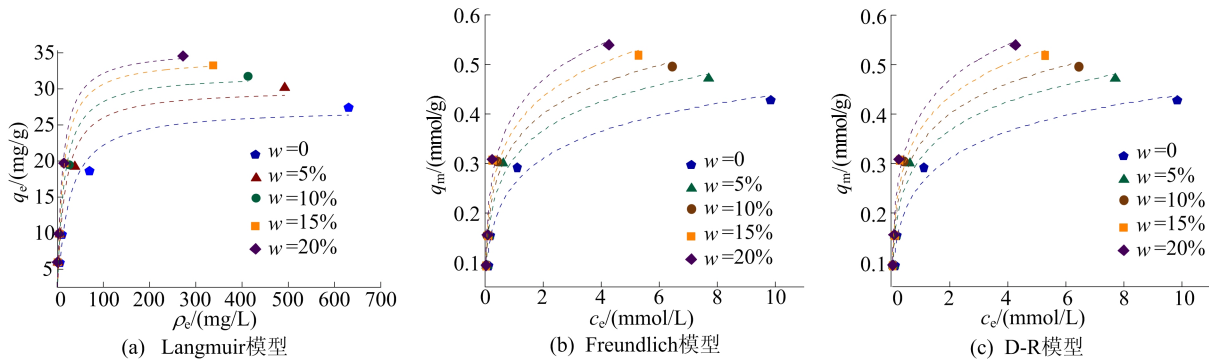


图 4 3 种模型对吸附数据的拟合结果

表 2 混合物 Cu²⁺ 等温吸附模型参数

模型	模型参数	w/ %				
		0	5	10	15	20
Freundlich 模型	N	0.260	0.250	0.251	0.258	0.263
	K _F /(L/g)	5.267	6.553	7.142	7.566	8.056
	R ²	0.949	0.960	0.959	0.940	0.964
Langmuir 模型	Q _m /(mg/g)	27.332	30.015	32.073	34.311	35.529
	b/(L/mg)	0.043	0.065	0.073	0.084	0.095
	R ²	0.976	0.969	0.973	0.987	0.974
D-R 模型	q _m /(mmol/g)	0.672	0.737	0.791	0.860	0.919
	β/(mol ² /kJ ²)	0.003 2	0.002 9	0.002 9	0.002 9	0.002 8
	E /(kJ/mol)	12.404	13.041	13.222	13.199	13.292
	R ²	0.977	0.986	0.983	0.964	0.982

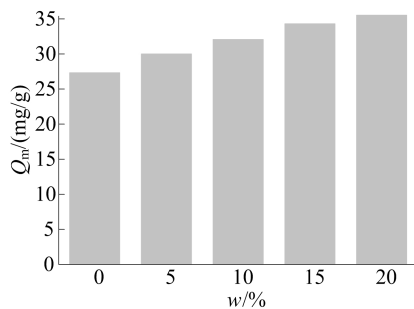


图 5 最大吸附量随膨润土掺量变化规律

由图 5 可知,随着膨润土掺量增大,最大吸附量不断增大。膨润土掺量为 5%、20%时,分别较未掺入膨润土试样提高了 9.81%、29.99%,且计算获得的最大吸附量小于 D-R 模型的,这与文献 [17] 所得结果一致。这是由于 D-R 模型假定吸附剂所有微孔都被吸附质所填充,这一假定理想状态最终导致其计算所得值较 Langmuir 模型计算得到的单层吸附量大^[18]。Langmuir 模型中参数 b 表征吸附剂与吸附质间亲和力,值越大则吸

附亲和力越大^[19]。

由表 2 知: b 值随着膨润土掺量增大而增大,表明该混合物的吸附亲和力将随膨润土掺量的增加而增加;Freundlich 模型中吸附常数反映吸附剂吸附能力的强弱,值越大,表明吸附能力越强;随着膨润土掺量增大而增大,表明膨润土掺量增大,吸附能力越强。

针对 D-R 模型中平均吸附自由能 $|E|$ 参数分析发现,当膨润土掺量为 5%~20% 时,平均吸附自由能为 8.0~16.0 kJ/mol,证明混合物吸附特性主要由离子交换吸附所控制。

