

DOI: 10.11779/CJGE2016S1014

GCL 对铜离子吸附和隔离性能试验研究

何顺辉, 谢世平, 张健

(天津中联格林科技发展有限公司, 天津 301617)

摘要:采用蒸馏水和0.01 mol/L铜离子溶液分别水化钠基膨润土防水毯(以下简称GCL)进行渗透试验,并用0.01 mol/L铜离子溶液代替蒸馏水测试GCL渗透系数和渗滤液中铜离子浓度;分析了不同水化处理对GCL吸附铜离子和防渗性能的影响。结果表明:不同水化方式预水化的GCL对铜离子都具有优异过滤效果,两种水化方法对铜离子过滤能力都达到99%以上;相比于0.01 mol/L铜离子溶液直接水化,蒸馏水预水化后GCL吸附性能较好,但防渗性能随着时间的增加而变差。

关键词:膨润土; 铜离子; 预水化; 吸附性; 隔离性

中图分类号: TU41 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2016)S1-0079-04

作者简介: 何顺辉(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事土工材料和膨润土方面的研究。E-mail: tjzlg@163.com。

Adsorption and isolation of GCL on copper ions

HE Shun-hui, XIE Shi-ping, ZHANG Jiang

(Tianjin ZhongLian GeLin Science and Technology Development Co., Ltd., Tianjin 301617, China)

Abstract: The distilled water and 0.01 mol/L copper ion solution is respectively used to hydrate samples of geosynthetics clay liner (GCL). The 0.01 mol/L copper ion solution is replaced by the distilled water in permeability tester to measure the permeability coefficient of samples and copper ion concentrations in the leachate. The effects of different hydration treatments on GCL adsorption of copper ions and seepage performance are analyzed. The results show that different ways of pre-hydrated GCL have excellent filtering effect on copper ions. Two hydration methods for copper ion filtration capacity reach more than 99%. Compared to 0.01 mol/L copper ion solution in direct hydration, the distilled water pre-hydrated GCL has better adsorption performance, but the seepage performance deteriorated as time increases.

Key words: bentonite; copper ion; pre-hydration; adsorption; isolation

0 引言

重金属的开采、冶炼、加工及商业制造活动日益增多,造成不少重金属如铅、汞、镉、铜等进入大气、水、土壤中,引起严重的环境污染。重金属污染指由重金属或其化合物造成的环境污染,主要由采矿、废气排放、污水灌溉和使用重金属制品等人为因素所致^[1]。以铜为例,过量的铜摄入会导致呕吐、血尿、肝炎、威尔逊病、血压下降、溶血、急性肾功能衰竭及抽搐。因此,各国对饮用水中Cu²⁺浓度做了严格规定,具体如表1所示^[2-7]。

表1 各国饮用水标准对Cu²⁺浓度规定最大值

Table 1 The prescribed maximum concentration of Cu²⁺ in drinking water standards

美国	欧盟	日本	澳大利亞	世界卫生组织	中国	(mg/L)
1.3	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	

为避免Cu²⁺外渗对周边生态环境及地下水资源造

成的危害,通常在污染场地的底部和周边预设由HDPE膜加GCL构成防渗衬垫系统。因此,在防渗衬垫系统服务年限内,防渗衬垫系统需要维持长期的低渗,同时能对Cu²⁺进行吸附和过滤。特别是尾矿中较高的Cu²⁺浓度将对防渗衬垫系统的长期防渗效果面临极大考验。针对这种情况,本文展开了长期处在高浓度Cu²⁺环境下GCL对Cu²⁺的吸附和隔离性能研究。

本文选用了由钠基膨润土制备的GCL,以及采用蒸馏水预水化和0.01 mol/L铜离子溶液直接水化,通过渗透试验考察GCL吸附和隔离Cu²⁺性能,以期为实际应用提供参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

本次试验选择GCL克重为4800 g/m²,样品直径

为 10 cm, 面积为 78.54 cm^2 , 样品中含有膨润土约 37.7 g, 加上密封样品与渗透系数仪之间缝隙所用的约 8 g 膨润土, 样品中膨润土共计约 46 g。

