

试验与研究

水化学条件对海泡石吸附重金属镍(Ni^{2+}) 离子的影响及其机制研究

罗伟锋, 叶海林, 富潇彬, 薛笋静, 叶细首, 柴少龙, 周虹, 楼华敏

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院 浙江杭州 311201)

摘要: 本论文用静态实验法研究了重金属镍(Ni^{2+})离子在海泡石上的吸附行为和机理, 考察了平衡时间、pH值、离子强度、腐殖酸、背景电解质阴、阳离子等水化学条件对吸附作用的影响。结果发现: $\text{Ni}(\text{II})$ 在海泡石上的吸附在很短的时间里就可以达到平衡。 $\text{Ni}(\text{II})$ 在海泡石上的吸附受体系pH值和离子强度影响很大, 在酸性条件下, 主要吸附机理是外层络合和离子交换, 而在碱性条件下, 主要的吸附机理是内层络合。背景电解质阴、阳离子对 $\text{Ni}(\text{II})$ 在海泡石上的吸附有一定的促进或抑制作用。在低pH值下, 腐殖酸在海泡石上吸附后形成了新的表面络合物而增强 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附, 而在高pH值的条件下, 腐殖酸存在于吸附体系时, $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附量明显小于 $\text{Ni}(\text{II})$ /海泡石吸附体系。本为的研究结果为环境中重金属离子和放射性核素的危害评估和有效治理提供了很好的参考。

关键词: 海泡石、吸附、腐殖酸、镍离子

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8719(2012)04-0018-05

STUDY ON THE EFFECTS AND MECHANISM OF WATER CHEMISTRY CONDITIONS TO ADSORPTION OF Ni^{2+} ON SEPIOLITE

LUO Wei-feng, YE hai-lin, FU xiao-bin, XUE sun-jing, YE xi-shou,
CHAI shao-long, ZHOU hong, LOU hua-min

(Hangzhou Institute for Environmental Protection, CCRI, Hangzhou, 311201, China)

Abstract: The adsorption behavior and mechanism of Ni^{2+} on sepiolite were studied by static experiment method in this work, and the effects of water chemistry conditions including balance time, pH, ionic strength, humic acid, anions and cations of background electrolyte on adsorption were investigated. The results showed that the adsorption of Ni^{2+} on sepiolite came to the balance in short time, and this adsorption was strongly affected by pH and ionic strength of reaction medium according to the following patterns: Ni^{2+} ions were adsorbed on sepiolite by outer complexation and ion exchange in acidic mediums; while, under alkaline conditions, the adsorption mechanism was changed into inner complexation. The anions and cations of background electrolyte showed positive or negative effects on the adsorption of Ni^{2+} on sepiolite. Under the condition of low pH, the adsorption of humic acid on sepiolite could produce the surface complex, which would enhance the adsorption of Ni^{2+} on sepiolite; in the medium at high pH, the humic acid was adsorbed in the system, and the adsorption amount of Ni^{2+} was much lower than the system of Ni^{2+} /sepiolite. This result will provide beneficial reference for hazard assessment and effective management of heavy metal ions and radionuclide in the environment.

Keywords: Sepiolite; adsorption; humic acid; Ni^{2+} ion

1 前言

我国粘土资源十分丰富,各种蒙脱石,伊利石,蛭石,高岭石,海泡石等天然粘土矿物在许多天然水体沉积物和土壤中也普遍存在,这些天然粘土矿物通过其固-液界面上的反应影响着其在环境中的溶解、风化、沉淀和晶体生长,还控制着微量元素在土壤、沉积物和水体系中的分配,从而对土壤-水界面、沉积物-水界面和其它一些天然水体系的反应中起非常重要的调控作用^[1-4]。在水处理等工业领域中,这些天然粘土矿物由于其水合表面的吸附能力而被用做离子交换剂和吸附材料,用于环境中典型污染物的去除和治理。这些天然粘土矿物/水界面上的反应十分复杂,对各种重金属离子和放射性核素的吸附结合能力取决于粘土固相表面性质、溶液条件和吸附质的性质,从而进一步控制着重金属离子和放射性核素在环境界面的迁移转化过程^[4-5]。因此,对这些天然粘土矿物界面化学过程展开深入的研究具有重要意义。在研究重金属离子和放射性核素对环境的潜在污染研究中,环境中的天然有机物如腐殖酸由于在环境中的普遍存在和对重金属离子或放射性核素的超强络合能力,腐殖酸的存在对于重金属离子和放射性核素的形态和化学行为的影响是研究重金属离子和放射性核素在环境中化学行为考虑的重要因素之一。大量的研究表明,一般情况下,腐殖酸对金属阳离子在矿物/腐殖酸表面的吸附在低 pH 值条件下具有很好的促进作用,而在高 pH 值条件下,腐殖酸往往会降低金属阳离子在矿物/腐殖酸表面的吸附^[6-7]。因此,研究腐殖酸对重金属离子和放射性核素与环境介质之间的相互作用的影响,尤为重要。

