天然沸石岩交换重金属阳离子的基础研究

张铨昌　韩　成　郭伯芝　刘蔚玲

（中国科学院地质研究所）

工矿排放含重金属阳离子的废水，会引起严重的环境污染，但目前又无妥善的处理方法。因此，探索天然沸石处理上述废水的可能性引起了人们的注意[1—3]。本文介绍我国目前一些主要沸石产地的斜发沸石岩和丝光沸石岩对于重金属阳离子 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的交换试验，包括沸石的再生和重金属回收的研究结果。

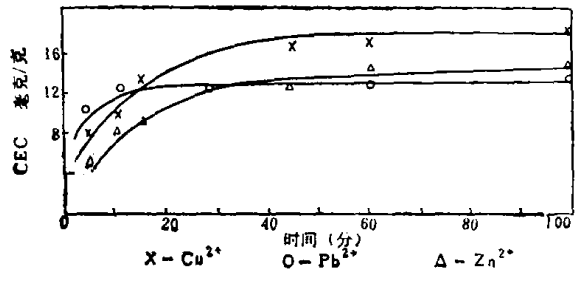
一、样品及研究方法

样品的阳离子交换容量为 95—140 毫克当量/100 克，主要共生矿物有蒙脱石，石英和长石，试验所用样品全部改为钠型。

研究方法采用静态法和动态法。重金属阳离子的分析用原子吸收分光光度法。

二、试验结果和讨论

1. 交换平衡时间的研究　　Na-斜发沸石和 Na-丝光沸石交换平衡试验所用交换液浓度为：Cu^{2+}——519 微克/毫升；Pb^{2+}——318 微克/毫升；Zn^{2+}——440 微克/毫升，试验结果见图 1 和图 2。



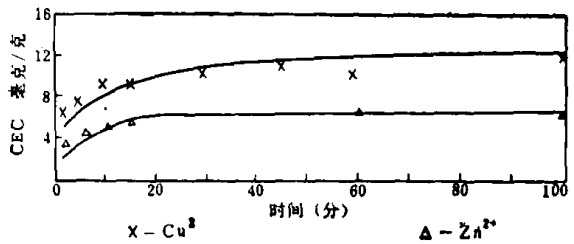


图 1　Na-斜发沸石岩交换容量与振荡时间的关系　　图 2　Na-丝光沸石岩交换容量与振荡时间的关系

试验表明，不同沸石和不同的阳离子交换平衡时间是不一样的，根据试验并为统一起见，振荡时间规定为 45 分钟。

2. 重金属阳离子共存的相互影响　　上面试验均系使用单个阳离子单独进行的，实际上在工业废液中这些阳离子可能是共存的。因此，有必要考察他们之间的相互影响。试验结果列于表 1。从表 1 可以看出，重金属阳离子的共存，沸石岩的交换容量显著下降，唯有 Pb^{2+} 例外，Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的共存对它的交换容量影响不大。

3. 重金属阳离子的交换序列　　以重金属阳离子作为竞争阳离子，测定它们对沸石铵容

本文 1980 年 9 月 30 日收到。

表 1　离子共存对沸石岩交换容量的影响

样　品	Pb^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
	单　个	共　存	单　个	共　存	单　个	共　存
Na-斜发沸石	20.9	19.3	17.0	2.2	15.0	1.8
Na-丝光沸石	12.6	9.8	12.2	1.9	8.36	0.9

单位：毫克/克.

量的影响，从而得出这些重金属阳离子的交换序列[4]，试验结果列于表 2.

表 2 数据说明，两种沸石岩的重金属交换序列为：$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} \geqslant Cd^{2+}$.

表 2　重金属阳离子对沸石铵容量的影响

离　子	交换液浓度 N	铵交换容量(毫克/克)	
		Na-斜发沸石	Na-丝光沸石
NH_4^+	0.2	1.73	1.50
Pb^{2+}, NH_4^+	0.2,0.2	0.82	1.02
Cu^{2+}, NH_4^+	0.2,0.2	1.46	1.28
Zn^{2+}, NH_4^+	0.2,0.2	1.57	1.40
Cd^{2+}, NH_4^+	0.2,0.2	1.62	1.40

4. 柱交换

(1) 交换试验条件为：流入液——Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度均为 500 微克/毫升；温度——12℃；pH 值——4；流速——3.5 毫升/分；交换柱——10.00 克，60—80 目，钠型斜发沸石和钠型丝光沸石.