硫酸铜溶液: 以 0.01 mol/L 的 CuSO₄ 溶液为试剂, 溶液中铜离子浓度为 635.46 mg/L, 远高于国家饮用水标准中要求的≤1 mg/L 的数值。

1.2 试验仪器

表 2 试验仪器表

Table 2 Test instrument

设备	型号	生产厂家	备注
渗透系数仪	—	自制	由黑龙江水科院提供技术支持
原子吸收光谱仪	AA6800	日本岛津公司	天津科技大学测试中心
石墨炉	GFA-EX7	日本岛津公司	天津科技大学测试中心

1.3 试验方法

目前研究膨润土对重金属吸附性方面的文献较多, 但涉及 GCL 吸附测试的较少。GCL 虽然也是以膨润土为主功能层, 但由于上下两层土工布的夹持使得膨润土膨胀后能够形成优异的隔离层, 能够有效阻止重金属通过, 为重金属的防治提供有效方法。

本文在考察 GCL 对铜离子吸附和隔离作用的同时, 对比了预水化对 GCL 性能的影响。通过测试 GCL 的渗透系数和渗滤液中铜离子浓度来考察 GCL 的隔离和吸附性能。当 GCL 的渗透系数>10⁻¹⁰ m/s 或者渗滤液中 Cu²⁺ 浓度>1 mg/L 时, 终止试验。

1.4 试验过程

(1) 溶液制备 称取 CuSO₄·5H₂O 分析纯试剂 2.4969 g, 放到盛有蒸馏水的烧杯内使其完全溶解后, 移入容量瓶内并添加蒸馏水至刻度线, 所得溶液浓度即为 0.01 mol/L。

(2) 试样制备 按照标准 JG/T 193—2006 对测试渗透系数要求和注意事项, 并根据实验室具体情况制备试样。裁取直径为 10 cm GCL 样品, 为了防止硬壁周围水分渗透, 在 GCL 与硬壁接触部位撒上膨润土粉密封。

(3) 水化测试样品制备完毕后, 将配置硫酸铜溶液通入渗透系数测定仪内, 水化时间为 48 h。由文献 [8] 可知, 酸碱及重金属等化学溶液对膨润土性能有较大影响, 在 GCL 与含有化学物质的溶液接触前, 预先用去离子水水化, 可以明显减小化学溶液对 GCL 的侵害。因此, 作为 0.01 mol/L 铜离子溶液直接水化的对照组, 设置蒸馏水预水化试样组, 判断预水化对 GCL 吸附和隔离性能的影响。水化完成后, 向渗透仪内通入 0.01 mol/L 铜离子溶液, 使水化后 GCL 处在高浓度铜离子环境中。

(4) 数据记录水化完成后, 根据标准 JG/T 193—2006 要求记录样品的水位变化数据, 计算样品的渗透系数。

(5) 渗滤液收集测量 每隔一周收集一次渗滤液, 使用原子吸收光谱仪测试渗滤液中铜离子浓度。由于部分渗滤液中铜离子浓度较小, 因此需要对收集到的渗滤液提前进行石墨炉处理。

2 数据分析

2.1 渗滤液中铜离子浓度

钠基膨润土作为 GCL 中防渗和吸附作用的主要成分, 是一种以蒙脱石为主的黏土矿物, 其特性比表面积大、离子交换能力强。蒙脱石结构为两片硅氧四面体中夹一片铝氧八面体构成 2:1 型层状硅酸盐矿物, 晶层之间只靠松驰的范德华力联系, 这些结构遇水后将会彼此分离, 使膨润土具有更大的比表面积, 根据晶体结构计算, 每克膨润土的理论总表面积可高达 600~800 m²[9]。同时, 膨润土层间离子的可交换性是其重要的结构特性, 蒙脱石晶格带负电荷, 以静电引力的形式将水合阳离子吸附于其间, 并保持着交换状态, 水分子或其它交换性阳离子可以进入层间, 浓度高的阳离子可交换浓度低的阳离子^[10]。因此, 膨润土以上特性使得 GCL 对铜离子具有优异的吸附性能。