在核电发展过程中产生的放射性核素⁶³Ni(II)是一种非常重要裂变产物,其半衰期为96年。重金属离子Ni(II)和放射性核素⁶³Ni(II)的物化性质相同,因此,研究Ni(II)对于掌握放射性核素⁶³Ni(II)具有重要的意义^[1-3]。于是,本文以海泡石为粘土矿物代表,研究了重金属镍(Ni²⁺)离子在海泡石/水界面的吸附以及各种水化学条件对吸附的影响和内在关联机制。研究结果对于剖析放射性核素与环境介质的作用机理以及发展应用于核素治理的高效吸附材料具有重要意义。

2 实验过程

2.1 吸附实验过程

依次向聚乙烯离心管中加入一定量的海泡石吸附剂悬浮液、Ni²⁺离子溶液、背景电解质溶液、腐殖酸溶液等,用NaNO₃溶液调节体系的离子强度,用极少量的HNO₃或NaOH调节体系的pH达到所需值,然后将混合均匀的悬浮液在振荡器上振荡,当吸附达到平衡后,在离心机上离心分离,取一定体积的上清液,用原子吸收法测定上清液中Ni²⁺离子的浓度^[6,8]。

2.2 实验结果计算

本实验用吸附平衡前后体系中重金属离子浓度的差来计算吸附分配系数和吸附率,计算公式如下^[6,8]: $K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \cdot \frac{V}{m}$, 吸附率 $\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100\%$, K_d 代表重金属离子在固液两相的分配系数(mL/g), C_0 代表吸附前金属离子的初始浓度(mg/L), C_{eq} 代表吸附达到平衡后上清液中重金属离子的浓度(mg/L), m 代表吸附剂海泡石的用量(g), V 代表悬浮液的体积(mL)。

3 结果和讨论

3.1 平衡时间对吸附的影响

平衡时间对Ni(II)在海泡石上的吸附性能的影响见图1。从图1中可见,Ni(II)在海泡石上的吸附在最初的5个小时内达到平衡,然后随着平衡时间的增加,吸附率保持不变。Ni(II)等二价金属阳离子在无机矿物上能很快达到吸附平衡,而阴离子的吸附所需要的平衡时间较长。表面络合是很多阳离子吸附的主要机理。如此短的平衡时间也说明了Ni(II)在海泡石上的吸附主要是化学吸附而不是物理吸附。结果表明几个小时的接触时间就使吸附达到平衡了^[8],因此,下面的实验所采用的至少是20h接触时间,能够使吸附达到完全平衡。

3.2 pH对吸附的影响

pH值对Ni(II)在海泡石上的吸附性能的影响见图2。从图2中可以看出Ni(II)的吸附受到体系pH值的影响十分明显,具体如下:当体系的pH为2.0~6.0时,Ni(II)的吸附增加相对比较缓慢;当体系8.0>pH>6.0时,吸附率会迅速增加;当体系pH>8.0时,吸附率达到最大并保持不变。pH对Ni

