



新型材料电气石对酸性溶液中镉离子的吸附

王翠苹, 王宝琳, 刘婧婷, 余力, 孙红文, 吴济舟

南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071

E-mail: wangcp@nankai.edu.cn

2011-10-16 收稿, 2012-03-30 接受

国家自然科学基金(20907024)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 电气石对溶液中 Cd^{2+} 离子的吸附特性和机理研究的结果表明, 电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附受吸附时间、温度及初始浓度的影响. 在酸性、中性及碱性条件下电气石对 Cd^{2+} 均有较好的去除效果, 这主要归结为电气石能将酸性(除 pH 2.0 和 3.0 外)、中性或碱性溶液 pH 自动调整至 6.4 左右. 在强酸性条件下(相对工业废水酸度), 电气石对 Cd^{2+} 离子吸附优于其他矿物材料且符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 相比之下, 更符合 Langmuir 模型. 通过 Langmuir 模型计算得出, 在 pH 4.0, 温度 15, 25 和 35 时电气石对 Cd^{2+} 离子的饱和吸附量分别为 31.77, 33.11 和 40.16 mg/g, 因此, 电气石对酸性溶液中 Cd^{2+} 有较好的吸附效果. 电气石对 Cd^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型, 热力学参数表明该吸附过程是吸热自发过程. 通过对溶液中 Cd^{2+} 离子吸附过程 pH 的变化趋势、电气石吸附前后 Zeta 电位的变化、不同温度下溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 K^{+} 总释放量与 Cd^{2+} 离子吸附量的相关性, 以及 FTIR 红外光谱分析, 证实电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附机理涉及物理吸附和化学吸附过程, 主要包括水体自发极化、静电吸附和离子交换. 在这些机理中, 电气石对水体自发极化是电气石特有的性质.

关键词

电气石
镉
酸性溶液
吸附
机理

随着工业化和城市化的推进, 电镀、印染、采矿、冶金和化工等每年生产大量的含重金属离子的废水, 从而导致重金属污染日益严重. 重金属难降解并能通过食物链而生物富集, 构成对生物和人体健康的严重威胁, 特别像镉进入人体中主要累积在肝、肾、胰腺、甲状腺和骨骼中, 造成贫血、高血压、神经痛、骨质疏松、肾炎和分泌失调等病症^[1]. 如何有效治理废水重金属污染成为共同关注的问题. 处理重金属废水常见方法主要有吸附法、化学沉淀、离子交换、膜分离等方法. 其中, 化学沉淀、离子交换、膜分离对废水中重金属污染治理存在着成本高的问题; 而吸附法便成为非常有效的常用方法. 近几年, 许多天然矿物类吸附剂如沸石^[2]、石英^[3]、磷灰石^[4]、针铁矿^[5]、方解石^[6]、白云石^[7]等被应用于水体重金属吸附研究中. 然而这些吸附剂用于处理酸性水体重金属吸附时吸附量低. 因此, 寻求可治理酸性废水重金

属污染的新型材料是环境科学关注的热点问题.

电气石(Tourmaline)是一种良好的生态智能和功能材料, 也是很好的绿色环保材料. 它是一种典型的高温气成矿物, 其化学成分非常复杂. 直到电气石晶体结构确定后, 比较合理的成分结构式才被提出, 通式为 $\text{XYZSi}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{W}_4$, 式中, $\text{X}=\text{Na}^+$, Ca^{2+} , K^+ , 或者空位; $\text{Y}=\text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Li^+ ; $\text{Z}=\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} ; $\text{W}=\text{OH}^-$, F^- , O^{2-} ^[8], X, Y, Z 三位置的原子和离子种类不同, 导致电气石成分和颜色不同. 该特殊晶体结构决定了其具有特殊的电学、磁性和热学特性. 电气石属三方晶系, C_{3v} -R3m 群, 晶体结构由 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 复三方环、 $[\text{BO}_3]$ 三角、 $[\text{X}-\text{O}_5(\text{OH})]$ 三重八面体组成, 构成 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 复三方环的 6 个硅氧四面体, 角顶指向同一方向, 这种结构决定了电气石具有永久的自发静电场的自发极化现象^[9]. 电气石磁性特性与其结构中 Y 位置 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}

有关, Z 位置 Fe 以及 Y 和 Z 位置的 Mn 和 Ti 也可能对其磁性有贡献, 甚至是起决定作用; 研究还表明, 电气石具有辐射远红外线、释放负离子、持续发生直流静电、释放矿物质和微量元素的特点^[10]. 近年来, 电气石应用方面的研究主要集中在水质和空气净化、水产养殖、保健等领域, 这些研究也是目前的研究热点^[11~13]. 电气石对水体重金属离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} 的吸附作用在国内有少量的报道^[14~18], 但仅有一篇报道详细研究了电气石从酸性溶液中吸附重金属的特性和机理^[19].

