陈艳斌,夏开胜,孟伊,等. 斜发沸石吸附高浓度铷铯离子废水的特性研究[J]. 盐湖研究,2026,34(1):24-32.
Chen Y B, Xia K S, Meng Y, et al. Study on the adsorption characteristics of clinoptilolite for high-concentration rubidium and cesium-containing wastewater[J]. Journal of Salt Lake Research, 2026, 34(1): 24-32.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025063
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025063

斜发沸石吸附高浓度铷铯离子废水的特性研究

陈艳斌[1],夏开胜[1*],孟 伊[1],刘乾鑫[1],刘程楷[1],邬明珠[1],田云峰[1],
杨 振[2],刘成林[2,3*],郝小非[4],王 洋[1],李 珍[1]

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北 武汉 430078; 2. 中国地质大学(武汉)资源学院,湖北 武汉 430078; 3. 新疆维吾尔自治区人民政府国家305项目办公室,新疆 乌鲁木齐 830002; 4. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,河南 郑州 450006)

摘要:工业废水中高浓度的铷铯离子会造成环境污染,研究以辽宁北票斜发沸石矿山的斜发沸石为原料,通过简单的破碎与纯水清洗工艺制备了一种低成本天然矿石吸附剂。探究了该吸附剂在不同pH值、温度、初始浓度等因素下对Rb^+和Cs^+吸附性能的影响规律,并探讨了等温吸附模型以及对实际高浓度铷铯离子废水的吸附效果。实验结果表明,该吸附剂在25 ℃、pH = 8 以及Rb^+和Cs^+浓度分别为5 000 mg·L^{-1}的条件下,对Rb^+和Cs^+的吸附容量分别达到1.25 mmol·g^{-1}和0.68 mmol·g^{-1},并且在24 h内可以实现对200 mg·L^{-1}的Rb^+与Cs^+达到90%以上的去除率,吸附模型符合准二级动力学模型。此外,在应用于实际高浓度铷铯废水中,Rb^+吸附效率最高达75.41%,Cs^+吸附效率最高达69.26%,对含量较高的Rb^+表现出优异的吸附性能。该吸附剂制备工艺简单、性能优异、成本低,为处理含高浓度铷铯离子废水提供了一种经济环保的解决方案,具有环境治理应用价值。

关键词:斜发沸石;吸附;废水处理;铷离子;铯离子
中图分类号:TQ424;TS396.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-858X(2026)01-0024-09

铷(Rb)和铯(Cs)是重要的碱金属元素,其独特的物理和化学性质使其在通信和新能源领域具有广泛应用[1-3]。此外,Rb与Cs还在生物医学和化学领域有许多应用,例如DNA分离、癌症治疗以及催化等[4-6]。然而,含有Rb^+、Cs^+的工业废水会带来严重的环境污染风险,尤其是存在^{137}Cs、^{87}Rb等放射性同位素时。其中,^{137}Cs具有较长的半衰期(~30年)、高溶解度、易挥发和活性强[7]。因此,迫切需要开发高效、经济的处理技术,以去除废水中的Rb^+和Cs^+。

目前,从液体系统中去除Rb^+和Cs^+的主要方法包括沉淀法、溶剂萃取法、电化学法和吸附法[11-13]。其中,沉淀法一般适用于离子含量高的溶液。溶剂萃取效率高且操作简单,但有机萃取剂的不当处理可能对环境造成二次污染[14]。电化学吸附方法虽然具有良好的选择性和吸附效果,但材料和运行成本较高,目前仍处于实验室研究阶段[15]。相比之下,吸附法是一种高效、快速且经济的处理方法,已广泛应用于去除液体系统中的阳离子污染物[16]。

吸附剂的选择对吸附效果起关键作用。目前Rb^+和Cs^+的吸附剂主要分为有机和无机两类。其中,无机吸附剂如铁氰化钾、钛酸盐、斜发沸石、磷钼酸铵和磷钨酸铵等,因其优异的离子交换和选择性吸附特性而备受关注[17-19]。BAMBP和冠醚等有机吸附剂虽然具有高交换容量,但选择性较差,限制了其在Rb^+、Cs^+选择性去除中的应用[20,21]。

斜发沸石[$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}\cdot 12(H_2O)$]是一种天然无机吸附剂,其结晶构造主要为硅氧四面体,部分Si^{4+}可以被Al^{3+}取代,造成负电荷过剩,一般由碱金属或碱土金属离子所补偿[22]。这种结构决定了斜发沸石具有强吸附能力、高离子交换特性和

收稿日期:2025-07-02;修回日期:2025-09-03
基金项目:新疆维吾尔自治区重大科技专项(2022A03009);新疆维吾尔自治区"天池英才"引进计划
作者简介:陈艳斌(2002—),男,中国地质大学(武汉)在读本科,研究方向:水资源吸附提取利用及电化学储能相关研究。Email:173330790@qq.com。
通信作者:夏开胜(1980—),男,博士,教授,主要从事卤水资源综合利用及电化学储能相关研究。Email:kaishengxia@cug.edu.cn。
刘成林(1963—),男,博士,教授,主要从事盐湖型战略矿产成矿规律及开发技术研究。Email:liuchenglin@cug.edu.cn。

优异的离子筛分特性,广泛应用于农业、环境保护、制药和石化等领域[23-25]。在环境保护技术中,斜发沸石常用于去除废水中的重金属离子或消除有毒气体[26,27]。此外,斜发沸石对碱金属离子具有良好的选择吸附性,其选择性顺序为 $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$,在 Rb^+、Cs^+的去除中具有潜在的应用价值[28,29]。斜发沸石对 Rb^+、Cs^+表现出较好的选择性吸附能力,主要是由于斜发沸石表面大量电荷形成的强电场作用,该强电场对吸附离子的极化具有强烈的放大效应。Rb^+、Cs^+相对其他碱金属离子具有较大的离子半径,外层电子离核远,越容易被极化,产生“电场-量子涨落”耦合作用越强,表现出更好的选择性吸附能力[29]。目前关于斜发沸石对 Rb^+、Cs^+的吸附研究较多采用模拟溶液[30,31],关于实际卤水及工业废水中高浓度 Rb^+、Cs^+吸附的研究较少。此外,关于斜发沸石吸附 Rb^+和 Cs^+的吸附条件(如 pH、温度、离子浓度等)对吸附性能的影响,以及相关吸附动力学、热力学和选择性分析也有待更深入更系统地研究。因此,本文一方面系统研究吸附条件对吸附性能的影响,另一方面对实际工业废水中高浓度的 Rb^+、Cs^+进行吸附试验探究,为工业废水中 Rb^+、Cs^+的提取提供试验依据。

