

◆环境保护◆

有机复合改性膨润土固定尾矿浸出液中 Zn 的研究*

黄虎臣, 梁小凤, 付旺, 王维生**

(广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004)

摘要:本研究以钠基膨润土为原土, 采用尿素和壳聚糖对其进行复合改性。用扫描电镜、红外光谱和 X 射线衍射等方法对改性膨润土进行表征, 研究不同因素及模拟酸雨对改性膨润土固定尾矿浸出液中 Zn 的影响。结果表明, 改性膨润土对浸出液中 Zn 的固定率最高可达 86%, 固定时间可缩短至 3 h, pH 值可低至 4.5, 温度的影响较小。正交试验优化的固定条件: 改性膨润土投加量为 1.5 g/50 g 尾矿, pH 值为 5.0, 温度为 25℃。模拟酸雨试验表明改性膨润土在酸雨的平均 pH 值下仍有较好的效果。结构表征结果表明壳聚糖主要结合到膨润土表面, 而尿素主要插到膨润土层间。

关键词:膨润土 复合改性 Zn 尾矿 尿素 壳聚糖

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2021)03-0284-07

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20210830.002

0 引言

施用固定剂治理重金属污染成本较低, 操作方便, 是一种常用的方法。固定剂能与重金属发生吸附、沉淀、络合和离子交换等作用, 降低其迁移能力和危害^[1]。寻求高效便宜的固定剂是该方法的一个关键环节。常用的无机固定剂有膨润土、磷酸盐等^[2], 有机固定剂有生物炭、氧化石墨烯等^[3], 联合固定剂有生物炭-赤泥、石灰-有机肥等^[4]。须根据治理对象的具体情况选择合适的固定剂。

我国膨润土资源储量丰富, 价格低廉。膨润土具有较强的吸附能力, 改性后其吸附性能如吸附容量和

pH 范围等有较大改善, 具有较好的应用潜力^[5]。常用的膨润土无机改性剂有钠和钙等金属离子^[6], 有机改性剂有表面活性剂^[7]和壳聚糖^[2]等, 无机-有机复合改性剂有十二烷基苯磺酸钠- AlCl_3 、聚合氯化铝-十六烷基三甲基溴化铵等^[8]。另外, 高温、酸洗涤^[6]和微波^[9]等方法也能用于膨润土的改性。改性后的膨润土在重金属、氨氮、磷和有机物的吸附方面有更多的研究和应用^[2,9,10]。

广西河池市以山谷堆置尾矿的方式, 建有大量缺少防渗措施的尾矿库。覃柳妹等^[11]研究表明该地区酸雨较多, 且酸性较强(最低 pH 值约为 3.3, 平均 pH 值约为 4.6)。酸雨的侵蚀使尾矿中的重金属元

收稿日期: 2021-05-21

* 国家自然科学基金项目(41263007)和广西科技攻关项目(桂科重 1298002-2)资助。

【作者简介】

黄虎臣(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境污染控制研究。

【**通信作者】

王维生(1975-), 男, 教授, 主要从事土壤污染控制与修复研究, E-mail: wswang20@gxu.edu.cn。

【引用本文】

黄虎臣, 梁小凤, 付旺, 等. 有机复合改性膨润土固定尾矿浸出液中 Zn 的研究[J]. 广西科学, 2021, 28(3): 284-289, 300.

HUANG H C, LIANG X F, FU W, et al. Study on Fixing Zinc in Tailings Leachate by Organic Compound Modified Bentonite [J]. Guangxi Sciences, 2021, 28(3): 284-289, 300.

素不断溶出,进而迁移到地表水、地下水和土壤中,污染环境,危害人体健康。因此,研究酸雨条件下尾矿渗滤液中重金属元素的固定具有重要意义。本研究采用尿素和壳聚糖对膨润土进行复合改性,对改性膨润土进行表征,研究改性膨润土固定尾矿浸出液中 Zn 的性能,优化固定 Zn 的条件。