本文主要针对电气石对酸性溶液中的 Cd^{2+} 吸附动力学、热力学及吸附机理进行探讨. 为酸性废水重金属污染的治理提供新的材料和理论依据.

1 材料与方 法

(i) 实验试剂与材料. 硝酸镉(分析纯, 天津市北科化学品有限责任公司); HCl (分析纯, 天津市天城化工有限公司); NaOH (分析纯, 天津市顺兴工贸有限公司). 粒径为 800 nm 的电气石购买于天津市鸿雁矿产品有限公司, 该电气石产于新疆. 主要化学成分为: SiO_2 36.75%, Al_2O_3 33.62%, Fe_2O_3 12.19%, TiO_2 0.57%, B_2O_3 9.78%, FeO 1.7%, CaO 0.4%, MgO 4.76%, K_2O 0.14%, Na_2O 0.74%, P_2O_5 0.19%, H_2O^+ 1.0% 和 MnO 0.21%.

(ii) 溶液配制. 准确称取 2.745 g 硝酸镉, 加入 10 mL 1 mol/L HNO_3 , 用蒸馏水定容于 1 L 的容量瓶中, 配制成 1 g/L 的离子储备液. 分别取 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 mL 离子储备液, 用蒸馏水定容于 500 mL 容量瓶中, 配制成 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/L 的重金属离子溶液, 4 冰箱避光保存.

(iii) 吸附实验. 准确称取一定量的电气石, 并吸取一定浓度的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 20 mL, 置于 50 mL 的离心管中, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 到指定值. 将离心管置于恒温培养箱中, 在一定温度下吸附, 吸附达一定时间取出, 在 3000 r/min 下离心 15 min, 吸取 10 mL 上层清液过 0.22 μm 滤膜(Millipore Corp.) 至 15 mL 酸化过的离心管中, 用 WFX-210 型原子吸收分光光度计法测定滤液中残留的重金属浓度. 每个处理重复 3 次, 不加电气石体系作为控制组的空白试验.

(iv) 红外光谱分析. 分别取干燥的吸附 Cd^{2+} 前

后的电气石, 采用傅里叶红外光谱(Bruker Tensor 27 FTIR)对样品进行分析. 测定条件: 波数范围 4000~400 cm^{-1} ; 分辨率为 4 cm^{-1} ; 通过扫描背景样品 KBr 将空气中的 CO_2 和 H_2O 的吸收峰“减去”. 取适量的电气石样品放置样品架并用玻片把样品表面修饰光滑, 然后立即转移到漫反射池, 用 N_2 吹 10 min 去除水蒸气和 CO_2 .

(v) 动力学模型. 本实验采用准一级和准二级反应动力学模型拟合动力学实验数据.

准一级反应动力学模型:

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln Q_m - K_1 t, \quad (1)$$

将(1)式进行转换可得:

$$1/Q_t = K_1/(Q_m t) + 1/Q_m. \quad (2)$$

准二级反应动力学模型:

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_m^2) + t/Q_m, \quad (3)$$

式中 Q_t 和 Q_m 分别为电气石对 Cd^{2+} 离子在 t 时刻和饱和时的吸附量(mg/g), K_1 为准一级吸附速率常数(min^{-1}), K_2 为准二级吸附速率常数($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

(vi) 吸附等温线模型. 为了定量说明电气石对 Cd^{2+} 吸附能力的大小, 本实验采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对实验数据进行拟合.

Freundlich 型吸附等温式为

$$\lg Q_e = \lg K_F + (1/n) \lg C_e. \quad (4)$$

Langmuir 型吸附等温式为

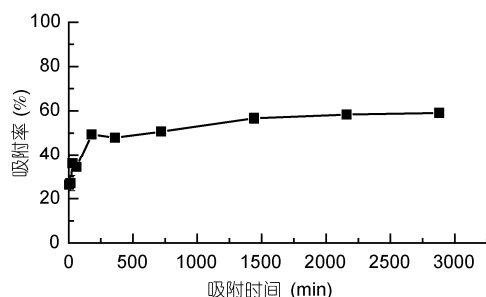
$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(K_L Q_m), \quad (5)$$

式中 Q_e 为平衡吸附量(mg/g), C_e 为溶质的平衡浓度(mg/L), K_F , $1/n$ 均为 Freundlich 常数, K_L 为 Langmuir 常数(L/mg).

