

DOI: 10.11779/CJGE201402009

# Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)在黄土上二元竞争吸附特性研究

刘晶晶<sup>1</sup>, 唐晓武<sup>1</sup>, 王 艳<sup>2\*</sup>

(1. 浙江大学滨海和城市岩土工程研究中心, 浙江 杭州 310058; 2. 宁波大学建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

**摘 要:** 铅、铜、镉是 3 种具有代表性的重金属污染物, 可用于模拟多重离子复合污染情况。研究了离子浓度、土水比等因素对 3 种元素在黄土上二元竞争吸附特性的影响。等温吸附模型 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型都能在一定程度上解释 Pb(II)-Cu(II)、Pb(II)-Cd(II)、Cu(II)-Cd(II)在黄土上的竞争吸附性能。黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的选择顺序为 Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)。相比单一吸附, 黄土对每种离子的吸附容量均有不同程度的下降。溶液的初始浓度越大, 3 种离子在单位黄土上的最大吸附量也随之增大, 吸附效率随之降低; 适当增大土水比可提高离子的去除效率。试验结果为黄土作为防污屏障和污水处理材料提供了依据。

**关键词:** Pb(II); Cu(II); Cd(II); 黄土; 重金属污染; 竞争吸附

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2014)02-0327-07

**作者简介:** 刘晶晶(1988-), 女, 硕士, 主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: wangyan@nbu.edu.cn。

## Competitive adsorption behavior and mechanism of loess towards Pb(II), Cu(II) and Cd(II)

LIU Jing-jing<sup>1</sup>, TANG Xiao-wu<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>2</sup>

(1. Research Center of Costal and Urban Geotechnical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Faculty of

Architecture, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** Lead, copper, cadmium is three kinds of typical heavy metal contaminants which can be used to simulate the solution of composite contaminate. The factors including the concentration and soil-water ratio are studied to investigate the competitive adsorption behaviors of loess towards Pb(II), Cu(II) and Cd(II). The adsorption test results can be interpreted by three isotherm models (i.e., Langmuir, Freundlich and D-R models) to certain extent. The preference ranking of loess to three heavy metal ions is Pb(II)>Cu(II)>Cd(II). Compared with those of single adsorption, the adsorption capacities of the competitive ions on loess decrease to some extent. Higher initial concentration of heavy metal ions leads to larger optimum adsorption amount of loess, and the adsorption removal efficiency decreases at the same time. The removal efficiency of three heavy metal ions from aqueous solution can be increased by increasing the solid-liquid ratio. The results may provide an evidence for loess as the containment barrier system as well as the adsorbent removing heavy metal containment in aquatic environment.

**Key words:** lead; copper; cadmium; loess; heavy metal contamination; competitive adsorption

## 0 引 言

重金属污染物的高毒性、可累积性、不可降解性引起了社会各界越来越多的关注<sup>[1]</sup>。铅、铜、镉是 3 种典型的重金属污染物。铅污染的源头主要来自于电池制造、金属电镀等加工制造业, 并可富集于人体的骨骼、大脑、肾脏、肌肉, 由此引发多种疾病, 诸如贫血症、肾病、神经衰弱等, 重者可致死亡<sup>[1-2]</sup>。铜是人体健康不可缺少的微量营养素, 但摄入量一旦超标可出现恶心、呕吐、上腹痛、急性溶血和肾小管变形等中毒现象。镉可以通过各种工业活动诸如制革、采矿、电镀、胶卷制造、木材防腐、汽车制造、炼油等进入环境中, 农业活动也是镉污染的重要来源。镉

可以破坏人体的肾脏、肝脏以及骨骼系统<sup>[3-5]</sup>。国际癌症研究机构 (international agency for research on cancer, IARC) 将铅、镉划归为“人类可疑致癌源”<sup>[2]</sup>。中国对铅、铜、镉的排放规定了相应的标准, 地表水环境质量标准规定 V 类水中铅铜镉的含量限制分别为 0.1, 1.0, 0.01 mg/L, 而 I 类水中的含量限制更是分别达到了 0.01, 0.01, 0.001 mg/L<sup>[6]</sup>。污水综合排放标