本文通过研究天然斜发沸石的吸附性能,探讨其在处理含 Rb^+和 Cs^+的污染废水中的应用潜力。期望通过简单的处理工艺,获得一种高效、经济的天然矿物吸附剂,并确定最佳吸附条件,为含 Rb^+、Cs^+污染废水的处理提供一定理论依据。

1　试验材料与方法

1.1　试验材料

斜发沸石原料来自辽宁北票斜发沸石矿山。冲洗矿样表面覆土,经过颚式破碎机简单的粉碎处理,通过 X 射线衍射(XRD)对斜发沸石晶相成分进行测试分析(图 1)。

实验中使用的主要试剂和主要仪器如表 1 和表 2 所示。

1.2　试验方法

1.2.1　样品制备方法

为确保斜发沸石孔道充分利用,首先对其进行活化处理:将斜发沸石加入烧杯中,随后加入超纯水,在 200 r/min 转速下进行搅拌清洗。清洗过程中每隔 1 h 更换一次超纯水,直至上清液澄清透明,最终获得活化后的斜发沸石。

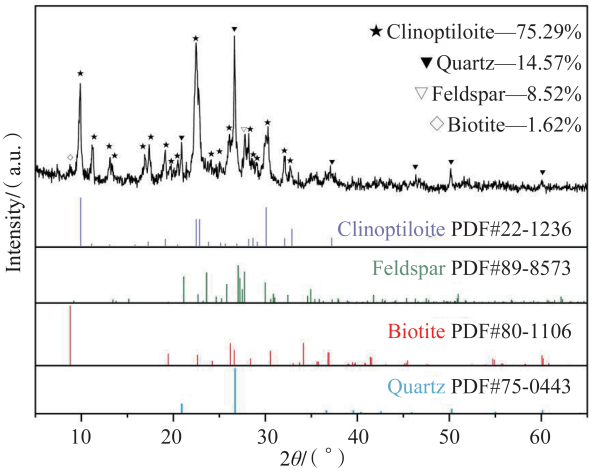


图 1　斜发沸石样品的 XRD 图谱

Fig. 1　The XRD patterns of clinoptilolite samples

表 1　主要实验试剂

Table 1　Main reagents of experiment

试剂名称	化学式	提供商	规格
氯化铷	RbCl	麦克林	分析纯
氯化铯	CsCl	麦克林	分析纯
铷标准溶液 1000 mg·L^{-1} GSB 04-2836-2011	Rb_2CO_3	北京有色金属研究总院	单元素标准溶液
铯标准溶液 1000 mg·L^{-1} GSB 04-1724-2004	$CsNO_3$	北京有色金属研究总院	单元素标准溶液
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
氢氧化钠	NaOH	国药集团化学试剂有限公司	分析纯

表 2　主要实验仪器

Table 2　Main experimental apparatus

仪器名称	型号	提供商
磁力搅拌机	ZNCL-S-10D	巩义市予华仪器有限责任公司
恒温摇床	HT-80TR	上海沪析实业有限公司
X 射线衍射仪	Bruker D8-Focus	Bruker
原子吸收分光光度计	WFX-220	北分瑞利
电感耦合等离子发射光谱仪	PerkinElmer 8300	PerkinElmer

含 Rb^+和含 Cs^+溶液分别通过分析纯 RbCl 和 CsCl 试剂配制。工业废水来源于江西某企业在锂云母提锂生产过程中产生的工业废水,pH 为 8,主要成分通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-OES 法)测试确定(表 3)。

表 3　工业废水阳离子组成

Table 3　Cationic composition of industrial wastewater

离子种类	Li^+	Rb^+	Cs^+	Na^+	K^+
离子浓度/(mg·L^{-1})	8 546	15 712	4 538	53 720	9 550

1.2.2 试验方法

试验在25 ℃的恒温摇床中进行,将活化斜发沸石加入含 Rb^+溶液或含 Cs^+溶液中,在200 r/min的振荡速度下进行吸附。吸附完成后取上清液过滤,通过WFX-220原子吸收分光光度计测定上清液中 Rb^+和 Cs^+的浓度。Rb^+或 Cs^+离子的吸附效率见式(1):

$$\eta = \frac{\left(C_0 - C_1\right)}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

纯化斜发沸石对 Rb^+或 Cs^+的吸附容量 q 按如式(2):

$$q = \frac{\left(C_0 - C_1\right)\cdot V}{m} \tag{2}$$

式中,η 为斜发沸石对 Rb^+或 Cs^+的吸附效率;C_0为吸附前的 Rb^+或 Cs^+浓度,mg·L^{-1};C_1为吸附后的 Rb^+或 Cs^+浓度,mg·L^{-1};V 为溶液体积,L;m 为纯化斜发沸石用量,g。

1.2.3 初始pH值对吸附效果的影响

将0.2 g活化的斜发沸石分别加入装有10 mL、200 mg·L^{-1}的含 Rb^+或 Cs^+溶液的烧杯中。在 T = 25 ℃的条件下以200 r/min振荡吸附24 h。通过逐步加入稀盐酸(HCl)或氢氧化钠(NaOH)溶液调节不同的初始pH值(5、7、8、9、11),探究pH对 Rb^+和 Cs^+吸附效果的影响。

1.2.4 温度对吸附效果的影响

将0.2 g活化的斜发沸石分别加入装有10 mL、200 mg·L^{-1}的含 Rb^+或 Cs^+溶液的烧杯中。在pH = 8的条件下以200 r/min振荡吸附24 h,通过调节振荡摇床热风温度(15 ℃、25 ℃、35 ℃、45 ℃)探究其对 Rb^+和 Cs^+吸附效果的影响。

1.2.5 吸附等温线

将0.2 g活化的斜发沸石分别加入装有10 mL、质量浓度分别为50 mg·L^{-1}、100 mg·L^{-1}、200 mg·L^{-1}、500 mg·L^{-1}、800 mg·L^{-1}、1 000 mg·L^{-1}、2 000 mg·L^{-1}、3 000 mg·L^{-1}、5 000 mg·L^{-1}的含 Rb^+或 Cs^+溶液的烧杯中。在 T = 25 ℃、pH = 8的条件下以200 r/min振荡吸附24 h,以探究不同初始浓度对 Rb^+和 Cs^+吸附效果的影响。

用Langmiur和Freundlich等温吸附模型拟合纯化斜发沸石对 Rb^+和 Cs^+离子的等温吸附过程。其吸附等温式分别为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_a} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{3}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \tag{4}$$

式中,C_e为平衡时溶液中 Rb^+或 Cs^+的浓度,mmol·L^{-1};Q_e和 Q_m分别为平衡吸附容量和饱和吸附容量,mmol·g^{-1};K_a和 K_f分别为Langmiur常数和Freundlich常数;n 为常数,表示吸附强度。

1.2.6 吸附动力学

将0.2 g活化的斜发沸石分别加入装有10 mL、200 mg·L^{-1}的含 Rb^+或 Cs^+溶液的烧杯中。在T = 25 ℃、pH = 8的条件下200 r/min振荡吸附。通过设置不同的吸附时间(1 h、2 h、3 h、6 h、12 h、24 h、48 h),探究其对 Rb^+和 Cs^+吸附效果的影响。本研究采用以下3个吸附动力学方程对试验数据进行拟合分析:

$$\ln\left(Q_e - Q_t\right) = \ln Q_e - K_1 t \tag{5}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{6}$$

$$Q_t = C_1 + K_3 \ln t \tag{7}$$

式中,Q_t和 Q_e分别为吸附时间为 t 时和吸附平衡时的吸附容量,mmol·g^{-1};K_1、K_2分别为准一级和准二级吸附速率常数;K_3为Elovich吸附速率常数;C_1为常数。

1.2.7 选择性吸附实验

将斜发沸石吸附剂置于模拟卤水(pH = 8,$C(Li^+)$ = 200 mg L^{-1},$C(K^+)$ = 200 mg L^{-1},$C(Na^+)$ = 200 mg L^{-1},$C(Cs^+)$ = 200 mg L^{-1},$C(Rb^+)$ = 200 mg L^{-1}),25 ℃下以200 r/min的速度在恒温振荡箱中振荡24 h,吸附平衡后使用ICP-OES测定在不同体系下溶液中的各离子含量变化,按式(8)计算出分配系数。同时,吸附选择性通过以下选择性数据判断:

$$K_d = \frac{\left(C_0 - C_e\right) \times V}{C_e m} \tag{8}$$

其中,K_d为分配系数;C_0代表吸附前的浓度;C_e代表吸附后的浓度;V 是溶液的体积;m 是吸附剂的质量。

1.2.8 应用于实际工业废水

将活化斜发沸石(0.2 g、0.5 g、1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g和5.0 g)分别加入装有10 mL工业废水的烧杯中(固液比分别为20 g·L^{-1}、50 g·L^{-1}、100 g·L^{-1}、200 g·L^{-1}、300 g·L^{-1}、400 g·L^{-1}和500 g·L^{-1})。在T = 25 ℃、pH = 8的条件下以200 r/min振荡吸附24 h,观察不同固液比对斜发沸石吸附容量的影响。

2　结果与讨论

2.1　pH 值对吸附效果的影响

由于 pH 对吸附剂和吸附质所带电荷有一定影响,从而改变吸附性能。因此,我们首先研究了溶液初始 pH 值对活化斜发沸石吸附 Rb^+和 Cs^+的影响(图 2)。在 pH = 9 时,活化斜发沸石对 Rb^+和 Cs^+的吸附容量同时达到了最高值,当超出该范围后吸附容量有明显的衰减,不利于活化斜发沸石吸附 Rb^+和 Cs^+,故斜发沸石适合用于偏弱碱性的溶液体系。

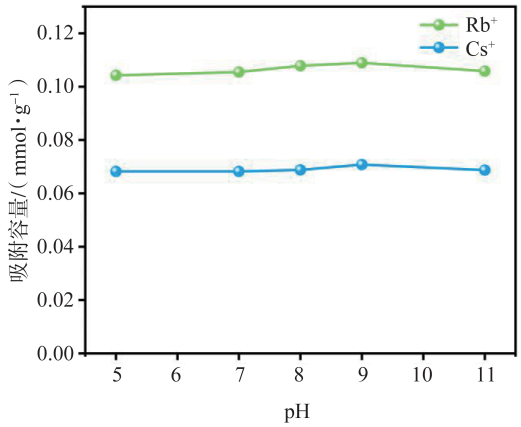


图 2　pH 值对吸附效果的影响

Fig. 2　Effect of pH on adsorption

2.2　温度对吸附效果的影响

温度一般会影响吸附速率和吸附平衡,为探究吸附温度对于斜发沸石吸附的影响,我们设置 15 ℃、25 ℃、35 ℃、45 ℃、55 ℃五组温度梯度进行吸附实验。不同温度下纯化斜发沸石的吸附结果如图 3 所示。随着温度的上升活化斜发沸石对 Rb^+和 Cs^+的吸附容量均有所下降,这说明 Rb^+与 Cs^+在纯化斜发沸石内部主要为物理吸附。当温度升高后 Rb^+和 Cs^+的热运动加剧,更容易从纯化斜发沸石表面脱附,导致吸附能力下降。研究表明活化斜发沸石吸附 Rb^+、Cs^+的最佳温度在 15 ~ 25 ℃,随着温度进一步升高,吸附容量略有下降。

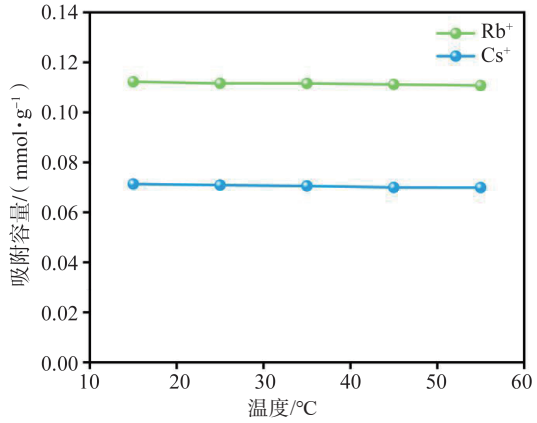


图 3　温度对吸附效果的影响

Fig. 3　Effect of temperature on adsorption

2.3　初始浓度对吸附效果的影响

吸附液的初始 Rb^+和 Cs^+浓度会导致其吸附容量发生变化。为了探究废水初始 Rb^+和 Cs^+浓度对斜发沸石吸附容量的影响,配制了不同初始 Rb^+和 Cs^+浓度的模拟溶液,作为实验原液。实验结果表明,当废水中的 Rb^+和 Cs^+浓度小于 3 000 mg·L^{-1},吸附容量随着浓度增加快速上升,当 Rb^+和 Cs^+浓度大于 3000 mg·L^{-1},吸附容量随浓度的增加缓慢增长,吸附剂趋于吸附饱和状态。当 Rb^+和 Cs^+浓度为 5 000 mg·L^{-1}时,吸附容量可达 1.25 mmol·g^{-1}和 0.68 mmol·g^{-1}。因此,斜发沸石对于含高浓度 Rb^+和 Cs^+的工业废水具有除去 Rb^+、Cs^+的潜力(图 4)。

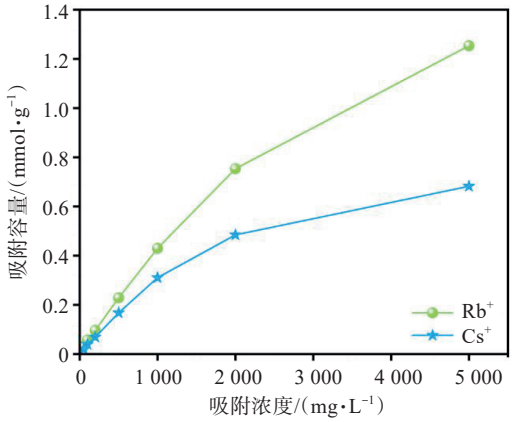


图 4　不同 Rb^+浓度和 Cs^+浓度对斜发沸石吸附容量的影响

Fig. 4　Effect of different Rb^+ concentration and Cs^+ concentration on the adsorption capacity of clinoptilolite

2.4　吸附等温线

吸附等温线目前有很多理论和模型,对于吸附剂在固液相的吸附等温线,通常可以用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型来描述。

从图 5 和表 4 吸附剂在不同浓度溶液中吸附等温模型线性拟合图和模型参数可以看出,Langmuir 模型的 R^2 值达到了 0.991 61 和 0.996 86,高于 Freundlich 模型的 0.976 56 和 0.970 58,说明 Langmuir 模型的拟合效果更好。推测该吸附行为是基于吸附剂单分子层吸附。此外,通过 Langmuir 吸附等温式计算出的试验

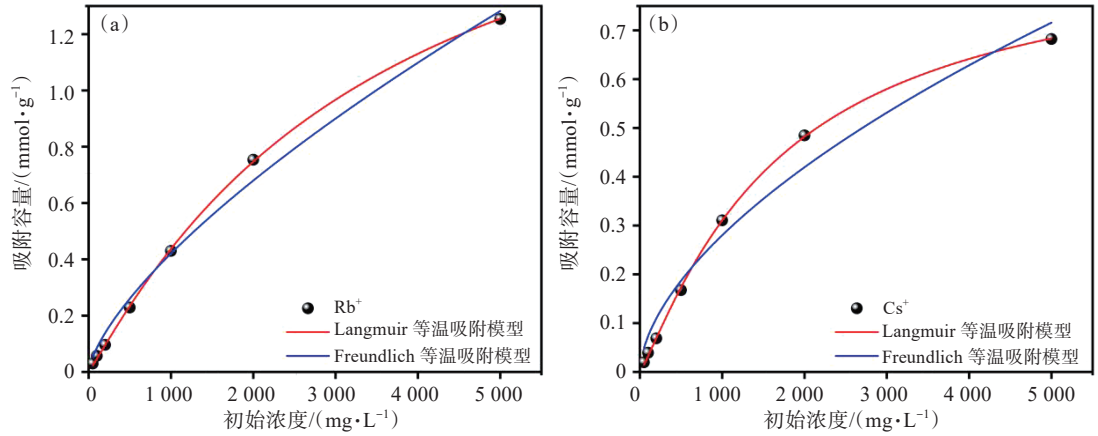


图5 Langmuir和Freundlich等温式对(a) Rb^+和(b) Cs^+的吸附曲线的线性拟合

Fig. 5 Linear fitting of Langmuir and Freundlich isotherms to the adsorption curves of (a) Rb^+ and (b) Cs^+

表4 等温线性拟合特征值

Table 4 Isotherm fitting characteristic values

离子	Langmuir 模型 R^2	Freundlich 模型 R^2	Q_e/(mmol·g^{-1})	K_a
Rb^+	0.999 48	0.989 82	1.46	2.264E-4
Cs^+	0.999 71	0.973 03	1.02	1.894E-4

条件下纯化斜发沸石饱和吸附容量为1.46 mmol·g^{-1}和1.02 mmol·g^{-1},可知其具有极大的使用潜力。

2.5 吸附动力学

活化斜发沸石的吸附平衡时间直接反映了斜发沸石对Rb^+和Cs^+吸附速度的快慢,是反映其吸附性能的一个重要指标。探究斜发沸石的吸附容量和吸附时间之间的关系,可进一步通过动力学拟合初步了解吸附过程(图6)。

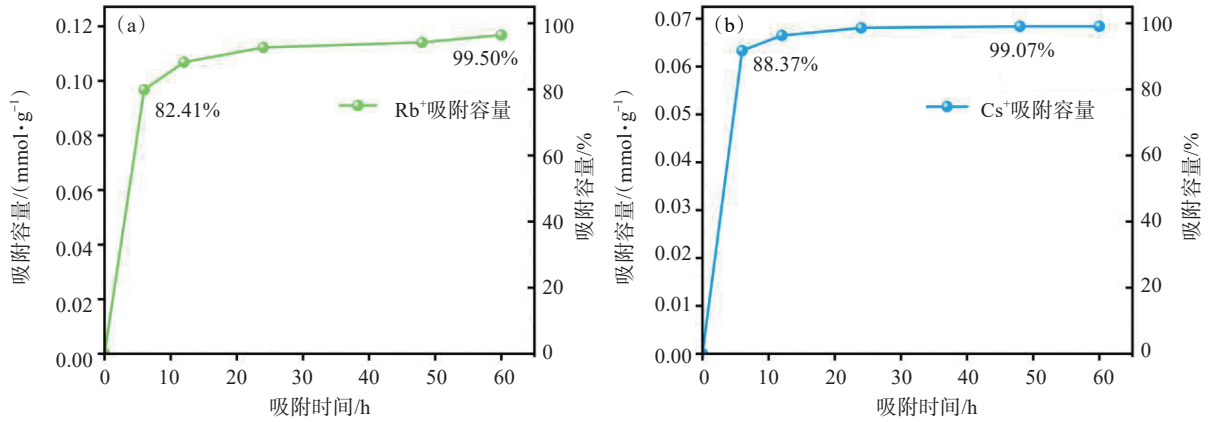


图6 吸附时间对吸附(a) Rb^+和(b) Cs^+的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on the adsorption of (a) Rb^+ and (b) Cs^+

为了进一步研究纯化斜发沸石吸附量与时间的变化关系,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述和预测纯化斜发沸石吸附Rb^+和Cs^+的过程。其拟合曲线和相关参数见表5和图7。通过比较动力学相关系数R^2,可以看出斜发沸石对Rb^+和Cs^+的吸附过程的拟合结果中,准二级动力学模型要好于准一级动力学模型和Elovich模型的拟合效果,且准二级动力学模型对Rb^+和Cs^+的拟合结果R^2分别高达0.999 89和0.999 99,拟合后呈现出良好的线性关系,表明纯化斜发沸石吸附过程存在着化学反应或者电子共用、转移等化学控制的可能。

表5 吸附动力学参数

Table 5 Adsorption kinetics parameters

离子	准一级动力学方程		准二级动力学方程		Elovich方程	
	K_1	Q_{e1}	K_2	Q_{e2}	K_3	C_1
Rb^+	0.44	270.71	0.000 73	613.50	8.31	241.00
Cs^+	0.31	194.32	0.003 5	203.25	13.63	145.16

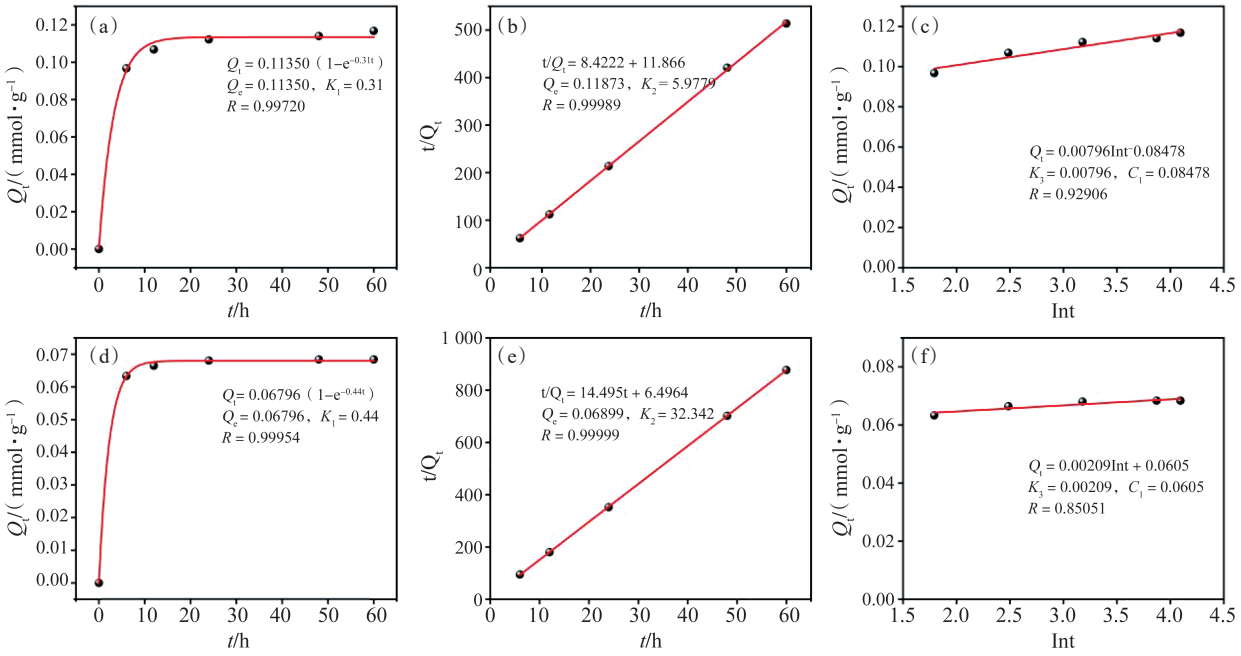


图 7　斜发沸石吸附 Rb^+和 Cs^+的动力学数据的线性拟合:(a, d) 准一阶、(b, e) 准二阶动力学模型,(c, f) Elovich模型

Fig. 7　Linear fitting of kinetic data for adsorption of Rb^+ and Cs^+ by Clinoptilolite: (a, d) pseudo-first-order kinetic model, (b, e) pseudo-second-order kinetic model, (c, f) Elovich model