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

为了得出电气石对酸性溶液中 Cd^{2+} 离子的吸附动力学特征, 将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液调节到 pH 为 4.0, 吸附温度 25℃时, 电气石用量调至 6 g/L, 镉离子溶液浓度为 100 mg/L, 进行重金属离子动力学吸附试验. 由图 1 可以看出, 电气石对 Cd^{2+} 离子有快速和慢速吸附两个阶段, 在 6 h 前, 电气石对 Cd^{2+} 离子吸附迅速, 24 h 后基本达到平衡, 48 h 后电气石对 Cd^{2+} 离子的去除率可达到 59.10%. 这可能是由于初始时电气石表面存在大量空白吸附位点, 与 Cd^{2+} 离子接触后, 在静电力作用下快速吸附 Cd^{2+} 离子; 但随着吸附的进行, 电气石表面空白吸附位点减少, 并且溶液中 Cd^{2+} 离

图1 电气石对 Cd^{2+} 离子吸附动力学

子浓度降低, 因此吸附速率降低。

为了评价吸附机理和潜在的速率控制步骤, 利用 Lagergren 准一级动力学方程及准二级动力学方程模型对电气石对 Cd^{2+} 离子吸附动力学特征进行评价, 拟合结果见表 1。

由表 1 可以看出, 准二级动力学对 Cd^{2+} 的拟合程度 ($R^2=0.994$) 明显优于准一级动力学的拟合程度 ($R^2=0.6581$), 另外, 相比之下, 准二级动力学拟合得到的平衡吸附量 ($Q_{m, \text{cal}} 10.2 \text{ mg/g}$) 与动力学实验所得到的平衡吸附量 (将 24 h 时的吸附量 $Q_{m, \text{exp}}$ 作为平衡吸附量, 13.05 mg/g) 相接近。综上得出准二级动力学能更好地描述电气石对 Cd^{2+} 的吸附行为。因为准一级模型常常只适合于吸附初始阶段的动力学描述, 而不能准确地描述吸附的全过程^[20]; 而二级模型包含了吸附的所有过程, 如外部扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[21], 更能真实全面地反映 Cd^{2+} 在电气石上的吸附机理, 这说明电气石对 Cd^{2+} 的吸附动力学主要是受化学作用过程所控制, 而不是受物质传输步骤控制^[22]。

2.2 pH 对吸附的影响

将浓度为 100 mg/L 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 初始 pH 分别调至 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 此次研究溶液的 pH 最大值保证不超过 Cd 临界 pH 8.4。pH 对电气石吸附 Cd^{2+} 的影响实验其他条件为: 电气石用量为 4 g/L , 吸附温度为 25°C 恒温, 吸附时间 24 h。由图 2(a) 可以看出, 溶液 pH 低于 4.0 时, 电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附率低于 12%; pH 在 4.0~6.0 之间, 吸附率为

31%~49%; 中性及碱性条件下电气石对 Cd^{2+} 吸附率为 55%~59%。因此, 电气石对水溶液中高浓度的 Cd^{2+} 离子在酸性、中性及碱性条件下均有较好的去除效果, 特别是在强酸性(相对工业废水酸度而言)条件下, 电气石对溶液中重金属离子的去除效果要优于其他天然的或者修饰过的矿物材料, 如石英^[3]、沸石^[23]、方解石^[24]、白云石^[25]以及高岭土^[26]和不同类型黏土矿物^[27]。电气石在不同酸性条件下对 Cd^{2+} 离子吸附能力不同, 这归因于溶液 pH 不同导致电气石表面电荷各异(图 2(b))。从图 2(b)可以看出, 电气石 Zeta 电位随着水溶液 pH 的增加变得越负; 而吸附 Cd^{2+} 后的电气石 Zeta 电位随着溶液 pH 的增加变化趋势不同。当镉溶液初始 $\text{pH} < 4.0$ 时, 溶液中较高浓度的 H^+ 离子可把电气石表面质子化并和重金属 Cd^{2+} 离子形成竞争^[28], 导致 Cd^{2+} 离子吸附量较低; 随着含有重金属 Cd^{2+} 离子溶液 pH 的增大($\text{pH} 4.0\sim 6.0$), H^+ 离子从电气石活性点位释放, 重金属吸附量增加, 此时电气石 Zeta 电位比仅在水溶液中电气石的 Zeta 电位的负值要高(图 2(b)), 这表明重金属 Cd^{2+} 离子通过静电吸附或者离子交换过程被吸附到电气石上^[28]; 当 Cd^{2+} 离子溶液的 pH 高于 6.0 时, 电气石表面 Zeta 电位变得稳定并且趋向零值, 认为是离子交换和重金属氢氧化物(不是沉淀物)的形成起主要作用^[28]。