1 材料与方法

1.1 材料

材料:采集广西南丹县某锡矿尾矿库的表层样品(0-20 cm)。尾矿样品经风干研磨过 40 目筛后备用(检测分样进一步研磨过 100 目筛)。尾矿渗滤液的 pH 值为 7.8,其重金属 Zn、Cd 和 As 的浓度分别为 6.24,0.05,0.01 mg/L。Cd 和 As 的浓度低于国家污水综合排放二级标准的限值,Zn 的浓度超标(5.0 mg/L)^[12]。自广西宾阳县某厂购得钠基膨润土,其性质为 pH 值 9.0,阳离子交换量 0.465 mol/kg,95%的颗粒粒径小于 100 目。脱乙酰度 $\geq 90\%$ 的壳聚糖,购自上海伯奥生物科技有限公司;分析纯尿素,购自天津市津南区咸水沽工业园区;其他未标明试剂均为分析纯。

仪器设备:电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 5300,美国珀金埃尔默公司),扫描电镜(SU-8020,日本日立公司),红外光谱仪(Nexus470,美国尼高力仪器公司),X 射线衍射仪(DT-350,中国丹东东方射线仪器有限公司)等。

1.2 复合改性膨润土的制备

尿素-膨润土悬浊液的制备:分别称取 2.0 g 尿素和 50 g 膨润土,混合后研磨,加水搅拌成悬浊液。

质量浓度 1.0%的壳聚糖溶液的制备:称取 1.0 g 壳聚糖溶于 99 g 质量浓度为 2.0%的乙酸水溶液中。

复合改性膨润土的制备^[2]:在 80℃水浴条件下,缓慢地将 1.0%的壳聚糖溶液滴加到膨润土悬浊液中,边滴边搅拌,悬浊液保温 2 h,然后冷却,抽滤,水洗截留物 5 次。将截留物置于 80℃烘箱中干燥 24 h,取出后研磨过 200 目筛,即得尿素-壳聚糖有机复合改性膨润土。

1.3 试验方法

尾矿浸出试验:在 500 mL 去离子水中加入 50 g 尾矿,搅拌成悬浊液,调节其 pH 值,在常温下搅拌一定时间后,取悬浊液经 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 Zn 的浓度。浸出液 pH 值分别为 4.0,5.0,6.0,

7.0,浸出时间为 0-144 h。

固定尾矿浸出液中 Zn 的试验:在 500 mL 去离子水中加入 50 g 尾矿,搅拌成悬浊液,调节 pH 值和温度,加入一定量的改性膨润土,搅拌一定时间后,取悬浊液经 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 Zn 的浓度。以改性膨润土投加量、时间、pH 值或温度作为单因素变量,优化试验条件。改性膨润土投加量分别为 0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 g;浸出时间分别为 1,3,6,9,12 h;浸出液 pH 值分别为 3.0,4.0,4.5,5.0,6.0;浸出液温度分别为 25,30,35,40℃。

正交试验:试验步骤同单因素试验。由于难以量化酸雨的时间因素(频次和持续时间等),正交试验没有选择时间,而是选择了投加量、pH 值和温度作为因素。参考单因素试验结果,分别确定不同因素的 3 个水平,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验。

空白试验不添加未改性膨润土(原土)和改性膨润土,对照试验添加原土。每组试验设置 3 个平行。

1.4 分析方法

1.4.1 复合改性膨润土的表征

改性前后膨润土的微观形貌采用扫描电镜分析,放大倍数为 10 000 倍;其化学键或官能团信息采用红外光谱仪分析,操作条件:样品与 KBr 混合压片后,在 4 000-400 cm^{-1} 波数范围内测定其透过率;其晶体结构采用 X 射线衍射仪分析,操作条件:Cu-K α 辐射波长为 0.154 18 nm,电压 40 kV,电流 30 mA。

