

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2010.03.012

石灰岩吸附痕量钼的试验研究

刘建刚 唐 扬 陈 丽

(河海大学地球科学与工程学院 江苏 南京 210098)

摘要:从钼酸铵示踪剂的吸附与解吸对岩溶区示踪曲线的影响出发,进行了不同粒径石灰岩颗粒对痕量钼酸铵吸附特性的试验研究.结果表明,在痕量钼酸铵浓度下,石灰岩吸附痕量钼服从非线性规律,且可用 Freundlich 等温吸附方程描述.粒径小于 2.0 mm 时,非线性指数 n 值变化甚微,但粒径大于 2.0 mm 时, n 值明显减小.粒径 2.0 mm 是 n 值明显变化的分界点.反映吸附能力强弱的吸附参数 K 值随粒径的增大而减小,当粒径大于 2.0 mm 时,吸附能力明显减小,而粒径小于 0.5 mm 时,吸附能力则明显增大.

关键词:颗粒粒径;平衡时间;吸附试验;钼酸铵;等温吸附方程;吸附常数

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2010)03-0300-04

土壤或岩石材料对金属离子特别是重金属离子的吸附与解吸特性问题是污染物运移和环境保护研究领域的重要课题^[1-7].钼酸铵虽是一种污染物质,但在很低浓度条件下也常用来作为岩溶水示踪的良好示踪剂.岩溶水示踪试验是研究岩溶介质的重要手段,它通过示踪剂的投放和接收获得示踪剂浓度-时间曲线,通过计算示踪流速、分析示踪波形的形状、峰的个数及分离或叠置情况等,判别示踪区域的溶蚀裂隙和岩溶管道^[8-10].岩石对示踪剂的吸附与解吸会影响示踪波的形状,示踪剂浓度高时被岩石吸附,浓度低时则释放出来进入水流,导致示踪波的波峰大幅度降低,波长大幅度增大.钼酸铵是当前使用较多的一种示踪剂,但有关石灰岩吸附钼的报道还很少,本文介绍石灰岩吸附痕量钼的试验研究成果.

1 试验步骤与痕量检测方法

1.1 试验步骤

采集野外石灰岩岩样,敲碎、过筛和预处理.岩样为二叠系栖霞组深灰黑色致密块状生物灰岩,先将灰岩敲碎成 1 cm 左右的碎块,用蒸馏水冲洗干净,风干后用 1%~2% 稀盐酸浸泡 10 min,再用蒸馏水冲洗三四次,再次风干,即去除岩样可能存在的表面污染物及有机物.然后进一步敲碎,过筛,按粒径 $d < 0.5$ mm, $0.5 \sim 1.0$ mm, $1.0 \sim 2.0$ mm, ≥ 2.0 mm 分别置入洁净烧杯内,密封备用.

供水试样为由纯 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制成的不同浓度的钼酸铵溶液.恒温水槽用的是 DKB1906 型低温恒温槽.

准备好试验材料和设备后,再进行确定平衡时间的试验,最后进行吸附平衡试验.

1.2 痕量检测方法

使用 JP-303 极谱分析仪,采用催化极谱法检测.当 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度小于 $20 \mu\text{g/L}$ 时, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度与催化波的波高呈线性关系.配制质量浓度分别为 $0 \mu\text{g/L}$, $0.2 \mu\text{g/L}$, $0.4 \mu\text{g/L}$, $0.8 \mu\text{g/L}$, $1.6 \mu\text{g/L}$, $2.0 \mu\text{g/L}$, $4.0 \mu\text{g/L}$, $6.0 \mu\text{g/L}$, $8.0 \mu\text{g/L}$, $10.0 \mu\text{g/L}$, $12.0 \mu\text{g/L}$, $14.0 \mu\text{g/L}$, $16.0 \mu\text{g/L}$, $18.0 \mu\text{g/L}$ 和 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的标准溶液,分别测得它们的波高 e^2 ,得到的质量浓度与催化波波高标准曲线如图 1 所示.同时测定待测溶液的波高,用标准曲线即可求得待测溶液的质量浓度.