2.3 初始浓度及温度的影响

为获得吸附等温线和热力学特征, 不同初始浓度 Cd^{2+} 离子在不同温度下对吸附的影响进行了研究。批试验吸附时间为 24 h, 将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液初始 pH 调整为 4.0, 电气石用量为 2 g/L , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 初始浓度为 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/L , 分别在不同温度下进行吸附实验。实验结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 同一温度条件下, 溶液初始浓度越高, 电气石对 Cd^{2+} 的吸附量越大。这可能是因为 Cd^{2+} 初始浓度较低时, 电气石表面活性位点数远大于 Cd^{2+} 数量, 此时虽然去除率较高, 但电气石的利用率较低, 然而在一定浓度范围内, 溶液中 Cd^{2+} 的初始浓度越高, 电气石的表面吸附位点越容易被占据, 电

表1 准一级和准二级动力学方程及速率常数

拟合模型	拟合方程	K_1 或 K_2	$Q_{m, \text{cal}} (\text{mg/g})$	$Q_{m, \text{exp}} (\text{mg/g})$	R^2
准一级模型	$1/Q_t = 0.6275/t + 0.1218$	4.70	7.94	13.05	0.6581
准二级模型	$t/Q_t = 0.0989t + 4.2162$	0.0029	10.2		0.994

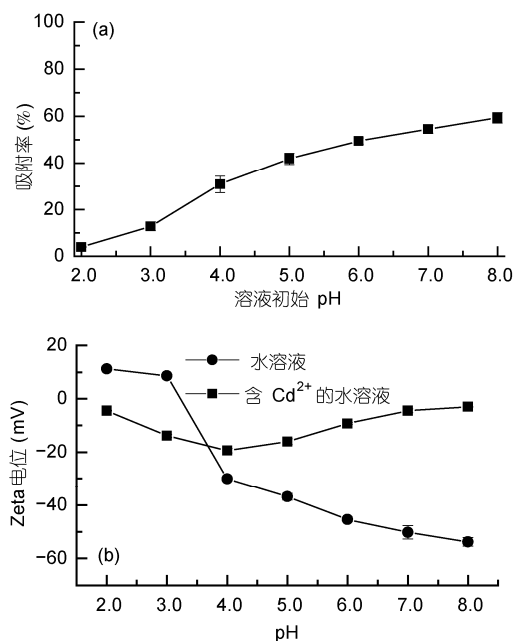


图2 pH对电气石吸附 Cd^{2+} 离子的影响(a)和电气石分别在水溶液和 Cd^{2+} 离子溶液中Zeta电位的变化(b)

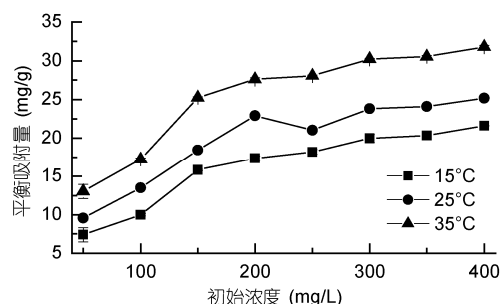


图3 初始浓度及温度对 Cd^{2+} 离子吸附效果的影响

电气石的利用效率越高,单位质量电气石对 Cd^{2+} 的吸附量越大.

随着温度的升高,电气石对 Cd^{2+} 的吸附量有所上升.这可能是由于电气石对 Cd^{2+} 的吸附过程是一个吸热过程,温度升高有助于活化吸附位点.另外,温度升高增强了金属离子的活动性,使其有足够的能量与活性吸附位点发生相互作用,从而增加了吸

附剂对 Cd^{2+} 的吸附量^[29].

2.4 吸附等温线

将不同温度和不同浓度条件下的平衡吸附数据用Freundlich和Langmuir等温吸附模型进行拟合,拟合结果见图4,参数见表2.

表2中的相关系数表明,电气石对 Cd^{2+} 的吸附行为符合Freundlich和Langmuir两种吸附等温模型,但相对而言,更符合Langmuir等温吸附模型.电气石对 Cd^{2+} 离子Freundlich吸附等温模型的 $1/n$ 均小于1,说明电气石对 Cd^{2+} 有较强的吸附能力.Langmuir模型拟合得到:在pH为4,温度为15,25和35℃时,电气石对 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别为31.77,33.11和40.16 mg/g,这说明电气石对重金属离子在酸性条件下有着较好的吸附效果,且明显优于沸石^[2,23]、石英^[3]、方解石^[24]、白云石^[25]、高岭土^[26]和不同类型黏土矿物^[27]等对 Cd^{2+} 的吸附(表3).电气石在酸性条件下对废水中重金属有高的去除能力.