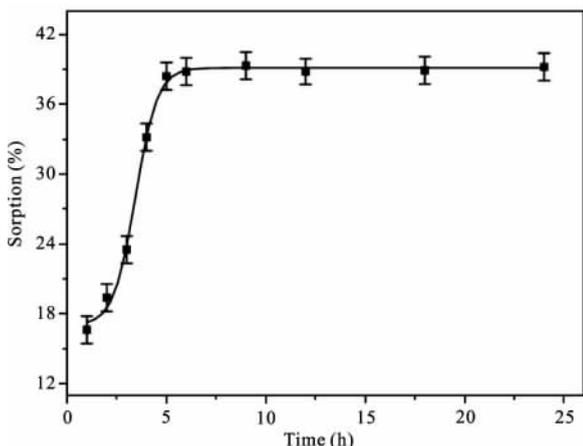


图1 平衡时间对吸附的影响

(II) 去除率的影响一方面可以从海泡石零电荷点 pH_{zpc} 的角度来考虑,当 $pH < pH_{zpc}$ 时,吸附剂表面带正电荷;当 $pH > pH_{zpc}$ 时,吸附剂表面带负电荷。随着 pH 的增大,海泡石表面带负电荷增大,而此时,吸附质仍然带正电荷,带负电荷的吸附剂与带正电荷的吸附质之间的静电吸附增强,从而导致金属离子的吸附率增大^[8,9]。另一个原因是,随着体系 pH 的增大,海泡石上的吸附位去质子化,有更多有效的吸附位,因此吸附剂与 $Ni(II)$ 离子的络合能力增强,从而使得 $Ni(II)$ 的吸附率增大^[6,8]。还有另一种解释是,随着 $Ni(II)$ 在海泡石上吸附进行, $Ni(II)$ 在海泡石表面不断富集,导致局部浓度过大,从而使 $Ni(II)$ 在较低的 pH 下开始沉淀而固定在海泡石上。 $Ni(II)$ 吸附率随 pH 的变化可能是以上几种原因共同作用的结果^[6]。

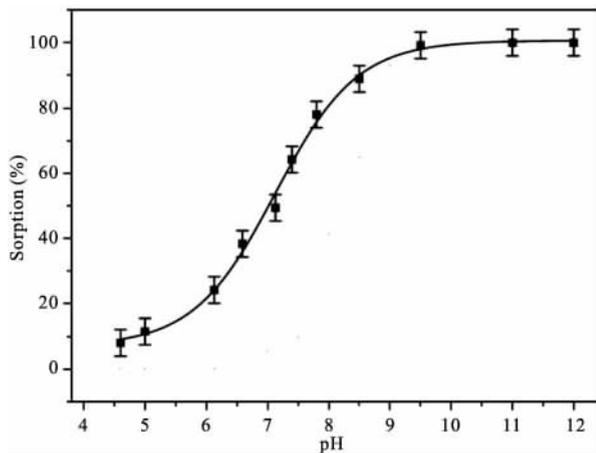


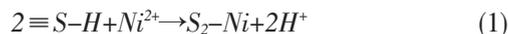
图2 溶液 pH 对吸附的影响

3.3 离子强度的影响

离子强度对 $Ni(II)$ 在海泡石上的吸附性能的影响见图 3。从图 3 中可以看出在酸性条件下, $Ni(II)$ 在海泡石上的吸附受到体系离子强度的影响十分明显;而在碱性条件下,观察不到离子强度对 $Ni(II)$ 吸附率的影响。从离子强度影响上可以推断出,在酸性条件下,离子交换是 $Ni(II)$ 在海泡石上吸附的主要原因;在碱性条件下,表面络合是 $Ni(II)$ 在海泡石上吸附的主要原因。 $Ni(II)$ 在海泡石上吸附机理很复杂,离子交换和表面络合是的主要原因^[9-10]。 $Ni(II)$ 在水溶液中的水解形态分布图见图 4 所示,从图中可以看到,当 $pH < 8.0$ 时,体系中 $Ni(II)$ 几乎只有 Ni^{2+} 一种形态,当 pH 在 $8.0 \sim 10.0$ 范围内,有 Ni^{2+} , $Ni(OH)^+$, $Ni(OH)_2$ 三种形态。结合 $Ni(II)$ 在海泡石上吸附实验结果,包括 pH 影响,离子强度影响等,我们推断 $Ni(II)$ 在海泡石上的吸附机理主要分两部分:当 $pH < 7.0$ 时,发生的是 $Ni(II)$ 与占据吸附位的氢离子和钠离子的之间的离子交换,在该 pH 值段 $Ni(II)$ 在海泡石上的吸附率随 pH 变化缓慢以及 $Ni(II)$ 在海泡石上的吸附率随着背景电解质离子浓度的增大而降低都是本假设的证明^[6,9]。