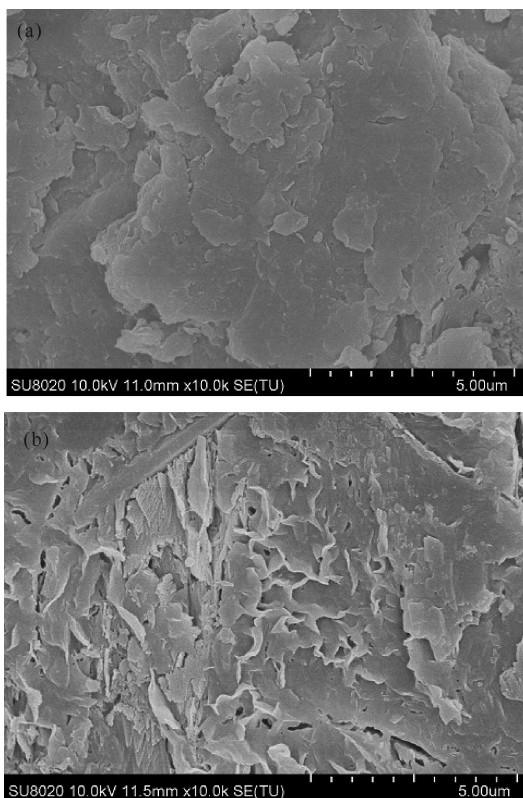
1.4.2 Zn 的测定

尾矿浸出液经 0.45 μm 滤膜过滤,滤液转移至容量瓶中,加入少许浓硝酸(GR)酸化后定容,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其中 Zn 的浓度。仪器操作参数:射频功率 1.3 kW,等离子气体流速 15 L/min,辅助气体流速 0.2 L/min,蠕动泵流速 1.5 mL/min 和雾化器气体流速 0.9 L/min。

2 结果与分析

2.1 改性膨润土的表征

原土表面较为光滑致密,改性膨润土表面粗糙松散,表明已有改性剂结合到了膨润土表面(图 1)。在波数为 1 384.49 cm^{-1} 处,改性膨润土较原土多出了酰胺振动吸收峰,说明尿素已经与膨润土结合(图 2)。膨润土改性之后,d001 峰较原土左移,其对应的 2θ 为 4.94°(图 3),根据布拉格方程^[13],计算原土和

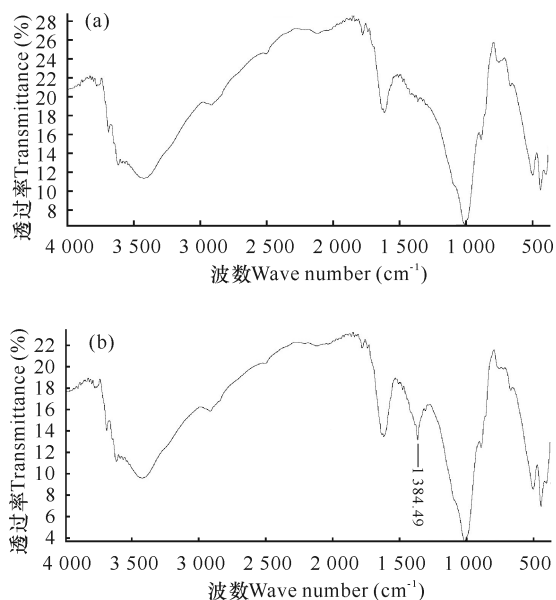


(a)原土,放大 1×10^4 倍;(b)改性膨润土,放大 1×10^4 倍

(a) Raw bentonite enlarge 1×10^4 times; (b) Modified bentonite enlarge 1×10^4 times