2.5 吸附热力学

热力学参数Gibbs自由能变化值 $-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)、焓变 ΔH° (kJ/mol)、熵变 ΔS° (kJ/mol)可根据如下的公式:

$$-\Delta G^\circ = 2.303RT \log K, \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (6)$$

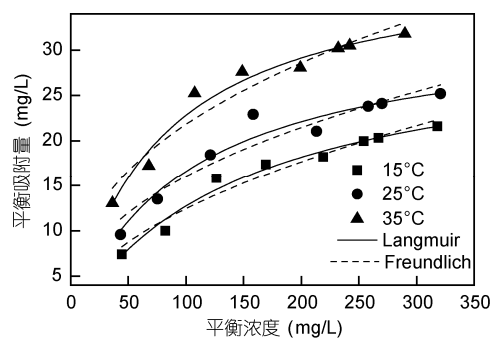


图4 不同温度下电气石对 Cd^{2+} 离子吸附等温线

表2 不同温度下 Cd^{2+} 在电气石上的等温吸附参数

温度 (°C)	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	$1/n$	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
15	0.9753	0.5568	0.9634	31.77	0.0065	0.9750
25	1.2773	0.4749	0.9359	33.11	0.0098	0.9786
35	1.5900	0.4326	0.9491	40.16	0.0131	0.9909

表3 不同天然吸附剂对 Cd^{2+} 离子吸附比较
(Langmuir 模型, 单位: mg/g)

吸附剂	Cd^{2+}	pH	文献
沸石	0.10	—	[2]
石英	9.41	6.8	[3]
斜发沸石	4.22	—	[23]
方解石	18.52	5.0~6.0	[24]
白云石	1.02	—	[25]
高岭土	9.90	6.0~8.0	[26]
红土	10.60	6.0	[27]
电气石	40.16	4.0	本文

计算出 Gibbs 自由能变化值, 通过计算 $\ln K$ 与 $1/T$ 函数关系的斜率, 求得吸附焓变, 从而求得吸附熵变, 结果如表 4 所示. ΔH 为正值说明吸附过程为吸热过程, 所以温度越高, 电气石对镉离子的吸附量越大. 这与前文温度对电气石吸附 Cd^{2+} 离子的影响研究结论相一致. 焓变数值可用来判断吸附反应类型, 通常化学吸附过程的焓变大于 60 kJ/mol , 而物理吸附的焓变一般小于 40 kJ/mol ^[30]. 电气石对 Cd^{2+} 离子在 15, 25 和 35 条件下的吸附焓变分别为 24.69, 9.378, 2.333 kJ/mol , 均小于 40 kJ/mol , 所以电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附过程主要为物理吸附. 电气石对 Cd^{2+} 离子在 15, 25 和 35°C 的吸附 Gibbs 自由能变化值范围分别为 -15.77 , -16.78 和 -17.37 kJ/mol , ΔG 均小于 0, 说明电气石对 Cd^{2+} 离子在不同温度下的吸附是自发行过程. 通常物理吸附的 Gibbs 自由能的改变值小于化学吸附的 Gibbs 自由能改变值, 前者 ΔG 一般在 $0 \sim -20 \text{ kJ/mol}$, 而后者一般在 $-80 \sim -100 \text{ kJ/mol}$ ^[31]. 电气石对 Cd^{2+} 离子在不同温度下的吸附 ΔG 范围均在 $0 \sim -20 \text{ kJ/mol}$, 因此, 通过热力学参数推测电气石吸附 Cd^{2+} 离子过程主要为物理吸附作用, 可能是通过静电作用吸附金属离子. 本次研究的吸附熵变 ΔS 均大于零, 因为吸附过程中 ΔS 主要取决于两种作用, 即水合离子的解离和游离态离子被吸附两种作用, 水合离子解离导致熵增加, 而游离态离子被吸附导致熵减少, 由于一个水合 Cd^{2+} 解离时会解离出多个水分子, 即解离下来的水分子多于被吸附的 Cd^{2+} 离

表4 电气石对镉的吸附热力学参数

金属离子	$T(^{\circ})$	$\Delta G^{\circ} (\text{kJ/mol})$	$\Delta H^{\circ} (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ} (\text{J/mol})$
Cd^{2+}	15	-15.77	24.69	140.5
	25	-16.78	24.69	139.2
	35	-17.37	24.69	136.6

子导致吸附熵变为正值^[32].