2 吸附平衡时间确定

吸附平衡时间既与颗粒大小有关,也与溶液质量浓度有关.称取粒径不同($<0.5\text{ mm}$, $0.5\sim<1.0\text{ mm}$, $1.0\sim<2.0\text{ mm}$, $\geq 2.0\text{ mm}$)的备用石灰岩粉末各 20 g 分别放入 250 mL 烧杯中,由分析纯 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制成质量浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 的溶液 250 mL ,放入装有岩样的烧杯中,然后一起置于 25°C 的恒温水槽中,保持振荡.按照时间间隔 1 min 2 min 4 min 8 min 10 min 15 min 20 min 25 min 30 min 35 min 40 min 45 min 50 min 55 min 60 min 65 min 70 min 80 min 90 min 100 min 110 min 120 min 150 min ,取适量溶液放入离心管中离心澄清,取上部清液放入 25 mL 小烧杯中,用极谱仪进行分析,换算出实际质量浓度,直至前后几次的质量浓度不变为止,获得最大吸附平衡时间.分别用 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ $60\text{ }\mu\text{g/L}$ $100\text{ }\mu\text{g/L}$ $150\text{ }\mu\text{g/L}$ $200\text{ }\mu\text{g/L}$ $250\text{ }\mu\text{g/L}$ $300\text{ }\mu\text{g/L}$ 的溶液,稀释至可测定范围($0\sim 20\text{ }\mu\text{g/L}$)内,重复以上过程.质量浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 时不同粒径的吸附量-时间曲线见图 2,不同质量浓度下的最大吸附平衡时间见图 3.

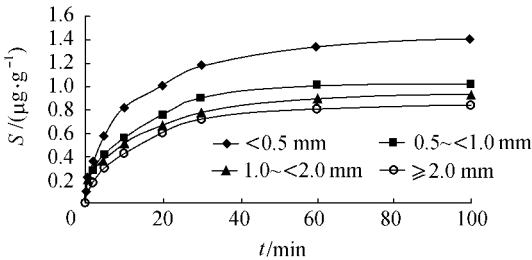


图 2 4 种粒径岩样在初始质量浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 时的吸附量-时间曲线

Fig. 2 Curves for adsorption quantity-time of limestone samples with four particle sizes and initial concentration of $10\text{ }\mu\text{g/L}$

3 吸附试验

称取粒径小于 0.5 mm 的岩样 7 份,每份 5 g ,放入 100 mL 烧杯中,由分析纯 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制成质量浓度分别为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ $60\text{ }\mu\text{g/L}$ $100\text{ }\mu\text{g/L}$ $150\text{ }\mu\text{g/L}$ $200\text{ }\mu\text{g/L}$ $250\text{ }\mu\text{g/L}$ $300\text{ }\mu\text{g/L}$ 的溶液各 50 mL ,放入装有岩样的烧杯中,然后一起置于 25°C 的恒温箱,保持振荡.待到达平衡时间后,取出溶液放入离心管中离心澄清,取上清液稀释至可测定范围($0\sim 20\text{ }\mu\text{g/L}$)内,用极谱仪进行分析,得出不同质量浓度溶液达到吸附平衡时的波高,计算溶液质量浓度,并按式(1)计算平衡时固相所吸附的溶质:

$$S = \frac{x}{m} = \frac{V(\rho_0 - \rho)}{m} \tag{1}$$

式中: S ——平衡时单位质量岩石对离子的吸附量, $\mu\text{g/g}$;
 x ——平衡时岩石对离子的吸附总量, μg ; ρ ——平衡时液相中离子的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_0 ——溶质的初始浓度, $\mu\text{g/L}$; V ——溶液体积, L ; m ——吸附剂质量, g .

取粒径 $0.5\sim<1.0\text{ mm}$ $1.0\sim<2.0\text{ mm}$ $\geq 2.0\text{ mm}$ 的岩样,重复上述试验,即得到 4 种粒径岩样在不同初始浓度($10\text{ }\mu\text{g/L}$ $60\text{ }\mu\text{g/L}$ $100\text{ }\mu\text{g/L}$ $150\text{ }\mu\text{g/L}$ $200\text{ }\mu\text{g/L}$ $250\text{ }\mu\text{g/L}$ $300\text{ }\mu\text{g/L}$)下的一系列 ρ 值与 S 值,4 种不同粒径的 $S\sim\rho$ 关系曲线见图 4.