图1 原土和改性膨润土的SEM图

Fig.1 SEM images of raw and modified bentonite



(a)原土;(b)改性膨润土

(a) Raw bentonite; (b) Modified bentonite

图2 原土和改性膨润土的IR图

Fig.2 IR spectra of raw and modified bentonite

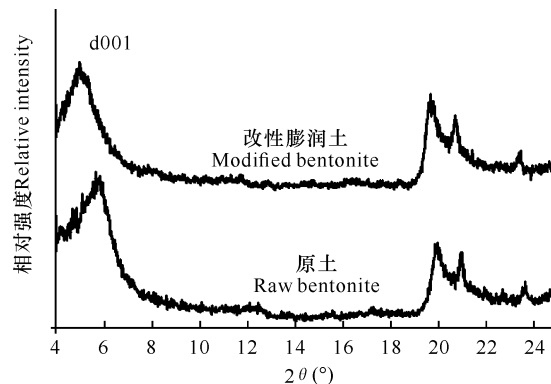


图3 原土和改性膨润土的XRD图

Fig.3 XRD images of raw and modified bentonite

改性膨润土的层隙分别为 1.57, 1.79 nm。改性剂和膨润土的简单混合不能改变膨润土的层隙。改性膨润土层隙的增加,表明改性剂插入膨润土层间,改性成功。

2.2 尾矿中 Zn 的浸出

浸出液 pH 值和浸出时间对浸出液中 Zn 的浓度有明显影响。浸出液 pH 值越低, Zn 的浸出浓度越高,达到最高浸出浓度的时间也越短。当浸出时间为 96 h, pH 值分别为 4.0, 7.0 时,浸出液中 Zn 的浓度分别为 54.03, 0.87 mg/L。pH 值分别为 4.0, 5.0, 6.0 时,浸出液中 Zn 的浓度达到最大的时间分别为 12, 72, 120 h, 而 pH 值为 7.0 时,浸出液中 Zn 的浓度一直很低(图 4)。文献统计结果表明当地酸雨的年均 pH 值为 4.6, 为增加改性膨润土的实用性,后续试验选定 pH 值为 4.0, 浸出时间为 12 h。

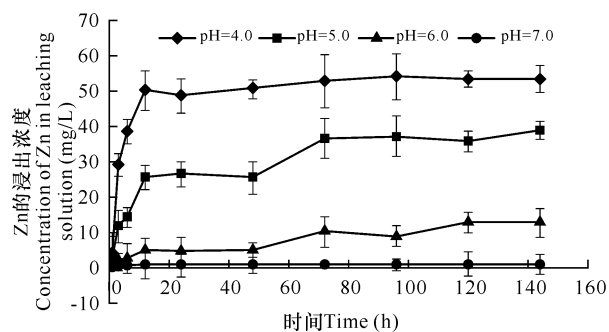


图4 浸出液 pH 值和浸出时间对浸出液中 Zn 浓度的影响

Fig.4 Effects of pH and leaching time on the concentration of Zn in the leaching solution

2.3 改性膨润土对 Zn 的固定

2.3.1 膨润土投加量对浸出液中 Zn 固定率的影响

膨润土投加量对浸出液中 Zn 的固定率有明显影响,投加量相同时改性膨润土的固定效果明显优于原土。原土和改性膨润土投加量较低时,随投加量的增加,其对 Zn 的固定率逐渐增加。改性膨润土的投

加量在 1.5 - 2.5 g 时, Zn 的固定率较高并保持稳定。确定改性膨润土投加量为 1.5 g/50 g 尾矿(图 5)。

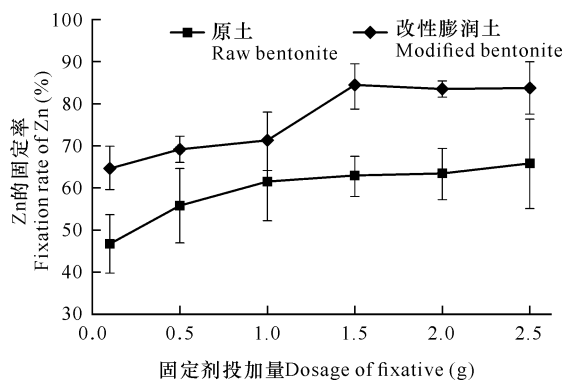


图 5 原土和改性膨润土投加量对浸出液中 Zn 固定率的影响

Fig. 5 Effects of the dosages of raw and modified bentonite on the fixation rate of Zn in the leaching solution

2.3.2 浸出时间对浸出液中 Zn 固定率的影响

浸出时间对浸出液中 Zn 的固定率有明显影响,浸出时间相同时改性膨润土对 Zn 的固定率明显优于原土。浸出起始阶段 Zn 的浓度较低(图 4),而原土和改性膨润土对 Zn 的吸附较快,导致 Zn 的固定率迅速上升,在 3 h 后达到最大值(图 6)。其后 Zn 的浸出浓度快速增加(图 4),原土因固定容量较小,其对 Zn 的固定率明显下降,而改性膨润土的固定容量相对较大,其对 Zn 的固定率只是轻微下降(图 6)。