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (51179168, 51308310); 浙江省自然科学基金项目 (LQ13E080007); 浙江省教育厅项目 (Y201327563); 宁波大学学科项目 (xkl1337)

**收稿日期:** 2013-06-17

**\*通讯作者**

准中对总铅的最高允许排放浓度控制在 1.0 mg/L, 对总镉的最高允许排放浓度控制在 0.1 mg/L, 对总铜的污水排放一级、二级、三级标准限值分别为 0.5, 1.0, 20 mg/L<sup>[7]</sup>。

在废弃物填埋场等涉及到污染物围堵的工程中, 为了预防重金属等污染物流出, 在选用防污屏障、衬垫材料时要充分考虑其截污能力。截污能力的大小与介质的渗透系数密切相关。黄土的渗透系数一般位于  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  cm/s 之间, 具有优越的截污能力<sup>[8]</sup>。本文以此为工程背景, 选用黄土作为防污材料研究了其对重金属污染物的阻滞能力。黄土具有丰富的孔隙结构, 覆盖 63 万多 km<sup>2</sup> 国土面积, 是中国的一种典型区域性土。课题组在前期研究中发现黄土对单一重金属具有优异的吸附性能<sup>[9-14]</sup>。但在实际环境中, 重金属离子往往不是单独存在。真实情况下的污染常态往往是多种离子共同作用形成一个复合系统。因而在竞争环境下的吸附特性研究显得尤为重要。本文通过室内试验研究了离子浓度、土水比等因素对 Pb(II)-Cu(II)、Pb(II)-Cd(II)、Cu(II)-Cd(II) 二元系统在黄土上的竞争吸附情况的影响, 并对其等温吸附特性进行分析, 确立了三者的竞争吸附能力。此研究为黄土应用于防污屏障吸附污染物提供一定的参考。

## 1 材料与试验方法

### 1.1 试验材料

试验所用的黄土来自西安郊区某工地地表以下 5 m 的非饱和带, 属第四季典型黄土。先将风干后的黄土置于 105℃ 烘箱中 24 h, 冷却至室温后, 过 0.25 mm 筛, 储存在塑料袋中备用。黄土的化学组成成分: SiO<sub>2</sub> 含量为 63.68%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 12.77%, CaO 含量为 9.56%, MgO 含量为 3.14%, K<sub>2</sub>O 含量为 3.01%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 2.74%, Na<sub>2</sub>O 含量为 2.35%, FeO 含量为 0.89%。其基本参数: 有机质含量为 5.5 mg/g, 比重为 2.75, 比表面积为 24.1 m<sup>2</sup>/g, 阳离子交换量为 11.2 (cmol(+)/kg), pH<sub>na</sub>=9.5, pH<sub>pzc</sub>=2.82。分别将 1.599 g 的 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2.683 g 的 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 1.631 g 的 CdCl<sub>2</sub> (均为分析纯等级) 溶于 1 L 去离子水中配成 1 g/L 的 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II) 溶液。将锥形瓶和离心管先用 0.01M 的硝酸浸泡 24 h, 然后用去离子水冲洗 3 遍。

### 1.2 等温吸附与土水比效应试验

应用 Batch 法研究在不同土水比 (黄土质量与溶液体积之比) 和初始离子浓度条件下 Pb(II), Cu(II), Cd(II) 在黄土上的竞争吸附情况, 选取 2, 10, 20, 40 g/L 4 种土水比, Pb(II), Cu(II), Cd(II) 初始浓度分

别设为 25, 50, 100, 200, 300, 400 mg/L, 在每一个黄土试样中加入相同浓度的 2 种重金属离子, 形成同浓度重金属离子二元竞争吸附的试验环境, 试验过程中不调节溶液 pH 值。将试样编号并置于恒温摇床中, 温度保持为 25℃, 转速为 160 rpm, 24 h 后取样。之后将浆液用小型多管架平衡离心机 (TDZ5-WS, 长沙湘仪离心机仪器有限公司) 以 3000 rpm 转速离心 10 min, 离心所得上清液用原子分光光度计 (TAS-990, 北京普析通用仪器有限公司, 相对标准偏差 RSD ≤ 1%) 检测平衡溶液中 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II) 的浓度。

