

有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响

白庆中, 宋燕光, 王晖(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 实验选用填埋场垃圾降解过程中“产酸阶段”和“产甲烷阶段”产生的己酸和腐殖酸及重金属 Cd、Pb、Ni、Zn 和 Mn 为研究对象, 研究有机物存在对粘土吸附重金属的影响. 结果表明: 粘土对纯重金属的吸附随着溶液 pH 值升高而增强; 对己酸的吸附随着溶液 pH 值升高而增强, 对腐殖酸的吸附随着溶液 pH 值升高而减弱. 当溶液中己酸和重金属共存时, 由于竞争吸附使得粘土对重金属的吸附能力普遍有较小幅度的下降; 当溶液中存在腐殖酸和重金属共存时, 粘土对重金属的吸附能力增强, 主要是由于酸性条件下富里酸发生解离后与重金属络合, 其络合物与粘土颗粒有一定的结合能力, 增强了粘土对重金属的吸附能力.

关键词: 粘土; 重金属; 有机酸; 络合; 吸附

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0064-04

Effect of Organic Acids on Heavy Metal Migration in Clay

Bai Qingzhong, Song Yanguang, Wang Hui(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: The organic acids resulting from the waste degradation process in the landfill and heavy metal ions are chosen as the research model. The adsorption experiments show that the adsorption of pure heavy metal and hexanoic acid by clay increases with an increase of pH and that of humic acid by clay decreases with pH increase. When hexanoic acid and heavy metal ions coexist in the solution, the adsorption of metal ions by clay tends to decrease because of the competitive adsorption of hexanoic acid. However, the presence of humic can enhance the adsorption of heavy metal ions because of its complexation with metal ions after dissociation in acidic condition.

Keywords: clay; heavy metal; organic acids; complex; adsorption

本文针对垃圾填埋场渗滤液中有机物和重金属共存的条件, 研究有机物存在对重金属在粘土衬层中吸附能力的影响, 这对填埋场垃圾渗滤液的综合防治和控制重金属污染、保护地下水资源具有重要意义.

1 试验方法

1.1 实验样品的选取

(1)土壤介质的选取 本实验土样所用的粘土, 采自北京密云地区. 实验样土的性质见表 1 和表 2.

由表 2 中部分重金属含量可见, 所采用的密云粘土未受重金属污染, 对重金属吸附实验不会产生附加影响.

(2)有机物的选取 采用己酸和腐殖酸作为实验用有机酸, 其中己酸是垃圾填埋过程中

表 1 实验样土的组成/%

矿物质部分全量组成									烧失量	含水量	有机质
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅			
69.16	16.73	5.13	2.77	2.38	1.52	0.97	0.85	0.18	2.62	2.29	< 2.62

产酸阶段的典型挥发性有机酸, 腐殖酸是产甲烷阶段的典型有机酸. 采用的腐殖酸为市售的合成腐殖酸. 有机物浓度分别约为: 己酸 200g/L, 腐殖酸 40mg/kg, 均为有机酸在渗滤液中的

基金项目: 国家“八五”科技攻关项目, 获 1998 年国家教育部科技进步二等奖
作者简介: 白庆中(1945~), 男, 硕士, 教授, 主要从事环境科学与工程研究.
收稿日期: 1999-11-29

典型浓度.

(3) 实验用重金属的选取 填埋场渗滤液中具有显著环境危害性的重金属主要包括: Cd、Cr、Cu、Pb、Ni、Zn、Mn 和 Hg 等. 因此, 实验选定 Cd、Pb、Ni、Zn 和 Mn 作为有害污染物, 实验重金属的浓度见表 3, 这些浓度均为重金属在渗滤液中的相应浓度.

表 2 实验样土的部分重金属含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Mn	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
641	98	93	58	55	23

表 3 实验用重金属溶液浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

重金属溶液	CdCl_2	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$	NiCl_2	ZnCl_2	MnSO_4
浓度	1×10^{-5}	5×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-4}	2×10^{-4}

1.2 实验方法和步骤

(1) 实验方法 为确定有机酸的存在对重金属吸附产生的直接影响, 以两相实验作为背景实验, 分别研究重金属与粘土之间的反应和有机酸与粘土之间的反应. 在两相实验的基础上, 再进行重金属、粘土和有机物的三相实验. 将两相实验的结果与三相实验的结果进行比较, 以获得有机酸对重金属在粘土中吸附能力的影响.