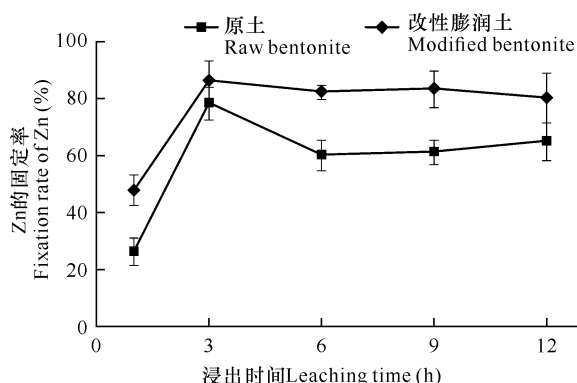


图 6 浸出时间对浸出液中 Zn 固定率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on the fixation rate of Zn in the leaching solution

2.3.3 浸出液 pH 值对 Zn 的固定率的影响

使用原土时浸出液 pH 值对 Zn 的固定率有重要影响,而使用改性膨润土时影响相对较小。pH 值相同时改性膨润土对浸出液中 Zn 的固定率都明显高

于原土。当 pH 值从 3.0 增至 4.5 时,原土和改性膨润土对浸出液中 Zn 的固定率都增至最高,并在之后基本保持不变(图 7)。

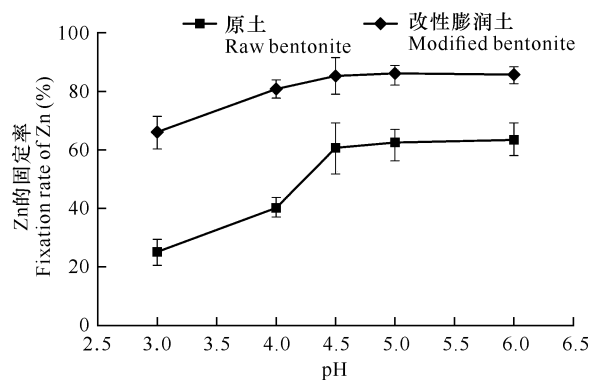


图 7 pH 对浸出液中 Zn 固定率的影响

Fig. 7 Effect of pH on the fixation rate of Zn in the leaching solution

2.3.4 温度对浸出液中 Zn 固定率的影响

膨润土改性前,温度对浸出液中 Zn 固定率的影响较大,改性后温度的影响则较小。在试验的温度范围内,投加原土时 Zn 的固定率变化大于 10%,而投加改性膨润土时变化小于 5%(图 8)。

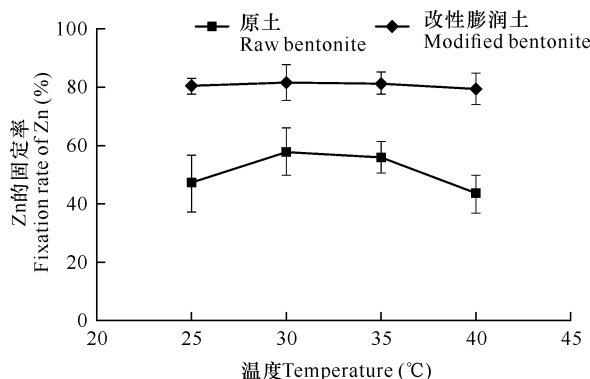


图 8 温度对浸出液中 Zn 固定率的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the fixation rate of Zn in the leaching solution

2.4 正交试验

正交试验的结果见表 1。极差分析的结果显示 R_B 最大,表明 pH 值是影响浸出液中 Zn 固定率的主要因素。优化的固定条件组合为 $A_2B_3C_1$ 。由于投加量的 R 值较小,对 Zn 固定率的影响较小,考虑成本因素,确定投加量为 1.5 g/50 g 尾矿。最后优化的固定条件为改性膨润土投加量为 1.5 g/50 g 尾矿, pH 值为 5.0,温度为 25°C。在此条件下,改性膨润土对浸出液中 Zn 的固定率为 84.5%。