为了确保实验结果的可靠性, 所有 Batch 试验都进行两组平行试验求取平均值, 并且进行了空白样试验测试离子的初始浓度。黄土对重金属离子的吸附量  $q_e$  和去除效率  $R$  可用下式表示:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中,  $q_e$  表示平衡时单位质量土壤吸附的溶质质量 (mg/g),  $C_0$ ,  $C_e$  分别为重金属离子的初始浓度与平衡浓度 (mg/L),  $V$  为溶液的体积 (L),  $m$  为黄土的质量 (g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等温吸附

图 1~3 所示分别为 25℃ 时 Pb(II)-Cu(II), Pb(II)-Cd(II)、Cu(II)-Cd(II) 在黄土上二元竞争吸附的等温吸附曲线。土水比试验区间设为 2~40 g/L。

在 Pb(II)-Cu(II)、Pb(II)-Cd(II) 二元系统中, 根据 Giles 等对等温吸附曲线的分类, Pb(II) 在黄土上的竞争吸附曲线的斜率呈逐渐变小的趋势, 属于 “L” 型<sup>[15]</sup>。当土水比趋向于 2 g/L 时, 吸附曲线表现出不规则性。除了土水比为 2 g/L 外, 随着 Pb(II) 的浓度的增加, 黄土对 Pb(II) 的吸附量也随之增加, 并趋于饱和。与之类似, 无论存在何种竞争离子, Cu(II)、Cd(II) 的竞争吸附曲线均呈 “L” 型。

在 Pb(II)-Cu(II) 系统中, 黄土对 Pb(II) 的吸附能力明显大于同等情况下的 Cu(II), 黄土对 Pb(II) 的吸附相较于 Cu(II) 体现出一种选择优势。在 Pb(II)-Cd(II) 系统中, 黄土对 Pb(II) 的吸附能力也显示出一种明显的竞争优势。在 Cu(II)-Cd(II) 系统中, 当土水比较小时, 黄土对 Cu(II) 的吸附能力相较于 Cd(II) 显示出明显的竞争优势, 然而当土水比逐渐增大直至 40 g/L 时, 黄土对 Cu(II) 的吸附能力相较于 Cd(II) 依然有一定的竞争优势, 但吸附量之间的差距已不是十分巨大。