2.6 电气石对 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附机理

(1) 电气石对水体自发极化. 溶液初始 pH 为 4.0 时, 电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附过程 pH 变化随时间变化见图 5. 吸附时间为 5 min 时 pH 就快速上升到 5.25, 30 min 后上升到 6, 180 min 后 pH 几乎稳定, 达 pH 6.4. 另外, 当溶液初始 pH 不同时, 电气石对 Cd^{2+} 离子吸附平衡后溶液 pH 变化见图 6. 吸附后溶液 pH 变化总体趋势是: 当初始 pH 为 2.0~6.0 之间, 吸附后 pH 比对应的初始 pH 高; 当初始 pH 为 7.0~8.0 之间, 吸附后 pH 比对应的初始 pH 低; 且除初始 pH 为 2.0 和 3.0 外, 电气石对溶液 pH 调整为 6.4 左右. 这充分证明了电气石对水体有自发极化的功能, 归因于电气石具有自发极化和永久的电极^[9]. 因为电气石加工成小颗粒时, 大量阳离子(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等大半径阳离子)沿着晶体不同方向露出电气石表面, 当电气石粉末加入水中时, 这些阳离子极易被水分子拖离晶体表面, 进入水相导致金属阳离子的失去使得矿物表面正电荷缺失而呈负电, 可吸引溶液中的 Cd^{2+} 离子, 导致更多 Cd^{2+} 离子被电气石吸附; 同时, Na^+ ,

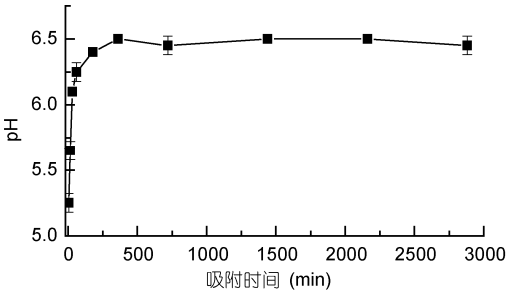


图5 电气石对 Cd^{2+} 离子吸附过程溶液 pH 随时间变化的动力学

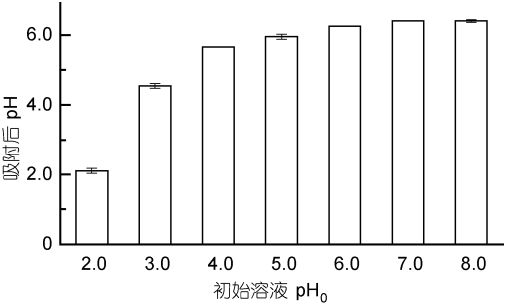


图6 电气石在不同酸性条件下对 Cd^{2+} 离子吸附平衡时 pH

Mg^{2+} 等金属阳离子解离后留下的空位可吸附水中的 H^+ , 使溶液的 pH 升高^[19]. 因此, 电气石具备自动调节溶液 pH 特性, 这是电气石区别于其他天然矿物材料的独有特性.

(2) 静电吸附. 为更好地理解电气石对 Cd^{2+} 离子吸附其他机理的存在, 对上述吸附等温线研究中吸附 Cd^{2+} 离子的电气石进行 Zeta 电位测定分析见图 7, 由图 7 可知, Zeta 电位在 15, 25 和 35 条件下分别在 -24~-13 mV, -23~-8 mV 和 -19~-4 mV 之间变化. 该 Zeta 电位的变化趋势和不同温度下吸附等温线所得出电气石对 Cd^{2+} 离子吸附量相一致. 因此, 电气石对 Cd^{2+} 离子吸附存在着静电吸附的过程.

(3) 离子交换. 电气石中含有 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等金属离子形成的表面吸附位点, 能够与溶液中的重金属离子进行离子交换, 测定吸附前后溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等金属离子的浓度有助于分析电气石对重金属离子的吸附机理. 本实验在溶液初始 pH 为 4.0 时, 用离子色谱法对不同温度吸附前后溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 的浓度进行测定, 将 Ca^{2+} , Mg^{2+} 与 K^+ 浓度记为总离子浓度与 Cd^{2+} 离子平衡吸附量线性分析的总结(图 8). 由图可知, 电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附量与溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 K^+ 离子的释放总量有一定的正相关性, 且在 15, 25 和 35℃ 下, 它们的相关系数分别为 $R_1^2=0.601$, $R_2^2=0.9738$ 和 $R_3^2=0.8918$, 因此, 电气石对酸性溶液中 Cd^{2+} 离子吸附过程存在着离子交换过程. 然而目前关于电气石对重金属吸附存在着离子交换的过程没有文献详细论述.