离子交换反应可以用下式描述:

与氢离子的交换:



与 Na^+ 离子的交换:



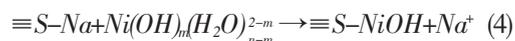
当 $pH > 7.0$ 时, $Ni(II)$ 与海泡石表面给电子体氧通过共价键形成内层络合物,此时, $Ni(II)$ 吸附率受 pH 值的强烈影响^[6,9]。

可能包括以下几个基本反应:

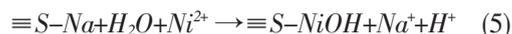
$Ni(II)$ 在水溶液中水解



$n > m$, $Ni(II)$ 水解形态与 Na^+ 离子的交换:



水合离子的同时水解和交换:



另外一个机理是 $Ni(OH)_2$ 沉淀的生成:



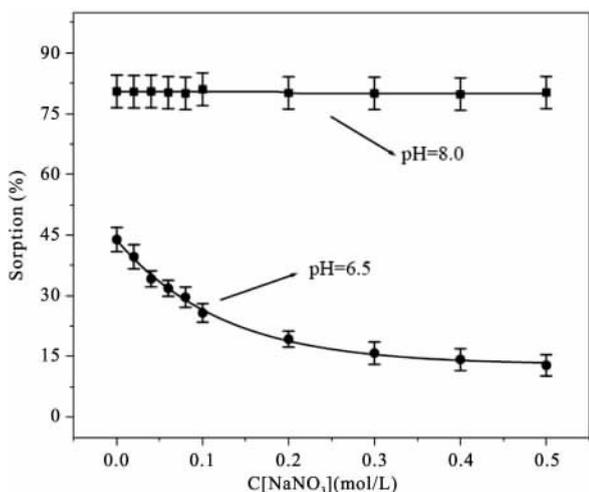


图3 溶液离子强度对吸附的影响

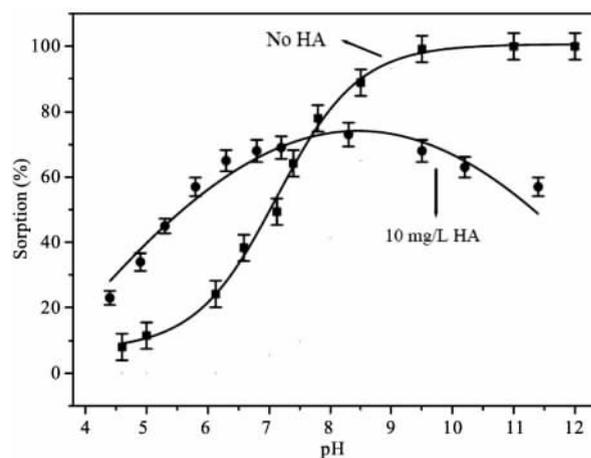


图5 腐殖酸对吸附的影响

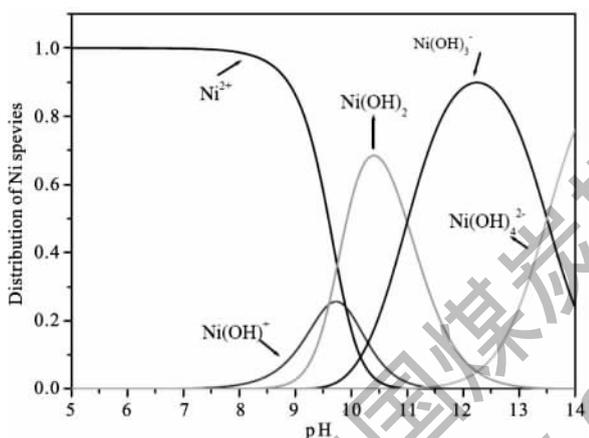


图4 水溶液中 Ni(II)的化学形态分布

3.4 腐殖酸对吸附的影响

图5表示在不同pH值下腐殖酸对Ni(II)在海泡石上吸附的影响。由图可见,在pH<7.0时,腐殖酸对Ni(II)在海泡石上的吸附有增强作用;当pH>7.0时,腐殖酸的存在对Ni(II)在海泡石上的吸附存在着抑制作用。由于腐殖酸具有大量的羧基、羟基等含氧功能团,所以容易与金属离子形成较强的络合物。在低pH值下,腐殖酸表面带负电荷,易于吸附在固体颗粒的表面^[6-8]。因此在低pH值下,腐殖酸在矿物上吸附后形成了新的表面络合物而增强Ni(II)的吸附。随pH值升高,腐殖酸存在时,Ni(II)的吸附量明显小于Ni(II)/海泡石体系,这与Ni(II)在溶液中的形态有关,Ni(II)与腐殖酸,溶液中少量的CO₃²⁻离子形成了Ni(II)(CO₃)⁺(腐殖酸)和Ni(II)(OH)²⁺(腐殖酸)络合物,该络合物随着腐殖酸在溶液中浓度的增加,而抑制了Ni(II)在海泡石上的吸附。

3.5 阳离子的影响