按固液比 100: 1, 称取 500mg 干粘土, 分别加入 50ml 的重金属溶液、有机酸溶液、重金属和己酸混合溶液、重金属和腐殖酸混合溶液, 再调节 pH 值为 3、4、5、6、7 和 8, 制成一系列不同的实验样品.

(2) 实验步骤 将样品在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 条件下, 于 HZQ-XL 振荡培养箱上缓慢震荡 $12\pm 1\text{h}$; 震荡后的样品静置 24h, 于 LG10-2.4A 高速离心机上以 $4000\text{r}/\text{min}$ 的转速离心 5min; 取上清液用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜压滤, 分别以日立 180-80 型原子吸收分光光度计测定重金属浓度, 以 SHIMA DZU 公司的 TOC-5000 型 TOC 仪测定己酸浓度, 以天美-80 型紫外分光光度计测定腐殖酸的浓度.

2 实验结果分析及讨论

2.1 实验结果

2.1.1 两相实验结果

(1) 重金属吸附实验测定结果 将重金属溶液 50ml 与 500mg 粘土混合, 分别调节 pH 值为 3、4、5、6、7 和 8. 然后将样品经振荡、静置、离心、压滤后, 测定上清液中重金属的浓度, 确定其吸附百分数. 测定结果见图 1.

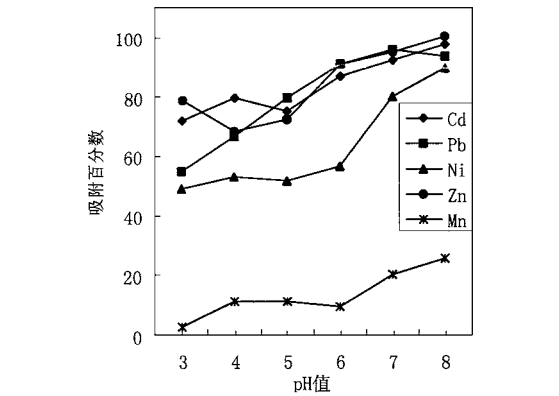


图 1 重金属吸附百分数随 pH 值的变化曲线

(2) 有机酸吸附实验测定结果 分别将 50ml 己酸和 50ml 腐植酸溶液与 500mg 粘土样品混合, 然后调节溶液 pH 值分别为 3、4、5、6、7 和 8 之后, 此后, 将样品分别振荡、静置、离心、压滤后测定上清液中己酸和腐植酸的浓度, 确定其吸附百分数. 测定结果见图 2.

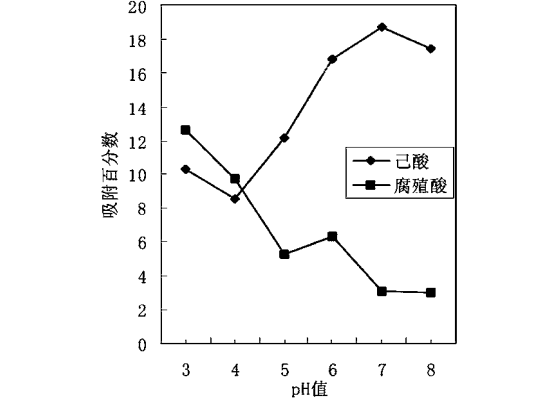


图 2 己酸、腐植酸吸附百分数随 pH 值的变化曲线

2.1.2 三相实验结果

将重金属-己酸混合液、重金属-腐植酸混合液分别与粘土混合, pH 值分别调到 3、4、5、6、7 和 8. 然后, 将样品振荡、静置、离心、压滤后测定上清液中重金属的浓度, 确定其吸附百分

数. 重金属-己酸-粘土三相实验的测定结果见图 3, 重金属-腐殖酸-粘土三相实验的测定结果见图 4.