(4) FTIR 光谱分析. FTIR 光谱不仅能有效地表征电气石某些表面官能团, 也可以探索这些官能团与金属离子络合的变化过程. 本研究对温度为 25℃, pH 为 2.0, 3.0 和 4.0 条件下, 电气石吸附 Cd^{2+} 离子后的固体及电气石原样进行红外光谱分析. 由图 9 可知,

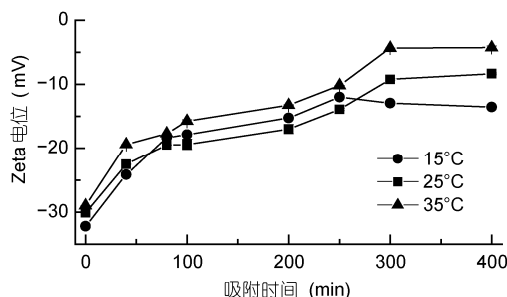


图 7 电气石对不同浓度 Cd^{2+} 离子在不同温度下吸附时 Zeta 电位变化

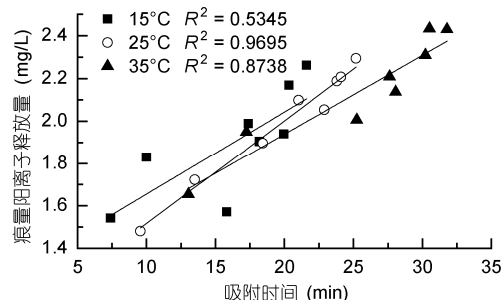


图 8 不同温度下 Cd^{2+} 离子吸附量与溶液中微量元素释放量的相关性

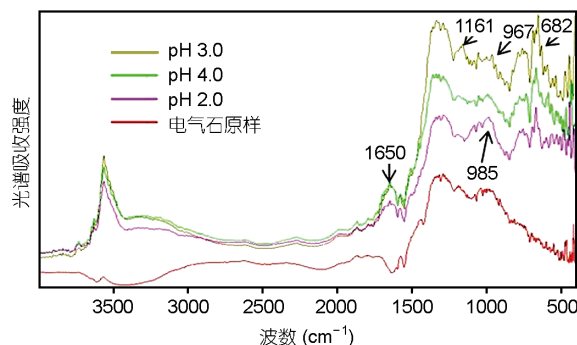


图 9 电气石原样及在不同 pH 下吸附后的红外图谱

未进行吸附的电气石和在不同 pH 下吸附 Cd^{2+} 离子后的电气石在波数 1161 和 682 cm^{-1} 之间有着明显的区别. 吸附 Cd^{2+} 离子的电气石在波数 1650, 1161~682 cm^{-1} 之间的峰强度比电气石原样明显增强, 并且在 1161, 985, 967 和 682 cm^{-1} 有着明显的不同. 1650 cm^{-1} 处增强, 归因于电气石结晶水的变形振动; 1161~682 cm^{-1} 之内峰强度增强归结于电气石结构内 Si-O-Si 和 Al-O-Si 在四面体中桥振动或者是 Al-和 Si-O 桥以及伪晶格振动^[19,33,34]. 吸附先后电气石在上述波段的丰度变化, 暗示着 Cd^{2+} 离子进入电气石结构内, 从而导致电气石结构变性和信号丰度的变化. 红外光谱的分析证实了电气石对 Cd^{2+} 离子是通过上述静电吸附和离子交换等物理和化学吸附作用进入了电气石结构中.

3 结论

通过电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附特性及吸附机理研究得出, 在酸性、中性及碱性条件下电气石对 Cd^{2+} 均有较好的去除效果; 特别是在强酸性(相对工业废水酸度)条件下, 电气石对重金属离子的去除优于其

他天然的或者修饰过的矿物材料. pH 为 4.0 时, 由 Langmuir 等温吸附模型得出, 电气石对 Cd^{2+} 离子的饱和吸附量在 15, 25 和 35℃时分别为 31.77, 33.11 和 40.16 mg/g. 吸附量随着 Cd^{2+} 离子溶液温度和初始浓度的增加而增加; 电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附符合二级动力学过程, 由此确定吸附过程中发生了化学吸附; 吸附热力学特征分析电气石对 Cd^{2+} 离子在不同温度下的吸附是自发吸热过程, ΔG 变化范围为

0~−20 kJ/mol, 表明吸附过程主要为物理吸附; 因此, 电气石对 Cd^{2+} 离子的吸附机理涉及到物理吸附和化学吸附, FTIR 光谱分析也证实物理和化学吸附机理的发生, 包括电气石的水体自发极化、静电吸附、离子交换等机理. 其中, 电气石的水体自发极化是电气石独有的特性. 总而言之, 电气石对酸性溶液中 Cd^{2+} 离子具有良好的吸附效果, 电气石在环境污染治理应用方面具有良好的发展前景.