2.6　选择性吸附实验

选择性吸附实验结果表明,斜发沸石吸附剂对碱金属离子表现出显著的选择性,其吸附选择性顺序为 $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$。如图 8(a)所示,在实际工业废水环境中,斜发沸石对 Cs^+、Rb^+、K^+的吸附容量较高,显著高于 Li^+、Na^+。同时,选择性系数进一步证实了其对 Cs^+和 Rb^+的优先吸附特性,Cs^+的选择性系数最高,Rb^+次之,且均远高于其他离子(图 8b)。这充分体现了斜发沸石在处理含高浓度铷铯废水时固有的优异选择性和应用潜力。

斜发沸石对 Cs^+和 Rb^+同时具备高吸附容量和高选择性系数,使其在复杂多离子共存的工业废水中能有效优先吸附并富集目标 Rb^+、Cs^+。这一特性对于从实际废水中高效回收铷铯资源或实现其选择性去除至关重要。

2.7　吸附性能对比

基于以上吸附性能研究,我们对比了斜发沸石与其他铷铯吸附材料的吸附性能。与斜发沸石相比,丝光沸石及合成沸石对 Cs^+的饱和吸附容量偏低;菱沸石对 Cs^+有较好的吸附能力,铯饱和吸附容量可达 277.38 mg/g,6 h 可以实现对 Cs^+ 90% 以上的吸附效率,但菱沸石对 Rb^+、吸附能力较弱,相关研究

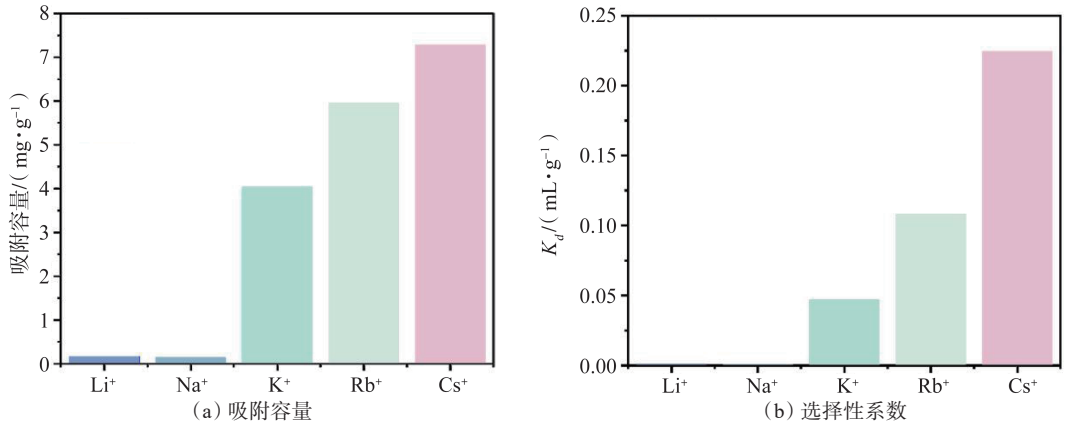


图 8　选择性吸附实验

Fig. 8　Selective adsorption experiments

较少。改性斜发沸石对 Cs^+的饱和吸附容量相较于斜发沸石略有提升，吸附平衡时间有所缩短。此外，离子交换树脂及铁氰化合物是常用的铷铯吸附材料，通过对比发现其铷铯饱和吸附容量低于斜发沸石，吸附平衡时间较短。总体来说，菱沸石和斜发沸石类吸附剂在吸附容量上更具优势，在后续研究中可进一步通过活化处理、表面改性以及结构改性等方法以缩短吸附平衡时间实现快速吸附（表6）。此外，本研究采用的天然斜发沸石吸附剂对铷离子表现出较高的饱和吸附容量，相较于其他吸附材料有处理含铷铯混合废水的潜力。

表6 同类材料吸附性能对比

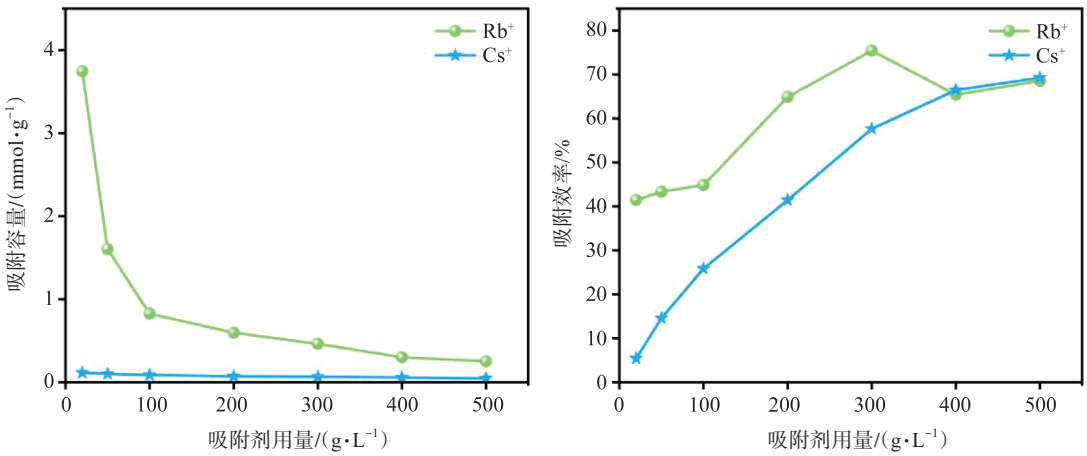
Table 6 Comparison of adsorption performance of similar materials