表 1 正交试验的结果

Table 1 Result of orthogonal experiment

试验号 Experiment number	A (投加量, g) A (Adding amount, g)	空列 Empty column	B (pH 值) B (pH value)	C (温度, °C) C (Temperature, °C)	固定率 Fixation rate (%)
1	1.5	1	4.0	25	77.7
2	1.5	2	4.5	30	79.9
3	1.5	3	5.0	35	83.9
4	2.0	1	4.5	35	80.4
5	2.0	2	5.0	25	84.9
6	2.0	3	4.0	30	78.3
7	2.5	1	5.0	30	84.0
8	2.5	2	4.0	35	77.8
9	2.5	3	4.5	25	81.6
K1	241.5	242.1	233.8	244.2	
K2	243.6	242.6	241.9	242.2	
K3	243.4	243.8	252.8	242.1	
k1	80.6	80.7	78.0	81.4	
k2	81.2	80.9	80.6	80.7	
k3	81.1	81.3	84.3	80.7	
极差 Range R	0.6	0.6	6.3	0.7	
因素主次 Factor priority	B>C>A				

3 讨论

膨润土有较高的阳离子交换量, 外来阳离子可置换其中的 Al^{3+} 及部分 Si^{+} , 导致少量负电荷占据膨润土层间位置。壳聚糖中含有氨基, 氨基在酸性溶液中结合 H^{+} 从而带正电荷, 带正电荷的壳聚糖可通过静电作用结合到膨润土的表面^[14]。壳聚糖分子量较大, 能结合到膨润土表面, 但难以插层到膨润土层间^[15]。尿素富含氨基, 可通过离子交换作用嵌入膨润土层间^[2]。结合本研究改性膨润土的制备和表征, 以及文献研究结果, 可以合理推测壳聚糖主要通过静电作用结合到膨润土表面, 而尿素主要通过离子交换作用插到膨润土层间。

广西河池市酸雨相对较多, 降落有高峰期和稀少期, 其最低 pH 值约为 3.3, 平均 pH 值约为 4.6^[11]。为增强改性膨润土的实际应用潜力, 须结合当地酸雨的特点, 研究酸性较强时改性膨润土固定浸出液中 Zn 的效果。试验结果表明, 改性膨润土对浸出液中 Zn 的固定率远高于原土, 且受 pH 值的影响相对较小。pH 值对原土固定 Zn 的影响较大, 原因推测为

原土主要通过表面吸附来固定浸出液中的 Zn, 而表面吸附易受 pH 值的影响。pH 值对改性膨润土固定 Zn 的影响相对较小, 原因推测为改性膨润土固定 Zn 的机制不易受 pH 值的影响。改性膨润土可通过多种机制固定溶液中的重金属, 如离子交换、络合物沉淀吸附, 以及粘土类矿物层间吸附等^[16]。经过有机复合改性后, 膨润土表面的络合(螯合)基团, 以及层间的络合(螯合)剂能与 Zn 形成稳定的络合(螯合)物^[17], 这种固定 Zn 的机制不易受 pH 值的影响。pH 值为 3.0 时, 改性膨润土对浸出液中 Zn 的固定率大于 60%; pH 值为 4.5 时, 固定率达到最高, 之后保持稳定。试验结果表明改性膨润土适用于河池等多酸雨地区。

4 结论

本研究成功制备了尿素-壳聚糖有机复合改性膨润土, 对其进行了 SEM、IR 和 XRD 分析。根据分析结果, 推测膨润土的改性机理是壳聚糖主要通过静电作用结合到膨润土表面, 而尿素主要通过离子交换作用插到膨润土层间。二者结合共同增强了改性膨润

土固定尾矿浸出液中 Zn 的作用。

经单因素试验和正交试验优化后,改性膨润土的使用条件是投加量为 1.5 g/50 g 尾矿,pH 值为 5.0,温度为 25℃。在优化条件下,改性膨润土固定尾矿浸出液中 Zn 的过程较为快速,3 h 即可达到最高固定率 86%。模拟酸雨试验表明改性膨润土适用于多酸雨地区。本研究结果对在酸雨条件下固定尾矿浸出液中的 Zn 具有一定的实际应用价值。