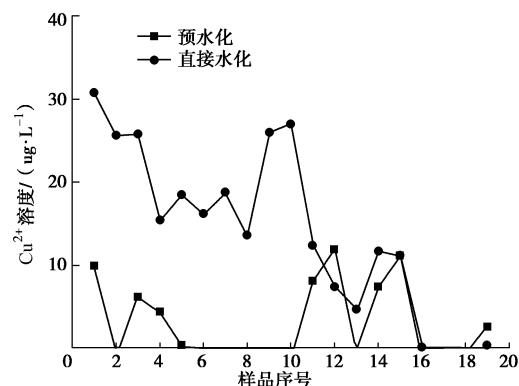


图 1 渗滤液中 Cu²⁺ 浓度

Fig. 1 The concentration of Cu²⁺ in the leachate

注: 部分样品渗滤液中吸光值小至可认为在噪声范围内, 即铜离子浓度极低。

由图 1 可知, 直接水化 GCL 渗滤液中的铜离子浓度逐渐降低, 而蒸馏水预水化的 GCL 铜离子浓度变化不大。膨润土必须在有限的空间内膨胀, 形成致密的防渗层而达到防渗效果。试验所用的颗粒状膨润土遇水膨胀需要一个过程, 在铜离子溶液直接水化的初期阶段, GCL 是不具备防渗性的, 水化阶段会使得层间滞留部分铜离子, 该部分铜离子会随着测试的进行而

逐渐排出,使得直接水化 GCL 渗滤液中的铜离子浓度得以降低。

由图 1 可知, 预水化处理的 GCL 渗滤液中, 铜离子浓度总体小于直接水化的样品。样品渗滤液每周收集一次, 19 个样品历时共计 133 d, 期间预水化和直接水化样品渗滤液中, 铜离子平均浓度分别为 $3.25 \mu\text{g/L}$ 和 $13.93 \mu\text{g/L}$, 直接水化的 GCL 样品渗滤液中, 铜离子浓度是预水化样品的 4.29 倍。初始铜离子溶液浓度为 635.46 mg/L , 而渗滤液中铜离子浓度只有 $3.25 \mu\text{g/L}$ 和 $13.93 \mu\text{g/L}$, 过滤效率达到 99.78% 以上, 且符合国家颁布的饮用水标准中对铜离子浓度的要求, 为重金属污染地区的治理提供可靠参考方法。由此可见, GCL 能够有效的减少铜离子溶度, 而预水化处理可以提升 GCL 对铜离子过滤效率。

2.2 GCL 渗透系数变化

渗透系数计算按照以下公式计算渗透系数:

$$k = \frac{aL}{2At} \times \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad (1)$$

式中 k 为渗透系数(m/s); a 为玻璃管横截面积(m^2); L 为 GCL 试样厚度(m); A 为 GCL 试样横截面积(m^2); h_1 为 t_1 时刻横跨试样的水压差(m); h_2 为 t_2 时刻横跨试样的水压差(m); t 为 t_1 时刻至 t_2 时刻时间差(s)。试验应在 20°C 条件下测试, 如果试验温度不符合要求, 根据标准 JG/T 193—2006 给出的修正系数进行修正。

由图 2 可知, 在长达 133 d 的试验周期内, 共记录 40 次。按照预先试验设定, 第 38 次记录后, 预水化 GCL 渗透系数大于 10^{-10} m/s , 试验终止。但为避免偶然因素对试验结果的影响, 在出现大于 10^{-10} m/s 的数值后, 又进行 2 次记录。

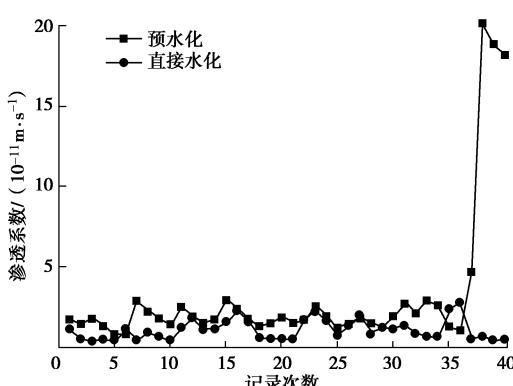


图 2 渗透系数对比图

Fig. 2 The contrast diagram of permeability coefficient

整体来看, 直接水化的 GCL 渗透系数要小于预水化处理, 平均渗透系数分别为 $1.06 \times 10^{-11} \text{ m/s}$ 和 $3.07 \times 10^{-11} \text{ m/s}$ (注: 均优于标准 JG/T 193—2006 要求的