参考文献

- Meleki A, Zazoli M A, Shokrzadeh M. Investigation of cadmium content in Iranian rice (*Oryza Sativa*): Its weekly intake. *J Appl Sci Environ Manage*, 2007, 11: 101–105
- Apiratikul R, Pavasant P. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. *Chem Eng J*, 2008, 144: 245–258
- Aşıl Y, Nurbas M, Açıkel Y S. Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant. *J Environ Manage*, 2010, 91: 724–731
- Chen X, Wright J V, Conca J L, et al. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ Sci Technol*, 1997, 3: 624–631
- Buerge-Weirich D, Hari R, Xue H, et al. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 328–336
- Davis J A, Fuller C C, Cook A D. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1477–1490
- Pehlivan E, Özkan A M, Dinc S, et al. Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} on dolomite powder. *J Hazard Mater*, 2009, 167: 1044–1049
- Fuat Y. Tourmaline: Software package for tourmaline, tourmaline-rich rocks and related ore deposits. *Comput Geosci*, 1997, 23: 47–59
- Kubo N T. Tourmaline group crystals reaction with water. *Ferroelectrics*, 1992, 137: 13–31
- Ruan D, Zhang L N, Zhang Z J, et al. Structure and properties of regenerated cellulose/tourmaline nanocrystal composite films. *Polym Phys: Part B*, 2004, 42: 367–373
- Nakamura T, Kubo T. The tourmaline group crystals reaction with water. *Ferroelectrics*, 1992, 137: 13–31
- 夏枚生. 电气石在循环水养殖水处理系统中的应用研究. 博士学位论文. 浙江: 浙江大学, 2005. 41–47
- Yoshio M. Physiology effects wearing AP fiber cloth special tourmaline crystal powder. *J Int Soc Life Inform Sci*, 2001, 19: 69–72
- Jiang K, Sun T H, Sun L N, et al. Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline. *J Environ Sci*, 2006, 18: 1221–1225
- 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕. 电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理探讨. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21: 192–195
- 刘峰, 蒋侃. 电气石超细粉体对废水中 Zn^{2+} 离子吸附的研究. *辽宁城乡环境科技*, 2004, 24: 32–34
- 祖恩东, 段云彪, 赵昆俞, 等. 电气石净化处理含 Cr^{6+} 废水的研究. *材料保护*, 2005, 38: 49–51
- 邹中云, 管俊芳, 李伟, 等. 电气石粉吸附 Pb^{2+} 的实验研究. *江苏环境科技*, 2006, 19: 22–24
- Wang C P, Wu J Z, Sun H W, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ ion from aqueous solutions by tourmaline as a novel adsorbent. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 8515–8523
- 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析. *分析科学学报*, 2005, 21: 129
- 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 锌(II)、镉(II)在伊利石上的吸附及解吸特征研究. *山东大学学报*, 2009, 44: 9
- Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 1999, 34: 451–465
- Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk A P, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 304: 21–28
- Yavuz Ö, Guzel R, Aydin F, et al. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish J Environ Stud*, 2007, 3: 467–471
- Cheung C W, Porter J, McKay G. Sorption kinetic Analysis for the removal of the cadmium ions from effluents using Bone Char. *Water Res*, 2001, 35: 605–612
- Rao K S, Mohapatra M, Anand S, et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *Int J Eng Sci Technol*, 2010, 2: 81–103
- Sahu R C, Patel R, Ray B C. Adsorption of $\text{Zn}(\text{II})$ on activated red mud: Neutralized by CO_2 . *Desalination*, 2011, 266: 93–97

- 28 Üçer A, Uyanik A, Aygün Ş F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Sep Purif Technol*, 2006, 47: 113–118
- 29 于明革, 陈英旭. 茶废弃物对溶液中重金属的生物吸附研究进展. *应用生态学报*, 2010, 21: 505–513
- 30 Feng Y J, Zhang Z H, Gao P, et al. Adsorption behavior of EE2 (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. *J Hazard Mater*, 2010, 175: 970–976
- 31 Nollet H, Roels M, Lutgen P, et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 2003, 53: 655–665
- 32 郝艳玲, 范福海, 刘再满. 坡缕石黏土对 Cu²⁺的吸附热力学. *矿物学报*, 2011, 31: 113–117
- 33 Mozgawa W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. *J Mol Struct*, 2000, 555: 299–304
- 34 Mozgawa W, Król M, Bajda T. Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents. *J Mol Struct*, 2009, 924–926: 427–433