参考文献

- [1] YANG Y Y, YE S J, ZHANG C, et al. Application of biochar for the remediation of polluted sediments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404 (Pt A): 124052. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124052.
- [2] 谈宇,付旺,廖好婕,等.复合改性膨润土固定尾矿中 Zn 的研究[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 381-386.
- [3] 刁卓凡,庞宏伟,唐昊,等.磁性竹荪生物炭材料对水中铀的高效去除与机理[J]. *科学通报*, 2020, 65(34): 3954-3964.
- [4] 翁瑕,龙海洋,杨昕蒙,等.联合改良剂对桉树吸收重金属的作用——以矿区土壤中 Cd、Zn 和 Cu 为例[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(9): 3911-3918.
- [5] 王阳.改性膨润土及其复合材料去除水中染料的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(10): 2480-2484.
- [6] 刘子森,张义,王川,等.改性膨润土和沉水植物联合作用处理沉积物磷[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(2): 665-674.
- [7] 赵鹏,苏子龙,何剑伟,等. DSB + CPB 复合改性膨润土对磷酸盐的吸附[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 906-916.
- [8] 张广兴,邵红,李云娇,等.复合改性膨润土对氨氮废水的吸附及脱附[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1494-1500.
- [9] 陈仕稳,聂锦旭,谢伟楠,等.改性膨润土颗粒对微污染水中有有机物和氨氮的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2739-2744.
- [10] 刘子森,张义,贺锋,等.改性膨润土对杭州西湖沉积物各形态磷的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(6): 2445-2453.
- [11] 覃柳妹,黄奎贤,王景,等.2005~2010 年河池市酸雨变化趋势和特征分析[J]. *广西科学院学报*, 2011, 27(2): 102-104.
- [12] 北京市环境保护科学研究院.污水综合排放标准:GB 8978-1996 [S].北京:中国标准出版社,1998.
- [13] ANIRUDHAN T S, LEKSHMI G S, SHAINY F. Synthesis and characterization of amidoxime modified chitosan/bentonite composite for the adsorptive removal and recovery of uranium from seawater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 248-261.
- [14] CHENG H M, ZHU Q, WANG A W, et al. Composite of chitosan and bentonite cladding Fe-Al bimetal: Effective removal of nitrate and by-products from wastewater [J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109336. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109336.
- [15] BENSALAM S, HAMDI B, CONFETTO S D, et al. Characterization of surface properties of chitosan/bentonite composites beads by inverse gas chromatography [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 1448-1459.
- [16] UDDIN M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 438-462.
- [17] KOSTENKO L, ARTIUSHENKO O, KOVALCHUK T, et al. Preparation and characterization of organo-functionalized bentonite clay bearing aminophosphonic groups in heavy metal uptake [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103434. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103434.

$\text{a}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ and $0.0001 \text{ kg} \cdot \text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{C} \cdot (100 \text{ mm})^{-1}$, respectively. Land use change has a significant impact on NPP, in which urban expansion has a very significant negative effect on NPP ($P < 0.0001$), while ecological restoration has a very significant positive effect on NPP ($P < 0.0001$), and the impact of urban expansion on NPP is much higher than that of ecological restoration on NPP. The results can provide a reference for understanding the response of NPP to climate change, and provide a theoretical basis for ecosystem restoration, spatial planning and ecological civilization construction in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area.

Key words: NPP, climate change, temperature, precipitation, Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area

责任编辑:米慧芝

(上接第 289 页 Continued from page 289)

Study on Fixing Zinc in Tailings Leachate by Organic Compound Modified Bentonite

HUANG Huchen, LIANG Xiaofeng, FU Wang, WANG Weisheng

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

Abstract: In this study, as the raw material, sodium bentonite was modified with urea and chitosan. The modified bentonite was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The effects of different factors and simulated acid rain on Zn in the leaching solution of modified bentonite fixed tailings were studied. The results showed that the fixation rate of modified bentonite on Zn in the leaching solution could reach up to 86%, the fixation time could be shortened to 3 h, the pH value could be as low as 4.5, and the temperature had a little effect. The optimized fixed conditions of the orthogonal test were as follows: the dosage was 1.5 g/50 g tailings, the pH value was 5.0, and the temperature was 25°C. The experiment of simulated acid rain shows that the modified bentonite was still has a good effect under the average pH value of acid rain. The results of structural characterization showed that chitosan was mainly bound to the surface of bentonite, while urea was mainly intercalated between the bentonite layers.

Key words: bentonite, compound modification, zinc, tailings, urea, chitosan

责任编辑:陆雁



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch>