

矿物材料与环境污染治理 - 以粘土矿物和沸石为例

李红阳^{1,2} 牛树银² 王宝德²

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放室, 贵阳 550002)

(2. 石家庄经济学院资源与环境工程系, 石家庄 050031)

摘要: 矿物的性能、矿区地质测试和吸附能力实验表明, 粘土矿物和沸石等矿物材料对于 Cr Cd Pb Hg As等有害元素具有很强的吸附能力, 是理想的低成本吸附剂, 在废水处理中可用来取代活性炭或离子交换树脂来去除重金属等有害元素。

关键词: 矿物材料; 低成本吸附剂; 重金属; 污染治理

中图分类号: P578 967 文献标识码: A 文章编号: 1007-1903 (2001) 04-0008-05

1 引言

近十年来, 人们对环境污染问题产生的机理及其防治措施的研究取得了许多重要进展^[1-10]。环境地质界和环境工程界对矿物的组成、特性和地球化学过程所造成的环境污染与矿物的某些特性在治理环境污染中的独特作用研究, 已成为环境科学的重要前缘热点课题之一^[1-12]。

重金属污染及其危害性已引起国内外环境地质界和环境工程界的广泛关注。通常, 自然或人为采矿活动暴露的硫化物矿物的氧化作用, 往往产生一定范围的次生地球化学异常和严重的土壤、地下水和地表水的重金属污染。例如, 在黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等硫化物矿物氧化过程中, Pb Cd Hg Cr As S等有害元素将被有效释放而进入水体, 并通过大气、水、土壤、植物、动物等途径而危害人类健康^[2-3]。而在人类社会活动中, 电镀和制革等工业废水、废气和废渣, 也是导致大气、水、土壤环境重金属污染的重要因素之一。

另一方面, 在环境污染治理过程中环境地质界与环境工程界更多地重视廉价高效矿物材料吸附剂技术的实验研究与应用^[4-12], 以替代成本普遍较高的化学沉淀、渗透膜、离子交换、活性炭吸附等重金属污染处理技术。矿物材料的环境利用或矿物材料的去污作用, 主要是利用其吸附性能, 并依据污染物的特点选择最有效的除污矿物或对矿物通过活化改型、改性增强吸附容量而提高其去污性能。一般来说, 粘土和沸石等矿物材料, 处理简便, 是较为理想的廉价高效吸附剂。在河北赤城、围场、滦平等地沸石资源丰富, 是更为理想的廉价高效吸附剂。

注: 本文为中国科学院王宽城博士后教育基金和国土资源部自由探索项目 (编号: B11-4) 联合资助。

收稿日期: 2001-10-21

本文主要从矿物与环境的相互关系角度, 将矿物的性能分析和已知矿区地质样品的具体测试与矿物吸附能力实验相结合, 讨论粘土矿物和沸石等矿物材料对 Cr Pb Hg 等重金属有害元素的吸附机理与吸附能力, 可用来取代活性炭或离子交换树脂以去除废水中的重金属等有害元素

2 粘土矿物

一般来说, 高岭石、蒙脱石和伊利石是粘土矿物的三个主要代表性矿物种类。粘土矿物由于其比表面积大、孔隙率高、极性高等特性而往往对水中的 Pb Cd Cr Hg 等重金属有害污染物具有较强的吸附能力, 是去除废水中重金属等有害元素较为理想的低成本吸附剂之一。本文着重分析高岭石和蒙脱石的性能, 讨论某些已知矿区粘土矿物对重金属等有害元素的吸附富集特征以及以蒙脱石为主的粘土(膨润土)对废水中重金属元素的吸附能力实验结果

2.1 主要粘土矿物的性能

2.1.1 蒙脱石的主要性能

蒙脱石是一种具有膨胀性、呈层状结构的含有少量碱和碱土金属的含水铝硅酸盐矿物。蒙脱石的理想结构式为 $(M_x n H_2O) (Al^{3+}_x Mg^{2+}_y) [Si^4_4 O_{10}] (OH)_2$, 式中 M 代表层间阳离子, 通常是 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等, 以及其它阳离子甚至有机分子^[13-14]。蒙脱石每个单位晶胞由两个硅氧四面体与一个铝氧八面体平行链所组成, 在每个晶体构造层间吸附和放出水分子。蒙脱石具有较高的阳离子交换性能, 表现出较强的吸附性, 且容易使颗粒分裂成很细的带电粒子。此外, 蒙脱石晶体构造层间亦可以有有机物的存在

2.1.2 高岭石的主要性能

高岭石 $Al_2 [Si_4 O_{10}] (OH)_2$ 。天然高岭石由于其粒径极细, 往往呈胶体微粒而吸附其它杂质, 而且粒径细者交换吸附能力相对增高。但是, 与其它粘土矿物相对比, 高岭石的阳离子交换能力较低。这主要归因于结构单元层内部已达到电性中和状态, 对阳离子的吸附作用仅限于颗粒的周际或裂隙中。然而, 由于结构单元层的外表 OH 离子的存在, 高岭石的阴离子交换能力相对较高。此外, 高岭石在颗粒界面上也可吸附有机分子。

总之, 从蒙脱石和高岭石的主要性能分析, 除粘土的表面积很大, 使得其吸附能力较强之外, 粘土矿物对重金属的吸附能力主要取决于细粒的硅酸盐矿物的净负电荷结构性能。它使得粘土表现出吸引和容纳重金属阳离子的性能。而且, 在这种吸附过程中, 粘土矿物的负电荷由于带正电荷物质的吸附而被逐渐中和

2.2 粘土矿物对重金属的吸附能力

2.2.1 地质测试

一般说来, 自然或人为采矿活动暴露的硫化物矿物的氧化作用, 通常产生一定范围的表生土壤地球化学和水化学异常, 可导致严重的环境污染^[2-3]。大量矿区地质测试数据表明, 环境污染问题产生的根本原因在于近地表岩(矿)石的粘土化或成土过程中 Cd Pb Cr As Hg 等有害元素被吸附而富集在粘土矿物中。(表 1 表 2) 列出了岩(矿)石粘土化过程中高岭石和蒙脱石等粘土矿物对 Cd Pb Cr As Hg 等有害元素吸附、富集的地质测试分析数据, 可反映粘土矿物对重金属等有害元素的吸附能力

其中, (表 1) 列出了贵州老万场金矿的赋矿红色粘土及相关岩石的微量元素分析结果。

如(表1)所示, As的含量高达 $778.5 \times 10^{-6} \sim 3188.0 \times 10^{-6}$ 之间, Cr、Sb也具有较高的含量。与茅口灰岩、大厂硅质岩和紫木凶原生卡林型金矿石相比, Cr、Pb、Cd等的含量均明显高于各类岩(矿)石, 其中 Cr、Cd、Pb等的含量高出各类岩(矿)石几至几十倍。与地壳丰度相比, Cr、Pb、Cd、As、Sb、Hg的含量明显较高, 其中 As、Sb、Hg的含量高达上百倍。

(表2)列出了云南上芒岗金矿赋矿红色粘土矿物及相关岩石的微量元素分析结果。As的含量高达 2288.00×10^{-6} 。与碎屑岩、白云岩和蚀变矿化岩石相比, Cr、Pb等的含量均高于各类基岩。与地壳丰度相比, Cr、Pb、Sb、As、Hg的含量也明显较高, 其中 As、Sb、Hg的含量高达上百倍。

上芒岗和老万场金矿的微量元素组成特征表明, 红色粘土型金矿中赋矿粘土矿物的微量元素组成即受风化原岩, 特别是原生卡林型金矿石微量元素组成的制约, 亦与高岭石和蒙脱石等粘土矿物的强吸附性有关, 从而使得红色粘土层中的 As、Sb、Hg的含量高出地壳丰度的上百倍, 导致严重的环境污染。

表1 贵州老万场金矿区红色粘土(高岭石)的微量元素分析结果 ($\times 10^{-6}$)

	LWC-7	LWC-6	LWC-5	LWC-4	LWC-3	LWC-2	LWC-1	LWC-01	LWC-02	茅口灰岩	大厂硅质岩	金矿石	地壳丰度
As	1263.3	2065.4	2126.0	1764.0	2535.2	1655.2	3188.0	1526.9	778.5	17.08	111.88	1652	1.8
Hg	1.147	1.368	1.719	1.439	1.700	1.263	1.573	1.179	1.271	-	-	-	0.08
Sb	204.76	255.64	349.39	236.99	365.92	210.96	305.22	248.12	71.95	3.011	98.241	27.92	0.2
Pb	42.035	45.19	34.950	36.05	37.83	40.537	32.38	32.692	5.012	2.076	5.42	10.40	12.5
Cr	277.99	297.28	327.36	321.28	305.47	259.19	324.56	217.07	79.13	40.43	83.783	139.6	100
Cd	0.441	1.681	2.073	0.952	1.578	0.942	2.949	0.867	3.351	0.057	0.23	0.185	0.098

分析单位: 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室等离子体质谱分析室, 漆亮; 地壳丰度引自秦勒, 1964

表2 云南上芒岗金矿区红色粘土(高岭石)的微量元素分析结果 ($\times 10^{-6}$)

样号	S119 表土带	S118 坡积带	S117 坡积带	S116 坡积带	S115 坡积带	S114钙 华沼泽带	S113 残积带	S112 残积带	S111腐 泥岩带	蚀变 矿化岩	泥质岩	白云岩	地壳 丰度
As	391.24	401.1	430.0	336.0	158.0	247.0	2288	563.0	90.4	589.2	37.5	290.2	1.8
Hg	0.855	1.053	1.488	4.01	2.96	2.41	73.3	2.54	11.6	12.03	0.29	5.014	0.08
Sb	23.79	28.35	35.23	26.0	43.0	49.0	517.0	55.0	97.0	83.09	6.50	46.06	0.2
Pb	37.06	16.04	36.18	46.0	41.6	54.8	335.7	58.7	79.0	13.67	10.4	4.852	12.5
Cr	104.22	84.21	103.98	112.5	97.5	104.0	148.6	105.7	114.9	69.82	46.5	18.25	100

分析单位: 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室等离子质谱室, 漆亮; 蚀变岩为4个样品平均值; 沙子坡组白云岩为5个样品平均值; 地壳丰度引自秦勒, 1964

2.2.2 废水实验

根据矿物性能分析, 蒙脱石由于具有更小的结晶度、更大的表面积和更强的阳离子交换能力而表现出比高岭石更强的吸附能力。与此同时, 国内废水实验资料也表明, 蒙脱石的吸附能力大大强于高岭石^[7-10]。例如, 蒙脱石对 Hg 元素的吸附能力是高岭石的6倍。通过改性、酸处理和热处理, 蒙脱石大大增强吸附容量而提高去污性能(表3)^[7-10]。因此, 与高岭石等粘土矿物相比, 蒙脱石应是从废水中去除重金属等有害元素的最佳粘土矿物材料。

如(表3)所示, 改性后的蒙脱石, 对 Pb 的吸附能力增强了8~9倍; 热处理后的蒙脱石, 对 Cd 的吸附能力是酸处理后的吸附能力的4倍。

表 3 粘土的吸附能力实验数据 (mg/g)

重金属元素	Cd	Cr	Pb
蒙脱石吸附能力	-	55.0	6
改性蒙脱石吸附能力	-	57.0	58.0
酸处理蒙脱石吸附能力	4.11	-	-
热处理蒙脱石吸附能力	16.5	-	-
陶瓷粘土吸附能力	-	-	0.289

数据主要引自参考文献 7-10

但是,应当强调指出,无论是蒙脱石,还是高岭石,由于粘土矿物的弱渗透性,使得其应用前均需要进行造粒处理,以达到粘土矿物去除废水中重金属的有效性。

3 沸石

3.1 沸石的主要性能

沸石是沸石族矿物的总称,为一种含水的架状结构铝硅酸盐矿物。已发现的天然沸石族矿物有 40 种,其中比较常见的有斜发沸石、丝光沸石、菱沸石、钙十字沸石、毛沸石、片沸石、方沸石、浊沸石等八种。分布和利用最为广泛的为斜发沸石和丝光沸石,如河北省赤城县独石口斜发沸石矿、围场县鹿圈斜发沸石矿、滦平县沸石矿等。

沸石化学通式为 $A_m B_q O_{2q} \cdot nH_2O$, 式中 $A = Ca, Na, K, Ba, Sr$ 等阳离子, $B = Al$ 和 Si , q 为阳离子电价, m 为阳离子数, n 为水分子数。沸石的化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_2O 及碱或碱土金属,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 约占 80%。化学式中的水分子数大小,反映了结构中空隙体积与整个结构体积间的关系。

沸石矿物结构里除了由多面体(硅氧、铝氧四面体组成)围成的空腔或笼以外,还有许多粗细不一、形态不同、呈一维、二维和三维排列的各种管道。沸石水大都位于此类笼和管道的空隙处。一般说来,小于此种管道孔径的原子或分子,可在管道中通过,反之则不能通过,从而构成了沸石的特有功能—分子筛。

工业上应用的沸石,通常要经过加热,使其水分于逸去,即所谓活化。脱水后的沸石,其结构犹如疏松多孔的海绵体,表现出很强的吸附性。

3.2 沸石对重金属的吸附能力

沸石独特的离子交换性能,决定了其对重金属的强大吸附能力。首先,沸石的三维结构使得其具有很大的空隙;其次,四面体中 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 又可产生局部带负电荷;其三, Na 、 Ca 、 K 等带正电荷的可交换离子往往占据结构中的空隙;最后,这些带正电荷的可交换离子被重金属所替代,从而达到去除废水中重金属的作用。

(表 4)列出了天然和改性后沸石的吸附能力实验数据。其中,天然沸石对 Cd 、 Cr 、 Hg 、 Pb 的吸附能力分别为 84.4mg/g、26.0mg/g、154.4mg/g、155.4mg/g,反映了沸石对 Pb 、 Hg 、 Cd 、 Cr 等有害元素具有很强的吸附能力。

表 4 沸石的吸附能力实验数据 (mg/g)

重金属元素	Cd	Cr (III)	Hg	Pb	Cr (VI)
天然沸石吸附能力	84.4	26.0	154.4	155.4	-
改性后沸石吸附能力	-	-	-	-	0.65, 0.42

数据主要引自参考文献 11和 12

因此,沸石,特别是斜发沸石,由于其独特的内部结构、晶体化学性质、丰富的资源、低廉的价格,可成为最佳的廉价高效的矿物材料吸附剂,以取代活性炭或离子交换树脂去除废水中的重金属等有害元素

参考文献

- [1] 曾荣树,雷加锦.环境科学新的增长点—环境矿物学,地质环境系统研究[C].北京:海洋出版社,1998,39~46
- [2] 李红阳,牛树银.常见硫化物的氧化作用及其环境效应[J].北京地质,2001,13(2):6~11
- [3] 李红阳,牛树银.冀西北地区环境背景值与生态效应[J].北京地质,2001,13(1):31~39
- [4] 鲁安怀.环境矿物材料在土壤水体大气污染治理中的利用[J].岩石矿物学杂志,1999,18(4):292~299
- [5] 吴平霄,张惠芬,郭九皋等.无机有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附[J].地球化学,1999,28(1):58~69
- [6] 朱利中,张淳,周立峰等.有机膨润土吸附苯酚的性能及在水处理中的应用初探[J].中国环境科学,1994,14(5):346~349
- [7] Viaraghavan T, Rao G A K. Adsorption of mercury from wastewaters by bentonite [J]. Appl Clay Sci, 1993, 9
- [8] Cadena F, Ritzviri, Peters R W. Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite. Hazardous and Industrial Wastes. Proceedings of the Twngty-Second Mid Atlantic Industrial Waste Conference. Drexel University, 1990. 77~94
- [9] Pansini M. Natural zeolites as cation exchangers for environment protection [J]. Mineral Deposita, 1996, 31: 563~575
- [10] Leppert. D. Heavy metal sorption with clinoptilite zeolite alternatives for treating contaminated soil and water [J]. Mining Eng, 1990, 42: 604~608
- [11] Pradas E G, Sanchez M V, Cruz F C, et al. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1994, 59: 289~295
- [12] Griffin R A, Frost R R, Auak, et al. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals heavy metal adsorption. Environ Geol Notes, 1977, 79: 1~47
- [13] 郑延力,樊素兰.非金属矿产开发应用指南[M].陕西科学技术出版社,1992
- [14] 南京大学地质系岩矿教研室.结晶学与矿物学[M].地质出版社,1978

Mineral Material and Its Applications to Environmental pollution Disposal— the Case of Clay Minerals and Zeolite

LI Hong-yang^{1,2} NIU Shu-yin² WANG Bao-de²

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002

2. Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang, 050031)

Abstract The properties of minerals, geological analysis and experimental data about the adsorption capacity indicate that the mineral materials, such as clay minerals and zeolite, are of greatly sorption capacities for the such harmful elements as Cr, Cd, Pb, Hg, As. The clay minerals and zeolite are low cost sorbents, being alternatives for activated carbon or ion exchange resins to remove the harmful elements, as heavy metals, from wastewaters.

Key words mineral materials; low cost sorbents; heavy metals; pollution disposal