渗透系数 $\leq 5 \times 10^{-11} \text{ m/s}$)。结合图 1 可知, 虽然 GCL 预水化后对铜离子具有优异的过滤性能, 但是预水化使得 GCL 的渗透系数变差, 且在 4 个月后渗透系数骤升, 使得 GCL 的防渗性能遭受破坏, 而直接水化的 GCL 依然保持良好的渗透系数。

钠基膨润土的膨胀倍大于 24 mL/g , 高膨胀特性是形成致密防水层的基础, 但由于膨润土的离子交换特性, 层间的钠离子很容易被铜离子置换, 使得膨润土的膨胀倍下降, 当置换达到一定程度的时候, 膨润土的高膨胀性受到破坏, 从而 GCL 的防渗性能降低。预水化 GCL 对铜离子的吸附过滤性能更好, 随着试验的进行, 膨润土中离子交换量不断增加, 使得预水化 GCL 渗透系数变大。

参见图 1 的后 4 次测试结果可知, 尽管试验末尾预水化 GCL 的渗透系数升高, 导致透过的渗滤液量增加, 但是渗滤液中铜离子浓度并没有增加。因此, GCL 对铜离子的过滤是隔离和吸附综合作用的结果。同时由试验可知, 预水化后的 GCL 有效时间较短, 预水化对 GCL 性能影响还有待进一步研究。

3 结 论

(1) 直接水化 GCL 样品渗滤液中, 铜离子浓度是预水化样品的 4.29 倍, 预水化处理可以提升 GCL 对铜离子的过滤效率, 为重金属污染地区的治理提供参考方法。

(2) 预水化影响 GCL 的渗透系数, 其渗透系数是直接水化 GCL 的 2.9 倍, 且预水化后的 GCL 有效时间较短。该结论需进一步验证。

(3) 预水化 GCL 的渗透系数升高, 导致透过的渗滤液量增加, 但是渗滤液中铜离子浓度并没有增加。这也表明 GCL 与 HDPE 土工膜相比所具有独特优势。GCL 对铜离子过滤是隔离和吸附综合作用结果。

参考文献:

- [1] 王宜鑫. 粘土矿物材料对重金属离子的吸附机理探讨[D]. 扬州: 扬州大学, 2007. (WANG Yi-xin. Study on the adsorption of heavy metals with different clay minerals[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2007. (in Chinese))
- [2] United States Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations[Z]. 2009-05.
- [3] European Commission. European drinking water directive[Z]. 1998-11-03.
- [4] Australian Government, National Health and Medical Research Council & National Resource Management Ministerial Council. Australian drinking water guidelines 6[Z]. 2011.

- [5] 日本厚生劳动省第 11 号政令. 自来水水质标准[Z]. 2011. (Decree No. 11 Ministry of Health, Labour, and Welfare. Water quality standard[Z]. 2011. (in Japanese))
- [6] WHO. WHO Guidelines for drinking-water quality, 4th edition [Z]. 2011.
- [7] GB/T 5749—2006 中华人民共和国生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006. (GB/T 5749—2006 Standards for drinking water quality[S]. Beijing: China Standard Press, 2006(in Chinese))
- [8] 李 宪. GCL 防渗特性及填埋场防渗系统的研究[D]. 南京: 河海大学, 2005. (LI Xian. Waterproofing property of gcl and study on liner system of landfill[D]. Nanjing: Hohai University, 2005. (in Chinese))
- [9] 朱建喜. 有机膨润土对水中有机污染物吸附的构效关系[R]. 浙江大学博士后研究报告, 2005. (ZHU Jian-xi. Organic bentonite structure-activity relationship of adsorption of organic pollutants in water[R]. Zhejiang University Postdoctoral Research Report, 2005. (in Chinese))
- [10] 孙洪良. 复合改性膨润土对水中有机物和重金属的协同吸附研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010. (SUN Hong-liang. Study on simultaneous sorption of organic pollutants and heavy metals to bentonite modified by surfactant and organic ligands from water[D]. Hangzhou: Hangzhou University, 2010. (in Chinese))

(本文责编 黄贤沙)