可以看出,4 种粒径的石灰岩对钼离子的吸附都是非线性

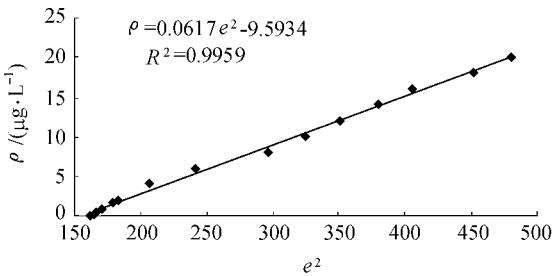


图 1 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度与催化波高标准关系曲线

Fig. 1 Standard relationship curve between $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ concentration and catalytic wave height

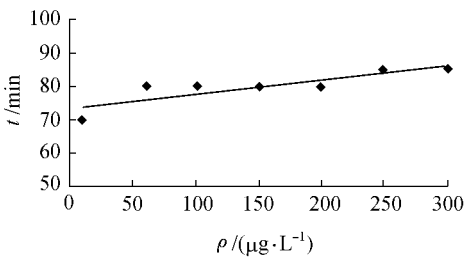


图 3 不同质量浓度下的最大吸附平衡时间

Fig. 3 Maximum adsorption equilibrium time with different concentrations

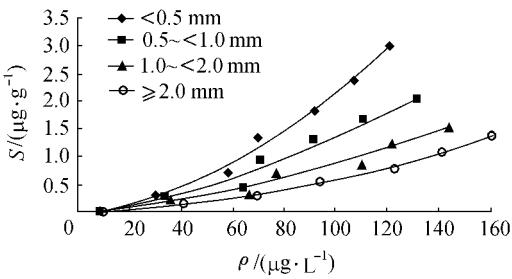


图 4 25°C 时 4 种粒径岩样的 $S\sim\rho$ 关系曲线

Fig. 4 $S\sim\rho$ curve for limestone samples with four particle sizes (25°C)

的 随着质量浓度的增大 ,吸附量也增大 ,在同一质量浓度下 ,粒径越小 ,吸附量越大 .

4 等温吸附方程

4.1 非线性等温吸附方程

从图 4 可知 ,石灰岩吸附钼可用非线性等温吸附方程描述 .非线性等温吸附方程主要有 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程^[11] :

Langmuir 等温吸附方程

$$\frac{\rho}{S} = \frac{1}{K_m S_m} + \frac{1}{S_m} \rho$$

(2)

Freundlich 等温吸附方程

$$S = K \rho^n$$

(3)

式中 : S_m ——吸附剂所吸附溶质的极限值 $\mu\text{g/g}$; K_m, K, n ——与温度、吸附过程有关的常数 .

通过拟合得到的 4 种粒径石灰岩的吸附常数见表 1 .从表 1 可见 4 种粒径 Langmuir 吸附等温式的吸附常数 K_m 与 S_m 均为负数 ,与它们的物理意义不相符 ,说明不符合 Langmuir 方程 ,而符合 Freundlich 方程 .

表 1 4 种粒径石灰岩的吸附常数

Table 1 Adsorption constants of limestone samples with four particle sizes

岩样粒径/ mm	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	K_m	$S_m/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	K	n	R^2
<0.5	-1.243	-2.232	0.982	124.590	1.761	0.995
0.5~<1.0	-9.027	-0.282	0.990	52.454	1.594	0.983
1.0~<2.0	-10.690	-0.115	0.978	46.704	1.716	0.976
≥ 2.0	-6.713	-0.268	0.990	15.440	1.462	0.996

4.2 Freundlich 等温吸附方程的分析

在 Freundlich 方程中 , K 是与平衡常数成正比的特征参数^[12] , K 值越大 ,表示吸附的程度越大 ,即吸附量越大 .因此 , K 值大小可在一定程度上作为吸附容量的指标 ,其值越大 ,吸附能力越强^[13] .从表 1 看 ,粒径越大 ,吸附常数 K 值越小 ,石灰岩的吸附能力越小 ,反之则越大 .当粒径大于 2.0 mm 时 ,吸附能力明显减小 ,而粒径小于 0.5 mm 时 ,吸附能力则明显增大 .

n 值大小取决于溶质脱溶剂化程度 , n 值越小 ,溶质脱溶剂化程度越高 ,表示吸附作用力越强^[12] .此外 , n 值为表示等温吸附方程线性度的常数 ,当液相中被吸附组分很低时 , $n \rightarrow 1$ ^[11] .本试验吸附量均为 10^{-9} 级 ,但由图 4 及表 1 看 4 种粒径的等温吸附方程均为非线性的 ,且线性度不高 , n 值分别为 1.761 ,1.594 ,1.716 和 1.462 .

将 Freundlich 方程取对数形式 ,即为 $\lg(S(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})) = \lg K + n \lg(\rho(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}))$.4 种粒径石灰岩样的 $\lg(S(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})) \sim \lg(\rho(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}))$ 曲线见图 5 .

从图 5 可以看出 4 条不同粒径的 $\lg(S(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})) \sim \lg(\rho(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}))$ 直线的斜率 n 值均大于 1 ;粒径小于 2.0 mm 时 ,非线性指数 n 值变化甚微 ,这时的 n 值与粒径大小关系不密切 ,但粒径大于 2.0 mm 时 , n 值明显减小 ,说明粒径 2.0 mm 是 n 值明显变化的分界点 .

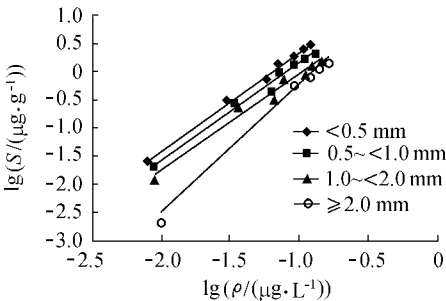


图 5 不同粒径石灰岩样的
吸附量-质量浓度对数曲线

Fig. 5 Logarithmic curves of adsorption-concentration for limestone samples with four particle sizes

5 结 论

a. 在极低质量浓度(0 ~ 300 $\mu\text{g/L}$)条件下 ,石灰岩吸附仍服从非线性规律 ,且可以用 Freundlich 等温吸附方程描述 .

b. 在极低质量浓度(0 ~ 300 $\mu\text{g/L}$)条件下 ,粒径小于 2.0 mm 时 ,非线性指数 n 值变化甚微 ,这时的 n 值与粒径大小关系不密切 ,但粒径大于 2.0 mm 时 , n 值明显减小 .粒径 2.0 mm 是 n 值明显变化的分界点 .

c. 反映吸附能力强弱的吸附参数 K 值随粒径的增大而减小 ,当粒径大于 2.0 mm 时 ,吸附能力明显减小 ,而粒径小于 0.5 mm 时 ,吸附能力则明显增大 .

参考文献 :

[1] 杨明平 ,胡忠宇 . 铝交联累托石对水溶液中钼(IV) 的吸附性能及吸附热力学研究 [J] . 硅酸盐学报 ,2009 ,37(4) :562-567 .