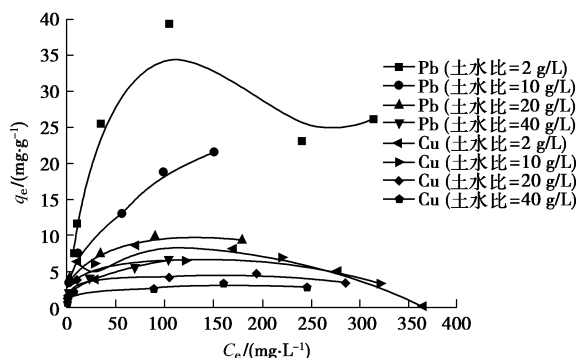


图1 黄土上 Pb(II), Cu(II)竞争吸附等温吸附曲线

Fig. 1 Competitive adsorption isotherm curves of Pb(II) and Cu(II) on loess

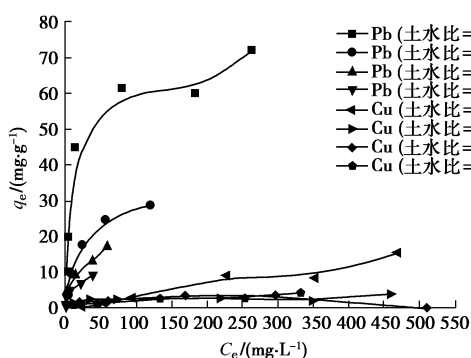


图2 黄土上 Pb(II), Cd(II)竞争吸附等温吸附曲线

Fig. 2 Competitive adsorption isotherm curves of Pb(II) and Cd(II) on loess

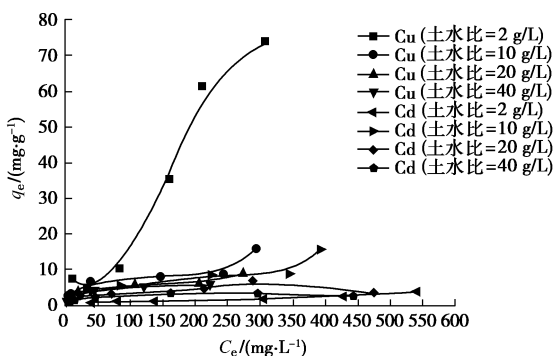


图3 黄土上 Cu(II), Cd(II)竞争吸附等温吸附曲线

Fig. 3 Competitive adsorption isotherm curves of Cu(II) and Cd(II) on loess

从等温吸附曲线可分析判断黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的吸附选择顺序为 Pb(II) > Cu(II) > Cd(II)。

将等温吸附数据用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Dubinin-Radushkevich (D-R)模型模拟,以解释黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的吸附机理<sup>[16]</sup>。

Langmuir 模型假设吸附剂表面各向同性,吸附是均质的单层吸附,可表示如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q} + \frac{1}{bQ}, \quad (3)$$

式中,  $Q$  表示吸附容量 (mg/g),  $b$  是 Langmuir 模型常数 (L/mg)。

Freundlich 模型根据经验假设吸附剂的平衡常数和吸附容量之间存在一定的关系,此模型可表述为

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (4)$$

式中,  $K_F$  是 Freundlich 常数,与吸附容量和强度相关 (mg/g),  $n$  是各向异性指数。

D-R 等温吸附模型假设吸附是溶质在孔隙中填充的过程,

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2, \quad (5)$$

式中,  $q_m$  表示最大吸附量 (mol/g),  $k$  是与自由能相关的模型常数,  $\varepsilon$  是 Polanyi 势,与平衡浓度相关,

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right), \quad (6)$$

其中,  $C_e$  的单位应转化为 mol/L。

应用 D-R 模型得到的参数可以计算出平均吸附自由能:

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2k}}. \quad (7)$$

一般来说,当  $1.0 < |E| < 8.0$  kJ/mol 时,吸附过程属于物理吸附,而当  $8.0 < |E| < 16.0$  kJ/mol 时,吸附机理可归因于离子交换型的吸附<sup>[17]</sup>。

Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)在黄土上二元竞争吸附时的等温吸附参数见表 1~3 所示。根据表 3 可知在 Pb(II)-Cu(II)、Pb(II)-Cd(II)二元系统中,由可决定系数  $R^2$  可以看出黄土对 Pb(II)的吸附与 Langmuir 模型非常相符,由此计算出黄土在二元系统中对 Pb(II)的最大吸附容量  $Q_{\max}$  依次为 Pb(II)-Cu(II) 25.79 mg/g, Pb(II)-Cd(II) 71.58 mg/g; 并且随着土水比的升高,吸附容量  $Q$  逐渐降低。除了土水比为 2 g/L 时试验数据与 Freundlich 模型拟合程度较低,其他情况下拟合程度均较好,常数  $n$  均大于 1,表明吸附过程非线性。同时,在 D-R 模拟拟合结果中,吸附能量绝对值  $|E|$  均位于 8~16 kJ/mol 之间,表明在 2 种二元吸附系统中黄土对 Pb(II)的吸附都属于离子交换型吸附。

根据表 2 可知黄土对 Cu(II)的吸附与 3 种模型的拟合程度随着土水比的增大而增大。由 Langmuir 模型计算所得的最大吸附容量  $Q_{\max}$  依次为 Pb(II)-Cu(II) 5.18 mg/g, Cu(II)-Cd(II) 13.07 mg/g。Freundlich 常数  $n$  均大于 1,表明吸附过程非线性。当存在竞争离子 Pb(II)时,黄土对 Cu(II)的吸附能量绝对值  $|E|$  均大于 16 kJ/mol,表明吸附过程属于化学吸附;当存在竞争

离子 Cd(II)时, 黄土对 Cu(II)的吸附能量绝对值|E|除了土水比为 2 g/L 时为 7.37 kJ/mol, 其余情况下均位于 8~16 kJ/mol 之间, 表明吸附过程随着土水比的增大逐渐从以物理吸附为主过渡到以离子交换型吸附为主。