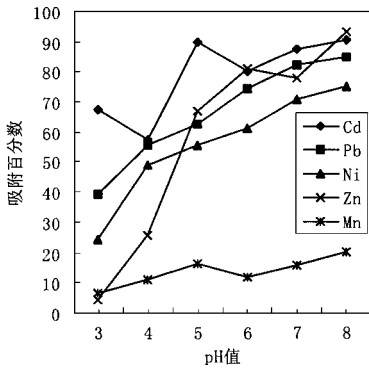


图 3 己酸存在条件下吸附百分数随 pH 的变化曲线

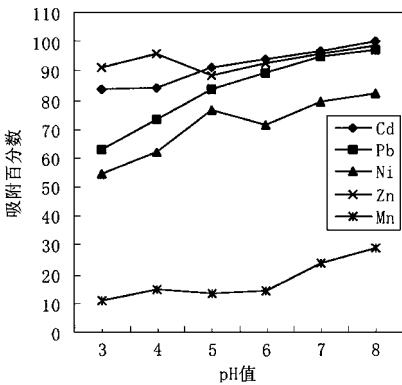


图 4 腐殖酸存在条件下吸附百分数随 pH 值的变化曲线

2.2 结果分析

(1) 重金属吸附实验结果分析 由图 1 可以看出, 粘土对重金属的吸附随土壤溶液的 pH 值升高而增强. pH < 6 时, 吸附相对较弱; pH > 6 时, 吸附较强. 其中, 粘土对重金属 Cd、Pb 和 Zn 的吸附能力较强, 在 pH 为 3~8 的范围内, 吸附百分数均可达到 60% 以上; 对 Ni 的吸附也相对较强, pH < 6 时吸附百分数为 50% 左右, pH > 6 时吸附能力大大提高. 粘土对 Mn 的吸附能力则较差, 只有 20% 左右, 即使在 pH > 6 时, 吸附能力仍较低.

粘土对各种重金属吸附能力的不同主要有以下几个原因: ①在一定范围内, 粘土对重金属的吸附能力随重金属离子浓度的升高而增强; ②粘土对重金属的非专性吸附, 即离子交换吸

附能力顺序一般是: Cd > Pb > Ni > Zn > Mn; ③粘土对重金属离子的专性吸附, 即土壤胶体表面与被吸附离子间通过共价键、配位键而产生的吸附能力不同, 重金属离子的专性吸附与土壤溶液 pH 值密切相关, 在多种重金属离子中, 以 Pb、Cu 和 Zn 的专性吸附亲和力最强.

(2) 有机酸吸附实验结果分析 由图 2 可见, 粘土对有机酸的吸附能力很弱. 粘土胶体对己酸的吸附随 pH 值的升高而增强, 但最高只有 18% 左右; 粘土胶体对腐殖酸的吸附则随 pH 值的升高而降低, 即使在酸性条件下, 吸附百分数也只有 10% 左右.

带负电的有机物质被带负电的粘粒所排斥, 通常很少或不被吸附. 然而, 有机酸的阴离子特性是依赖于 pH 值的, 通过 H-键键合和范德华力在 pH 值降至酸性基(不解离态分子)的 pK_a 以下时, 有机酸可被粘粒吸附, 粘粒对腐殖酸的吸附就是一例. 另一方面, 当一种多价阳离子(例如土壤中的 Fe、Al、Ca 和 Mg 离子等)出现在交换复合体上时, 有机阴离子也可与粘粒结合. 在这种情况下, 阳离子中和粘粒上的负电荷和有机分子的酸性基团而形成盐桥(粘粒-M-OOCR). 盐桥作用可以发生在己酸-粘粒体系, 是因为己酸的有机碳链不长, 易于和粘粒表面空位及多价阳离子形成链状结构; 而对于具有复杂结构的腐殖酸, 盐桥作用则很难发生. 但即使是己酸在粘粒表面的吸附也远小于带正电荷的重金属阳离子. 因此, 在重金属-有机酸粘粒体系中, 对于吸附空位, 重金属远比有机酸具有竞争优势, 所以在三相体系中可以不把粘粒对有机酸的吸附作为主要的考虑因素.

(3) 己酸对重金属吸附的影响 由图 3 可见, 土壤溶液中存在己酸时, 粘土对重金属的吸附仍符合吸附百分数随 pH 值增加而增大的变化规律, 但吸附能力普遍有较小幅度的下降, 其中尤以 Pb 和 Zn 最为明显. 重金属 Ni 和 Cd 在弱酸区, 吸附能力有所增强; 而金属 Mn 在整个酸性区域的吸附能力都比无己酸存在的条件下有所提高.