- (YANG Ming-pin ,HU Zhong-yu. Adsorption property and thermodynamics of Al-cross linked rectorite for Ti(IV) from aqueous solution [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society 2009 38(4) :562-567.(in Chinese))
- [2] 罗雪梅,丁桑岚,冯启明,彭润土,累托石和沸石对 Sr^{2+} 的吸附性能研究 [J]. 中国非金属矿业导刊, 2009(2) :40-42.(LUO Xue-mei ,DING Sang-lan ,FENG Qi-ming. Study on absorption capacity of bentonite ,rectorite and zeolite for Sr^{2+} [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald 2009(2) :40-42.(in Chinese))
- [3] 王峰,梁成华,杜丽宇,等.天然蛭石和沸石吸附铜和锌的特性研究 [J]. 沈阳农业大学学报, 2007 38(4) :531-534.(WANG Feng ,LIANG Cheng-hua ,DU Li-yu ,et al. Characteristics of adsorption of Cu and Zn in natural vermiculite and zeolite [J]. Journal of Shenyang Agricultural University 2007 38(4) :531-534.(in Chinese))
- [4] 于常武,许士国,陈国伟,等.水体中钼污染的迁移转化研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2008 30(9) :70-74.(YU Chang-wu ,XU Shi-guo ,CHEN Guo-wei ,et al. Literature review of aqueous phase migration and transformation of Mo pollutants [J]. Environment Pollution and Control 2008 30(9) :70-74.(in Chinese))
- [5] 郭志军,王艳秋.乌金塘水库水体中钼污染现状及其防治对策 [J]. 环境科学导刊, 2007 26(4) :59-60.(GUO Zhi-jun ,WANG Yan-qiu. Status and countermeasures of Mo pollution in Wujintang reservoir [J]. Environmental Science Survey 2007 26(4) :59-60.(in Chinese))
- [6] 王茂元,孙杰,姜中海,等.改性凹凸棒土对 Mo(VI) 的吸附性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2009 21(5) :630-633.(WANG Mao-yuan ,SUN Jie ,JIANG Zhong-hai ,et al. Study on the adsorption of the modified attapulgite for Mo(VI) [J]. Chemical Research and Application 2009 21(5) :630-633.(in Chinese))
- [7] 英荣建.络合吸附极谱波测定痕量钼 [J]. 理化检验 :化学分册, 2007 43(6) :440-442.(YING Rong-jian. Polarographic determination of traces of molybdenum(VI) by the adsorptive wave of the complex of Mo(VI) with alizarin [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B :Chemical Analysis 2007 43(6) :440-442.(in Chinese))
- [8] 杨立铮,刘俊业.试用示踪剂浓度-时间曲线分析岩溶管道的结构特征 [J]. 成都地质学院学报, 1979(4) :44-49.(YANG Li-zheng ,LIU Jun-ye. Application of tracer concentration-time curve in the analysis of the structural characteristics of karst channel [J]. Journal of Chengdu College of Geology , 1979(4) :44-49.(in Chinese))
- [9] 张祯武.岩溶地下水管流场类型与示踪曲线的对应关系及在生产中的应用 [J]. 中国岩溶, 1990 9(3) :211-218.(ZHANG Zhen-wu. Types of conduit flow field of karstic groundwater versus tracer curves and their practical application [J]. Carsologica Sinica , 1990 9(3) :211-218.(in Chinese))
- [10] 张祯武.岩溶水示踪探测技术的新进展 [J]. 工程勘察, 1999(5) :40-43.(ZHANG Zhen-wu. New advance in the trace exploration technique in karstwater evaluation [J]. Geotechnical Investigation & Surveying , 1999(5) :40-43.(in Chinese))
- [11] 沈照理,朱宛华.水文地球化学基础 [M]. 北京:地质出版社, 1999.
- [12] 林玉锁,薛家骅.由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律 [J]. 土壤学报, 1991 11(4) :390-395.(LIN Yu-suo ,XUE Jia-hua. Using of freundlich equation for studying mechanism and movement of Zn added in calcareous Soil [J]. Acta Pedologica Sinica , 1991 11(4) :390-395.(in Chinese))
- [13] 党志,黄伟林,肖保华.环境有机地球化学:有机污染物在土壤/沉积物吸附作用研究回顾 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999 18(3) :20-27.(DANG Zhi ,HUANG Wei-lin ,XIAO Bao-hua. Environmental organic geochemistry : adsorption behavior of organic pollutant in soil and sediment [J]. Bulletin of Mineralogy , Petrology and Geochemistry , 1999 , 18(3) :20-27.(in Chinese))

Experimental study on adsorption of trace determination of molybdenum by limestone

LIU Jian-gang , TANG Yang , CHEN Li

(College of Geoscience and Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract : Based on the influences of adsorption and desorption of ammonium molybdate tracers on tracer curves in karst areas , experimental studies on the adsorption characteristics of limestone with different particle sizes in order to trace molybdenum were carried out. The results show that the adsorption of limestone obeys nonlinear rules with ammonium molybdate concentration , and it can be described by the Freundlich isotherm adsorption equation. When the particle size is smaller than 2.0 mm , there is little variation of nonlinear exponent n , and when the particle size is larger than 2.0 mm , the value of n significantly decreases. Accordingly , a particle size of 2.0 mm is the dividing point for significant variation of values of n . The value of K reflecting the adsorption ability decreases with the increase of the particle size. When the particle size is larger than 2.0 mm , the adsorption ability significantly decreases , and when the particle size is smaller than 0.5 mm , the adsorption ability significantly increases.

Key words : particle size ; balance time ; adsorption experiment ; ammonium molybdate ; isothermal adsorption equation ; adsorption constant