(2) 试验结果列于表 3.

表 3　沸石岩的破过容量和总交换量

元　素	Na-斜发沸石岩				Na-丝光沸石岩			
	破过容量		总交换容量		破过容量		总交换容量	
	毫升	毫克	毫升	毫克	毫升	毫克	毫升	毫克
Pb^{2+}	2,000	970	6,000	1,763	1,800	878	6,000	1,439
Cu^{2+}	350	177	3,000	449	200	101	3,000	446
Zn^{2+}	200	96	3,000	432	100	48	3,000	305
Cd^{2+}	400	190	3,000	496	250	119	3,000	407

破过容量对总交换容量的比值越大，交换柱的效率就越高. 破过容量与许多因素有关，这些因素包括柱径和柱高，离子的交换亲和力，沸石的粒度，交换液的流速，pH 值和温度. 一般要得到较高的破过容量，沸石颗粒要小些，流速要慢些，温度高一些，使用适宜的 pH 值和细长的交换柱.

(3) 洗提：洗提液用饱和 NaCl 溶液，使洗提和沸石的再生合二为一，简化操作程序.

洗提条件：洗提液为饱和 NaCl 溶液；温度为 100℃；流速 3.5 毫升/分；交换柱为 10.00 克，60—80 目，为 Pb^{2+} Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 饱和的沸石．试验结果列于表 4，并见图 3—6.

表 4　沸石岩的洗脱率

元　素	斜发沸石岩			丝光沸石岩		
	交换(毫克)	洗脱(毫克)	洗脱率(%)	交换(毫克)	洗脱(毫克)	洗脱率(%)
Pb^{2+}	1,763	592	34	1,439	699	49
Cu^{2+}	449	447	100	446	276	62
Zn^{2+}	432	414	96	305	170	56
Cd^{2+}	696	701	100	407	411	100

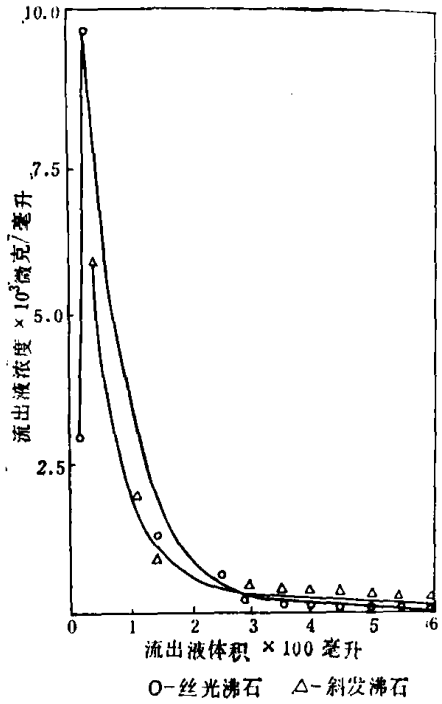


图 3　Pb^{2+} 的洗提曲线

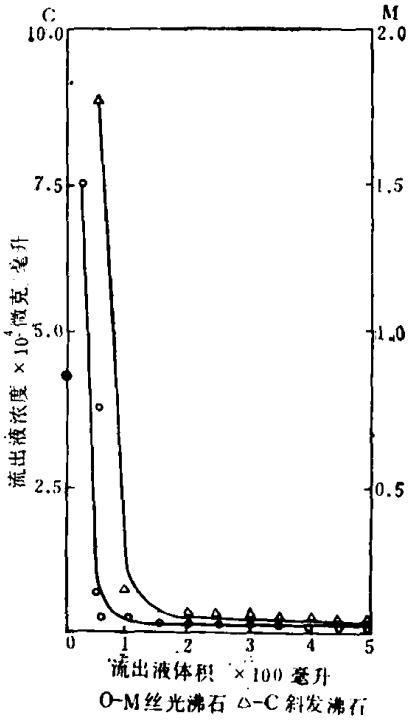


图 4　Cu^{2+} 的洗提曲线

洗提试验结果表明，斜发沸石岩和丝光沸石岩对于重金属阳离子 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的富集效果都比较好，可以提高浓度近 20 倍．其次，洗提时高浓度集中，一般最初 50 毫升流出液能洗脱 90～98% 为沸石所交换的重金属阳离子，这对于回收重金属是有利的.