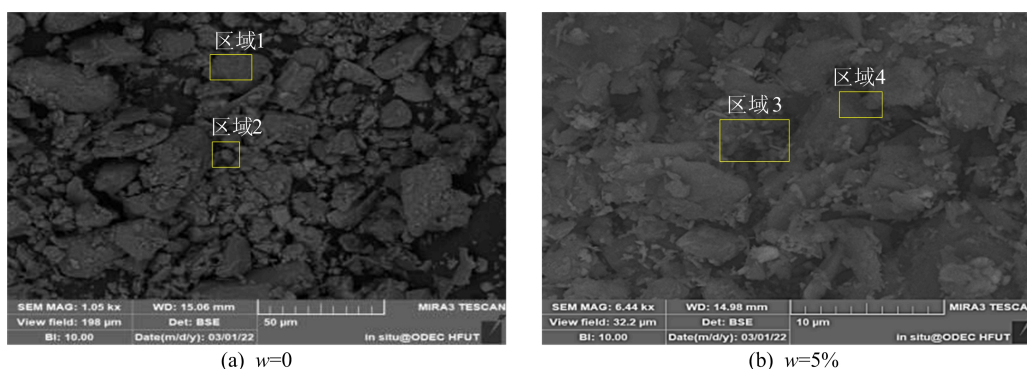


图 6 不同 w 的混合物在 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 300 \text{ mg/L}$ 下反应后的 SEM 图片

综合分析可知,粉质黏土在吸附初始质量浓度为 300 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液后,土颗粒表面没有观察到明显簇状沉淀或团聚沉淀,结合表 2 可知,区域 1 没有检测到 Cu 元素,区域 2 检测到少量 Cu 元素,说明 Cu^{2+} 通过离子交换附着于土颗粒表面,但交换量有限。

从图 6b 可以看出,土颗粒间有明显片絮状膨润土填充其中,同样未发现明显簇状沉淀或团聚沉淀。分别对区域 3 和区域 4 进行 EDS 分析,发现区域 3 的 Cu^{2+} 质量分数较大,而区域 4 的 Cu^{2+} 质量分数较少,分别约为 33.53% 和 4.37%,说明掺量为 5% 的土-膨润土混合物吸附机理为离子交换,膨润土的加入可以有效提升混合物整体对 Cu^{2+} 的吸附能力。

表 3 各区域 EDS 分析的各元素质量分数

项目	质量分数/%				
	Cu	O	Al	Si	Ca
区域 1	—	53.34	4.10	42.56	—
区域 2	1.81	49.25	9.05	39.89	—
区域 3	33.53	16.65	9.82	32.08	7.92
区域 4	4.37	54.78	—	40.85	—

3 土-膨润土的吸附机理

3.1 混合物特征分析结果

试验使用反应前、后土-膨润土混合物的显微形貌特征观察使用捷克 Tescan 公司生产的 MIRA3 高分辨率场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),扫描区域的 SEM 图片如图 6 所示。

各区域采用能量色散谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)分析各元素质量分数,见表 3 所列。

3.2 混合物 XRD 分析结果

试验使用丹东浩元仪器有限公司生产的 DX-2700BH 型多功能衍射仪。 2θ 的扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$;步长为 0.02° ;扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$;靶型为 Cu; $\lambda = 2d \sin \theta$ 。

膨润土在 pH 值为 4 的条件下吸附土-膨润土混合物的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱图如图 7 所示。

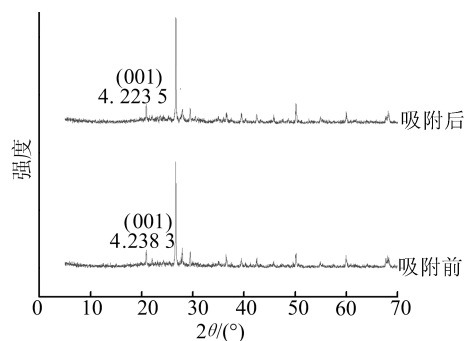


图 7 土-膨润土混合物吸附前后的 XRD 谱图

从图 7 可以看出,土-膨润土混合物吸附前、后的 XRD 情况发生变化,土-膨润土混合物吸附重金属 Cu^{2+} 后,其(001)已由 4.2383 nm 移至

4. 253.5 nm,表明已有复合金属离子进入了土-膨润土混合物的层间。

4 结 论

本文通过开展试验和理论研究,探究了土-膨润土混合物的吸附特性和吸附机理,对不同初始质量浓度和膨润土掺量下吸附特性变化规律进行了深入分析,得出结论如下。

1) 通过对吸附试验的重金属 Cu^{2+} 去除率分析发现, Cu^{2+} 初始质量浓度的增加将降低最终的去除效果,膨润土掺量从 0 增加到 5% 时的去除率增幅相比膨润土掺量从 5% 增加到 20% 时的增幅更加显著,并且膨润土掺量越高,去除率越高。同时发现重金属 Cu^{2+} 的初始质量浓度在去除率的影响中占主要作用,膨润土可显著提升土体吸附能力。