吸附材料	铷饱和吸附容量/(mg·g^{-1})	铯饱和吸附容量/(mg·g^{-1})	平衡时间/h	吸附效率/%	参考文献
斜发沸石	202.87	/	24	>90	本文
斜发沸石	/	135.62	10	>90	本文
丝光沸石	/	37.30	2	99	[32]
合成沸石	/	51.02	2	>97	[33]
菱沸石	/	277.38	6	>90	[34]
改性斜发沸石	/	158.30	6	~90	[35]
离子交换树脂	121.3	133.9	0.5	>94	[36]
铁氰化合物	158.91	8.11	1	>90	[17]

2.8 高浓度铷铯离子工业废水的吸附特性分析

某企业的工业废水阳离子含量如表3所示，其中的 Rb^+和 Cs^+含量高达 15 712 mg·L^{-1}、4 538 mg·L^{-1}，有潜在环境污染风险。为此，我们采用斜发沸石对该实际工业废水中 Rb^+和 Cs^+进行吸附研究，去除废水中过量的 Rb^+和 Cs^+。

由于该地工业废水中的 Rb^+、Cs^+浓度远高于上述实验模拟溶液浓度，需要通过增加活化斜发沸石用量以提升 Rb^+、Cs^+吸附效果。为此开展了斜发沸石用量与工业废水的固液比对吸附效率进行了相关研究。从图9可以看出，固液比对斜发沸石吸附容量影响较大。固液比在 20 ~ 100 g·L^{-1}区间，Rb^+吸附容量下降非常明显但是吸附效率升高较缓，当吸附剂用量为 100 ~ 400 g·L^{-1}区间，Rb^+吸附容量缓慢下降而吸附效率升高明显，当固液比为 300 g·L^{-1}时吸附效率最高达 75.41%。对于 Cs^+而言，吸附容量偏低，其原因主要在于工业废水中的 Rb^+和 Cs^+浓度差异过大，致使沸石内吸附位点被 Rb^+大量占据，极大影响 Cs^+的吸附效率。



（a）吸附容量 （b）吸附效率影响

图9 固液比对实际工业废水 Rb^+、Cs^+吸附容量和吸附效率的影响

Fig. 9 Effect of solid-liquid ratio on adsorption capacity and adsorption efficiency of real industrial wastewater

3 结 论

本研究以斜发沸石为原料，通过简单的制备工艺获得了一种低成本的天然矿石吸附剂，为处理高浓度含 Rb^+、Cs^+废水提供了一种可行的技术方案。研究结果表明，该吸附剂在中性条件下对 Rb^+和 Cs^+表现出较高的饱和吸附容量（理论容量分别为 1.46 mmol·g^{-1}和 1.02 mmol·g^{-1}），并且可在24 h内实现了对 200 mg·L^{-1}的 Rb^+与 Cs^+90%以上的吸附效率，具有处理含 Cs^+、Rb^+废水的潜力。此外，在应用于实际高浓度铷铯废水中，Rb^+吸附效率最高达75.41%，Cs^+吸附效率最高达69.26%，对含量较高的 Rb^+仍然保持了较好的吸附性能。未来可以结合实际废水的特点，探索复合吸附剂或优化工艺条件，例

如通过表面改性、引入功能基团或与其他吸附材料复合,以提高吸附速率和选择性。有望开发出一种性能更优的吸附剂,为含高浓度 Rb^+、Cs^+废水的处理提供更高效的技术支持。

声明:本文于2025年5月使用DeepSeek工具对摘要、引言及结论进行了语言润色,作者对AIGC生成部分做了仔细甄别处理,并对AIGC生成部分负责。

参考文献

[1] XIE W B, WANG Q, HE X, *et al*. An optically pumped atomic clock based on a continuous slow cesium beam[J]. Frontiers in Physics, 2022, 10: 1073854.

[2] GUO Y G, ZHU L L, WANG S W, *et al*. Improving the start-up characteristics of the rubidium atomic clock[J]. AIP Advances, 2022, 12: 045216.

[3] TURREN-CRUZ S, HAGFELDT A, SALIBA M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture[J]. Science, 2018, 362(6413): 449-453.

[4] KURNIT D M. A rapidly-banding component of animal DNA preparations that interferes with buoyant density studies[J]. Nucleic Acids Research, 1974, 1(3): 455-460.

[5] DAZA E A, MISRA S K, SCHWARTZ-DUVAL A S, *et al*. Nano-Cesium for anti-cancer properties: An investigation into cesium induced metabolic interference[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(40): 26600-26612.

[6] PILARSKI M, MARSCHALL R, GROSS S, *et al*. Layered cesium copper titanate for photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227: 349-355.

[7] JANG J, LEE D. Magnetic prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(13): 3852-3860.

[8] ALINAGHIZADEH H, WåLINDER R, VINGåRD E, *et al*. Total cancer incidence in relation to ^{137}Cs fallout in the most contaminated counties in Sweden after the Chernobyl nuclear power plant accident: A register-based study[J]. Occupational and environmental medicine, 2016, 6(12): e011924.

[9] LESTAEVEL P, RACINE R, BENSOUSSAN H, *et al*. Césium 137: Propriétés et effets biologiques après contamination interne Caesium 137: Properties and biological effects resulting of an internal contamination[J]. Médecine Nucléaire, 2010, 34(2): 108-118.

[10] BEYEA J, LYMAN E, HIPPEL F N. Accounting for long-term doses in "worldwide health effects of the Fukushima Daiichi nuclear accident"[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 3: 1042-1045.

[11] HE J T, HUA J Y, MA X H, *et al*. A mixed solvent system of amino crown ether and ionic liquids for a high-efficient extraction of cesium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 412: 125868.

[12] BIAN Y Y, QIU Y, ZHANG J F, *et al*. Highly selective capture of cesium using an electrochemically renewable molybdenum-based crystalline adsorbent[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2024, 12(1): 111931.

[13] WANG J L, ZHUANG S T and LIU Y. Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 374: 430-438.

[14] CHEN W S, LEE C H, CHUANG Y F, *et al*. Recovery of rubidium and cesium resources from brine of desalination through t-BAMBP extraction[J]. Metals, 2020, 10(5): 607.

[15] ZHANG H X, ALAMEEN A, AN X W, *et al*. Theoretical and experimental investigations of BiOCl for electrochemical adsorption of cesium ions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 37: 20901-20908.