三、结　语

(1) 测得的钠型沸石岩的交换容量列于表 5.

(2) Na-斜发沸石岩和 Na-丝光沸石岩对于重金属阳离子 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的交换序列为：

$$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} \geqslant Cd^{2+}.$$

(3) 用饱和 NaCl 溶液在 100℃ 下，从斜发沸石岩洗提 Cu^{2+} 和 Cd^{2+}，洗脱率达 100%，Zn^{2+} 为 96%，而且流出液的重金属阳离子高浓度集中.

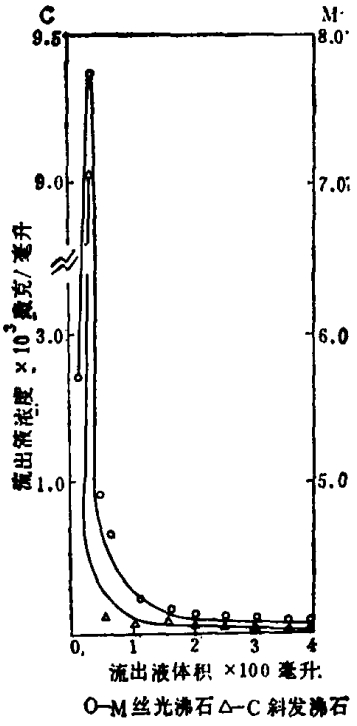


图 5　Zn^{2+} 的洗提曲线

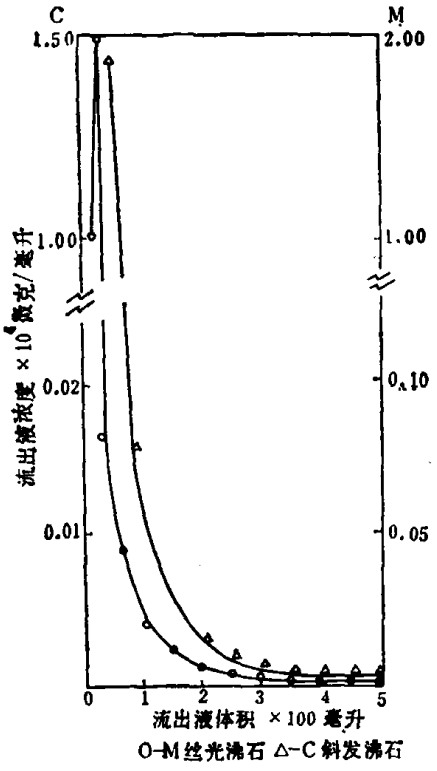


图 6　Cd^{2+} 的洗提曲线

表 5　沸石岩的交换容量(单位：毫克/克)

样　品	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
Na-斜发沸石岩	15.2	17.0	15.0	3.64
Na-丝光沸石岩	12.6	12.2	8.36	3.68

(4) 斜发沸石岩和丝光沸石岩对 Pb^{2+} 有非常好的选择性，但用饱和 NaCl 溶液洗提效果并不好，洗脱率只有 34%，因此需要寻找一个高效率的洗提剂.

(5) 除了 Na 型沸石岩外，铵型沸石岩的交换量也相当好(见表 6). 虽然表 6 所列数据是静态试验结果，但预期动态试验也会有良好效果，而且结合研究铵盐作为洗提剂的可能性，进一步探索是很有意义的.

表 6　NH_4^+ 型沸石岩的交换容量(毫克/克)

样　品	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
斜发沸石岩	18.0	10.90	10.5	3.48
丝光沸石岩	11.8	8.00	4.90	3.08

参　考　文　献

[1] Yoshida, Hideo et al., *Technology of Water-Treatment*, 17 (1976), 19—26.
[2] Mumpton, F. A., *Mineralogical Society of America Short Course Notes*, 4 (1977), 189—190.
[3] Semmens, M. J. & Seyfarth, M., *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, 1978, 517—526.
[4] 张铨昌等，科学通报，24(1979)，4:175—178.