2) 通过对 3 种吸附模型的等温吸附数据进行最小二乘法拟合可以得到,3 种模型均适用于本试验的吸附特征。当膨润土掺量为 15% 时试验结果适用于 Langmuir 模型,当膨润土掺量为 0、5%、10%、20% 时试验结果适用于 D-R 模型。由 Langmuir 模型计算得到最大吸附量,研究发现最大吸附量随膨润土掺量增加而增大;Freundlich 模型表明随着膨润土掺量增大,吸附能力逐渐增强;依据 D-R 模型,通过平均自由吸附能可以看出当膨润土掺量在 0~20% 之间时,混合物吸附特性主要由离子交换吸附所控制。

3) XRD 谱图和 SEM-EDS 结果表明,重金属离子进入了膨润土的层间,但并没有改变其晶体结构。膨润土对重金属的吸附主要表现为离子交换吸附。进一步验证掺入膨润土后吸附作用以离子交换为机理。

[参 考 文 献]

- [1] 郭小芳,王长征,王兴峰. 重金属尾矿库的环境影响及防治措施[J]. 环境与发展,2015,27(3):67-71.
- [2] 汪建,李晓明. 我国尾矿库污染综合防治研究现状[J]. 黑龙江科技信息,2012(3):87.
- [3] 马志强,肖满,明中远. 土-膨润土垂直防渗墙在某危废填埋场应急阻隔中的应用[J]. 环境生态学,2019,1(1):19-23.
- [4] 杜延军,金飞,刘松玉,等. 重金属工业污染场地固化/稳定

处理研究进展[J]. 岩土力学,2011,32(1):116-124.

- [5] US EPA. Slurry trench construction for pollution migration control[R]. Washington, D. C. :United States Environmental Protection Agency,1984.
- [6] 梅丹兵. 土-膨润土系竖向隔离工程屏障阻滞污染物运移的模型试验研究[D]. 南京:东南大学,2017.
- [7] 范日东. 重金属作用下土-膨润土竖向隔离屏障化学相容性和防渗截污性能研究[D]. 南京:东南大学,2017.
- [8] 代国忠,李文虎,张亚兴,等. 垃圾填埋场防渗浆材吸附阻滞作用的研究[J]. 土木建筑与环境工程,2013,35(增刊 1):36-39.
- [9] MORRISON S J, SPANGLER R R. Chemical barriers for controlling groundwater contamination[J]. American Institute of Chemical Engineers,1993,12(3):175-181.
- [10] 王忠安. 膨润土吸附废水中重金属离子的研究[D]. 沈阳:东北大学,2003.
- [11] 汤鸿霄. 粘土矿物吸附隔污染物的基本特征[J]. 环境科学学报,1981,1(2):140-145.
- [12] BEREKET G, AROGUZ A Z, OZEL M Z. Removal of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, and $\text{Zn}(\text{II})$ from aqueous solutions by adsorption on bentonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science,1997,187(2):338-343.
- [13] KAYA A, OREN A H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005,125:183-189.
- [14] LIMOUSIN G, GAUDET J P, CHARLET L, et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(2):249-275.
- [15] 武丽君,王朝旭,张峰,等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. 中国环境科学,2016,36(1):74-81.
- [16] 沈胜强. 土-聚合物改良膨润土竖向屏障对重金属污染物阻隔性能的研究[D]. 南京:东南大学,2019.
- [17] FAN R D, DU Y J, LIU S Y, et al. Sorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solution to clayey soil/calcium bentonite backfills for slurry-trench walls [C]//BOUAZZA A, YUEN S, BROWN B. 7th International Congress on Environment Geotechnics. Melbourne: Engineers Australia (EA),2014:1566-1573.
- [18] 杨玉玲. 六偏磷酸钠改良钙基膨润土系竖向隔离墙防渗控污性能研究[D]. 南京:东南大学,2017.
- [19] RAJI C, ANIRUDHAN T S. Batch $\text{Cr}(\text{VI})$ removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics[J]. Water Research,1998,32(12):3772-3780.

(责任编辑 吴 亮)