[16] LIU H N, WANG Y P, ZHANG Q Y, *et al*. High-Efficiency selective adsorption of rubidium and cesium from simulated brine using a magnesium ammonium phosphate adsorbent[J]. Separations, 2024, 11(9): 277.

[17] LV Y W, MA B Z, LIU Y B, *et al*. A novel adsorbent potassium magnesium ferrocyanide for selective separation and extraction of rubidium and cesium from ultra-high salt solutions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104225.

[18] MASLOVA M V, IVANENKO V I, GERASIMOVA L G, *et al*. Study of the sorption of cesium cations by a sorbent based on titanium phosphate[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2019, 55: 833-840.

[19] FANG D Z, WANG Y P, LIU H N, *et al*. Efficient extraction of Rb^+ and Cs^+ by a precipitation flotation process with ammonium phosphowolframate as precipitant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 608: 125581.

[20] WANG Y P, ZHANG Q Y, LI K X, *et al*. Efficient selective adsorption of rubidium and cesium from practical brine using a metal-organic framework-based magnetic adsorbent[J]. Langmuir, 2024, 40(18): 9688-9701.

[21] AWUAL M R Ring size dependent crown ether based mesoporous adsorbent for high cesium adsorption from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 539-546.

[22] 刘爱平,刘岁海,汪慧. 斜发沸石处理模拟含铯放射性废水研究[J]. 金属矿山,2012,4(430):148-151.

[23] AMBROZOVA P, KYNICKY J, URUBEK T, *et al*. Synthesis and modification of clinoptilolite[J]. Molecules, 2017, 22(7): 1107.

[24] MASTINU A, KUMAR A, MACCARINELLI G, *et al*. Zeolite clinoptilolite: Therapeutic virtues of an ancient mineral[J]. Molecules, 2019, 24(8): 1517.

[25] LATIFAH O, AHMED O H, MAjID N M A. Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite[J]. Geoderma, 2017, 306: 152-159.

[26] BIBLIOTECA I, SAMBUCCI M, VALENTE M. Zeolite-Clinoptilolite conditioning for improved heavy metals ions removal: A preliminary assessment[J]. Ceramics International, 2023, 49(23): 39649-39656.

[27] NUIć I, GOSAR M, UGRINA M, *et al*. Assessment of natural zeolite clinoptilolite for remediation of mercury-contaminated environment[J]. Processes, 2022, 10(4): 639.

[28] 康定学,陈宪满,刘子琴,等. 用斜发沸石岩分离提取卤水中钾、铷、铯[J]. 化工学报,1989,34:173-183.
[29] 何云华,李航,刘新敏,等. 天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究[J]. 环境科学,2015,36(3):1027-1036.
[30] 王雪静,高世扬,周建国,等. 用天然斜发沸石从西藏地热水中分离提取K^+,Rb^+,Cs^+的研究[J]. 盐湖研究,2002,3(10):31-37.
[31] 赵旭,郝晓翠,董泽亮. 铷、钾在树脂及天然斜发沸石上的吸附行为研究[J]. 盐科学与化工,2017,3(16):44-46.
[32] LEE K Y, PARK M, KIM J, *et al*. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of cesium adsorption onto nanocrystalline mordenite from high-salt solution[J]. Chemosphere, 2016, 150: 765-771.
[33] SHAHJALAL K, YUSAKU T, GANESH C S *et al*. Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101055.
[34] BORAI E H, HARJULA R, PAAjANEN A. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 416-422.
[35] PRAJITNO M Y, TANGPARITKUL S, ZHANG H, *et al*. The effect of cationic surfactants on improving natural clinoptilolite for the flotation of cesium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123567.
[36] WANG Y, ZHANG L, WANG S, *et al*. Construction of a sulfonic acid functionalized hypercrosslinked polymer for the adsorption of rubidium and cesium[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 68: 106321.

Study on the Adsorption Characteristics of Clinoptilolite for High-Concentration Rubidium and Cesium-Containing Wastewater

CHEN Yanbin[1], XIA Kaisheng[1*], MENG Yi[1], LIU Qianxin[1], LIU Chengkai[1], WU Mingzhu[1], TIAN Yunfeng[1], YANG Zhen[2], LIU Chenglin[2,3*], HAO Xiaofei[4], WANG Yang[1], LI Zhen[1]

(1. *Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan*, 430078, *China*; 2. *School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan*, 430078, *China*; 3. *The National* 305 *Project Office of the People's Government of Xinjiang, Urumqi*, 830002, *China*; 4. *Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou*, 450006)

Abstract: High concentrations of rubidium (Rb^+) and cesium (Cs^+) ions in industrial wastewater pose serious environmental risks. In this study, a low-cost natural ore adsorbent was prepared using clinoptilolite sourced from the Beipiao Clinoptilolite Mine in Liaoning Province through a simple process involving crushing and rinsing with pure water. The adsorption performance of this material toward Rb^+ and Cs^+ was systematically investigated under varying pH, temperature, and initial ion concentrations. Isothermal adsorption models were evaluated, and the material's performance was further tested using real high-concentration rubidium-cesium-containing wastewater. Experimental results demonstrated adsorption capacities of 1.25 mmol·g^{-1} for Rb^+ and 0.68 mmol·g^{-1} for Cs^+ under optimal conditions (25 °C, pH = 8, 5 000 mg·L^{-1}). Additionally, over 90% removal of 200 mg·L^{-1} Rb^+ and Cs^+ was achieved within 24 h. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model. When applied to actual wastewater, the adsorbent exhibited excellent performance, with maximum removal efficiencies of 75.41% for Rb^+ and 69.26% for Cs^+, particularly effective for the higher concentration of Rb^+. Owing to its simple preparation, high efficiency, and low cost, this adsorbent presents an economical and environmentally friendly solution for treating wastewater rich in Rb^+ and Cs^+, highlighting its potential for practical environmental applications.

Key words: Clinoptilolite; Adsorption; Industrial wastewater; Rubidium ions; Cesium ions