根据表 3 所示, 黄土对 Cd(II)的吸附与 3 种模型的拟合程度与竞争离子的存在有很大关系。当竞争离子为 Pb(II)时, Langmuir 模型对试验数据的拟合程度不高; 而当竞争离子为 Cu(II)时, 拟合情况良好。

表 1 二元竞争吸附系统中 Pb(II)的等温吸附参数

Table 1 Predicted isothermal parameters for competitive adsorption of Pb(II) on loess

| 参数            |                                       | 土水比=2 g/L |        | 土水比=10 g/L |        | 土水比=20 g/L |        | 土水比=40 g/L |        |
|---------------|---------------------------------------|-----------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|               |                                       | Cu(II)    | Cd(II) | Cu(II)     | Cd(II) | Cu(II)     | Cd(II) | Cu(II)     | Cd(II) |
| Langmuir 模型   | $Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$     | 25.79     | 71.58  | 22.03      | 31.04  | 9.55       | 17.92  | 6.36       | 9.24   |
|               | $b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$     | 0.338     | 0.076  | 0.068      | 0.086  | 0.335      | 0.140  | 0.219      | 0.351  |
|               | $R^2$                                 | 0.964     | 0.986  | 0.935      | 0.984  | 0.996      | 0.948  | 0.972      | 0.968  |
| Freundlich 模型 | $K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$   | 5.79      | 10.91  | 3.44       | 3.88   | 2.28       | 2.70   | 1.49       | 2.08   |
|               | $n$                                   | 3.27      | 2.76   | 2.82       | 2.24   | 3.20       | 2.19   | 3.10       | 2.33   |
|               | $R^2$                                 | 0.560     | 0.824  | 0.993      | 0.991  | 0.924      | 0.957  | 0.927      | 0.834  |
| D-R 模型        | $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$   | 73.61     | 197.43 | 45.50      | 95.72  | 23.09      | 65.78  | 14.74      | 39.46  |
|               | $k/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$ | 0.0031    | 0.0033 | 0.0027     | 0.0034 | 0.0025     | 0.0034 | 0.0024     | 0.0031 |
|               | $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$   | -12.78    | -12.27 | -13.51     | -12.05 | -14.28     | -12.12 | -14.47     | -12.67 |
|               | $R^2$                                 | 0.623     | 0.868  | 0.978      | 0.989  | 0.954      | 0.961  | 0.945      | 0.857  |

表 2 二元竞争吸附系统中 Cu(II)的等温吸附参数

Table 2 Predicted isothermal parameters for competitive adsorption of Cu(II) on loess

| 参数            |                                       | 土水比=2 g/L |        | 土水比=10 g/L |        | 土水比=20 g/L |        | 土水比=40 g/L |        |
|---------------|---------------------------------------|-----------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|               |                                       | Pb(II)    | Cd(II) | Pb(II)     | Cd(II) | Pb(II)     | Cd(II) | Pb(II)     | Cd(II) |
| Langmuir 模型   | $Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$     | 5.18      | —      | 3.58       | 13.07  | 3.58       | 8.23   | 2.77       | 5.77   |
|               | $b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$     | -0.083    | —      | -0.051     | 0.030  | -0.183     | 0.064  | 1.048      | 0.224  |
|               | $R^2$                                 | 0.895     | —      | 0.833      | 0.774  | 0.958      | 0.924  | 0.984      | 0.996  |
| Freundlich 模型 | $K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$   | —         | 0.53   | 2.54       | 2.65   | 1.85       | 2.09   | 1.24       | 1.63   |
|               | $n$                                   | —         | 1.22   | 5.11       | 3.97   | 5.28       | 4.28   | 5.54       | 3.94   |
|               | $R^2$                                 | —         | 0.713  | 0.927      | 0.842  | 0.899      | 0.975  | 0.963      | 0.984  |
| D-R 模型        | $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$   | —         | 258.51 | 10.15      | 15.67  | 6.82       | 10.38  | 4.01       | 8.89   |
|               | $k/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$ | —         | 0.0092 | 0.0019     | 0.0023 | 0.0017     | 0.0020 | 0.0014     | 0.0021 |
|               | $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$   | —         | -7.37  | -16.38     | -14.64 | -17.25     | -15.71 | -18.70     | -15.43 |
|               | $R^2$                                 | —         | 0.649  | 0.951      | 0.775  | 0.947      | 0.944  | 0.983      | 1.000  |