不同pH值下,不同阳离子Li⁺、Na⁺和K⁺对海泡石吸附Ni(II)的影响见图6所示,不同阳离子对Ni(II)在海泡石上的吸附率有很大的影响。从图中可以看出,当pH<7.0时,同一浓度下,阳离子对Ni(II)吸附的影响顺序是Li⁺<Na⁺<K⁺,表明体系中维持离子强度的阳离子会改变海泡石的表面性质,进而影响了海泡石对Ni(II)的吸附能力^[6,9,11]。同一浓度下Ni(II)吸附量在K⁺离子体系中最小,在Li⁺离子的体系中最小,这一顺序和它们的水合离子半径的大小顺序一致:K⁺=2.32,Na⁺=2.7和Li⁺=3.4Å。Ni(II)在海泡石上的吸附可以看成是Ni(II)与Li⁺/Na⁺/K⁺离子在海泡石表面的竞争吸附。K⁺离子的水合半径是三种阳离子中最小的,因此K⁺离子相对于另外两种离子来说,对吸附的影响也是最明显的^[6,9,11]。但是总的来说,单价碱金属离子对海泡石吸附二价金属离子的影响还是很微弱的。单价碱金属离子的浓度比金属离子的浓度高很多,在体系中加入金属离子之前,吸附剂已经和碱金属离子达到了预平衡,随后加入的金属离子在吸附剂上的吸附主要可以认为是金属离子与电解质离子的离子交换过程。

3.6 阴离子的影响

图7表示电解质阴离子ClO₄⁻、NO₃⁻、Cl⁻对Ni(II)在海泡石上吸附的影响。由图可知,在三种电解质中Ni(II)的吸附效果ClO₄⁻>NO₃⁻>Cl⁻。这种现象可能是因为以下几个原因:(1)Cl⁻和NO₃⁻与Ni(II)具有很强的络合或者配位作用,形成可溶性的络合物Ni(II)Cl²⁺,Ni(II)(NO₃)²⁺等,而ClO₄⁻的络合或

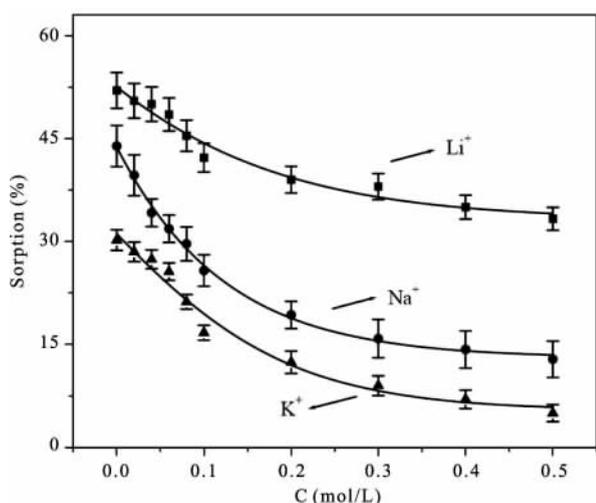


图6 溶液中共存阳离子对吸附的影响

配位能力比较弱,几乎不能与 Ni(II)形成络合物;(2)Cl⁻ 较 NO₃⁻ 和 ClO₄⁻ 更容易吸附到海泡石的表面。三种离子在海泡石表面上的吸附能力顺序为: Cl⁻ > NO₃⁻ > ClO₄⁻; (3) 阴离子的存在改变了海泡石表面的电荷状态,随无机酸根离子 ClO₄⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ 半径减小,阴离子或无机酸根离子降低或占据了更多表面吸附位^[8,9]。以上多种原因相互作用的结果导致 Ni(II)的吸附百分数随阴离子种类的不同而变化。