己酸的链状结构不具有可形成络合物的多

齿配体, 又与粘粒有一定的结合能力, 因此与重金属离子产生竞争吸附, 减弱了粘粒对重金属的吸附。金属 Mn 在酸性区域的吸附百分数的增加, 是由于溶液中的 Mn 浓度相对较高, 除被粘土吸附外, 还参与了己酸的盐桥作用, 从而使溶液中金属浓度有所降低。从上述实验结果可以看出, 填埋场产酸阶段渗滤液中的挥发性小分子有机酸的存在, 将和渗滤液中的重金属形成竞争吸附, 因此将减弱填埋场衬层对重金属的吸附; 减弱的幅度依重金属的不同和有机酸的不同而不同。由本实验的结果来看, 己酸对 Zn 的影响最大, 对 Pb 的影响也较大。

(4) 腐殖酸对重金属吸附影响 由图 4 可知, 由于腐殖酸的存在, 粘粒对重金属的吸附均有所增强; 腐殖酸是含有多种官能团的具有很高活性的大分子混合物, 这类物质的存在对粘土吸附重金属的影响则较为复杂, 与重金属及粘粒之间的作用机制也较多。腐殖酸中能与重金属发生作用的主要有富里酸与胡敏酸, 它们与多价阳离子形成可溶与不溶的络合物, 其决定因素主要是饱和度。富里酸由于其高度酸性和较低的分子量, 它的金属络合物的溶解度大于胡敏酸的。当胡敏酸与富里酸溶解于水中时, 酸性基团发生解离, 由于带电基团排斥的原因, 分子成为伸展的结构。但当溶液中存在金属离子时, 则通过形成盐而降低电荷, 分子便萎缩, 因而降低了溶解度。富里酸发生解离与重金属络合, 其络合物与粘粒有一定的结合能力, 增强了粘土对重金属的吸附能力。同时, 富里酸结合在粘粒的表面活性位置上, 形成对微量金属作用更强的离子交换中心。这些作用均加强了粘粒对重金属的吸附。在中性及弱碱性范围内, 富里酸继续解离, 同时胡敏酸亦开始解离, 2 种酸均与重金属发生络合。富里酸络合物的水溶性较强, 胡敏酸络合物则不然, 除少数络合物(胡敏酸锌)溶于水, 大多数水溶性较差, 同时胡敏酸对重金属具有一定的吸附能力。因此在弱碱性区域, 腐殖酸对粘粒吸附重金属的影响是由富里酸和胡敏酸共同作用产生的。

3 小结

(1) 在实验的酸度范围内, 粘土对 5 种实验重金属的吸附, 均符合随着 pH 值的升高吸附百分数亦随之升高的规律。其中, 粘土对重金属 Cd 、 Pb 和 Zn 的吸附能力较强, 在 pH 为 3~8 的范围内, 吸附百分数均可达到 60% 以上; 对 Mn 的吸附能力则较差, 只有 20% 左右, 即使在 $pH > 6$ 时, 吸附能力仍较低。

(2) 渗滤液中己酸和重金属共存时, 己酸的存在阻滞了粘粒对重金属的吸附, 使吸附百分数有较小幅度的降低, 主要由于己酸在粘土溶液中与重金属存在竞争吸附, 且这种竞争并不随着溶液 pH 值的升高而降低。

(3) 渗滤液中的腐殖酸的存在加强了粘粒对重金属的吸附。主要是腐殖酸中富里酸与胡敏酸与多价阳离子形成不溶的络合物。

参考文献:

- 1 Howard Robinson. Design and Operation of Leachate Control Measures at Compton Bassett Landfill Site, Wiltshire, U. K. Waste management & Research, 1987, 5: 107 ~ 122.
- 2 Brian K Schroth, Garrison Sposito. Effect of Landfill Leachate Organic Acids on Trace Metal Adsorption by Kaolinite. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 1404~ 1408.
- 3 Robert L Cook. Structure Characterization of Fulvic Acid and a Humic Acid Using Solid-State Ramp-CP-MAS ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 719~ 725.
- 4 秦万德. 腐殖酸的综合利用. 北京: 科学出版社, 1987. 25 ~ 35.
- 5 Regginal R E, Ray Von Wandruszka. Kinetic Aspects of Cation-Enhanced Aggregation in Aqueous Humic Acids. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 488~ 493.
- 6 Sergeev V I. Groundwater Protection against Pollution by Heavy Metals at Waste Disposal Sites. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(7~ 8): 383~ 387.
- 7 Jette B Christensen. Effect of Dissolved Organic Carbon on the Mobility of Cadmium, Nickel and Zinc in Leachate Polluted Groundwater. Water Research, 1996, 30(12): 3037~ 3049.
- 8 Leenheer J A. Models of Metal Binding Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River, Georgia. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 2410~ 2416.
- 9 郝瑞霞, 关广岳. 腐殖酸与锰相互作用的实验研究. 中国锰业, 1996, 14(1): 15~ 19.
- 10 刘和平, 郑洁明, 刘巧丽. 铅和镉在粘土衬层中渗透、迁移、转化的研究. 环境科学研究, 1997, 10(4): 56~ 60.