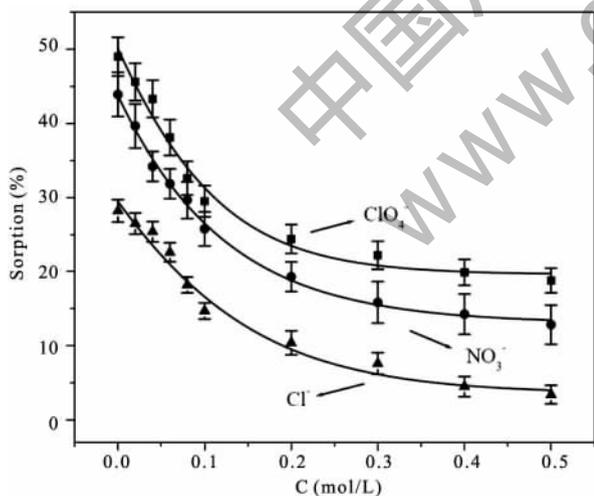


图7 溶液中共存阴离子对吸附的影响

4 结论

基于以上实验结果,我们可以得出下列结论: Ni()在海泡石上的吸附受到介质 pH 值的强烈

影响, Ni(II)的吸附率随着 pH 值的增大而增大。在酸性条件时, 吸附与离子强度大小有很强的依赖关系, 腐殖酸促进吸附作用, 离子交换是 Ni(II)在海泡石上的吸附主要机理; 在碱性条件时, 离子强度对吸附率几乎没有影响, 腐殖酸抑制吸附作用, 表面络合是其主要机理。溶液中的共存电解质阴、阳离子对吸附表现出一定的增强或较弱效应。海泡石对 Ni(II)较强的吸附能力, 是一种从大体积废液中吸附、固化、预浓缩放射性核素的合适材料。

5 参考文献

- [1] Echeverría, J.; Indurain, J.; Churio, E.; Garrido, J. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloid Surface A*, 2003, 218, 175-187.
- [2] Nachtegaal, M.; Sparks, D.L. Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37, 529-534.
- [3] d'Espinose de la Caillerie, J.B.; Kermarec, M.; Clause, O. Impregnation of γ -alumina with Ni(II) and Co(II) ions at neutral pH: hydroxalate-type coprecipitate formation and characterization. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117, 11471-11481.
- [4] Miller, A.W.; Rodriguez, D.R.; Honeyman, B.D. Upscaling sorption/desorption processes in reactive transport models to describe metal/radionuclide transport: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44, 7996-8007.
- [5] 侯立臣, 王继徽, 活化海泡石吸附性能研究, *污染防治技术*, 1999, 12(1): 40-42.
- [6] Xu, D.; Zhou, X.; Wang, X.K. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Applied Clay Science*, 2008, 39, 133-141.
- [7] Xu D., Wang X.K., Chen C.L., Zhou X., Tan X.L., Influence of Soil Humic Acid and Fulvic Acid on Sorption of Thorium (IV) on MX-80 Bentonite, *Radiochim. Acta*, 2006, 94: 429-434.
- [8] Yang, S.; Li, J.; Shao, D.; Hu, J.; Wang, X. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 109-116.
- [9] 邵大冬, 许笛, 王所伟, 范桥辉, 吴王锁, 董云会, 王祥科. pH 值和离子强度对放射性核素镍在 MX-80 黏土上的吸附影响和模型研究. *中国科学:化学*, 2008, 38, 1025-1034.
- [10] Hayes, K.F.; Leckie, J.O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 115, 564-572.
- [11] Esmadi, F.; Simm, J. Sorption of cobalt (II) by amorphous ferric hydroxide. *Colloids Surface A*, 1995, 104, 265-270.