表 3 二元竞争吸附系统中 Cd(II)的等温吸附参数

Table 5 Predicted isothermal parameters for competitive adsorption of Cd(II) on loess

| 参数            |                                       | 土水比=2 g/L |        | 土水比=10 g/L |        | 土水比=20 g/L |        | 土水比=40 g/L |        |
|---------------|---------------------------------------|-----------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|               |                                       | Pb(II)    | Cu(II) | Pb(II)     | Cu(II) | Pb(II)     | Cu(II) | Pb(II)     | Cu(II) |
| Langmuir 模型   | $Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$     | —         | 5.08   | 3.34       | 9.23   | 0.06       | 5.27   | 6.85       | 2.96   |
|               | $b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$     | —         | 0.003  | 0.033      | 0.020  | -0.012     | 0.041  | 0.004      | 0.421  |
|               | $R^2$                                 | —         | 0.654  | 0.770      | 0.988  | 0.624      | 0.984  | 0.489      | 0.959  |
| Freundlich 模型 | $K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$   | 0.00      | 0.13   | 1.00       | 0.92   | 0.22       | 0.77   | 0.07       | 0.50   |
|               | $n$                                   | 0.74      | 1.95   | 5.07       | 2.35   | 1.90       | 2.71   | 1.37       | 2.68   |
|               | $R^2$                                 | 0.915     | 0.902  | 0.454      | 0.896  | 0.653      | 0.881  | 0.802      | 0.798  |
| D-R 模型        | $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$   | 332.04    | 9.15   | 6.86       | 28.20  | 15.37      | 14.48  | 24.13      | 9.70   |
|               | $k/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$ | 0.0161    | 0.0062 | 0.0030     | 0.0047 | 0.0058     | 0.0039 | 0.0081     | 0.0040 |
|               | $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$   | -5.58     | -8.96  | -12.99     | -10.33 | -9.27      | -11.26 | -7.83      | -11.16 |
|               | $R^2$                                 | 0.945     | 0.868  | 0.823      | 0.872  | 0.681      | 0.880  | 0.825      | 0.837  |

Freundlich 模型和 D-R 模型对 2 种竞争离子存在条件下的拟合情况也表现出离子差异性和不规律性。由此推测当存在竞争离子时黄土对 Cd(II)的吸附过程相对其他两种离子来说更为复杂, 现有的拟合模型无法很好地拟合等温吸附过程。

综合表 1~3 拟合结果,可以发现在有竞争离子存在的情况下,黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的吸附表现出一定的差异性。将拟合所得的最大吸附容量  $Q_{\max}$  对比排序可得顺序为  $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$ 。除了 Cd(II)表现出一定的特殊性外,一般来说增大土水比可降低吸附容量。

表 4 为已有的黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)3 种离子单一吸附的研究与本文研究的 3 种二元竞争吸附系统中每种离子的吸附量统计。可以发现,在引入竞争机制后,黄土对 Pb(II)、Cu(II)两种离子的吸附量均有大幅度的下降,Cd(II)的吸附量变化则表现出不规则性。但总的来说,无论是单一吸附还是二元竞争吸附,黄土对 3 种重金属离子的吸附量都表现出 Pb(II)最大,Cu(II)次之,Cd(II)最小的特点。

表 4 黄土上 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)单一吸附与二元竞争吸附结果比较(25℃)

| Table 4 Comparison between single adsorption and competitive adsorption for Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on loess (25℃) |                              |                               |            |          |
|--|------------------------------|-------------------------------|------------|----------|
| 项目   | 土水比<br>/(g·L <sup>-1</sup> ) | 吸附量<br>/(mg·g <sup>-1</sup> ) | 等温吸<br>附线型 | 文献       |
| Pb   | 单一吸附                         | 2                             | 270.27     | H 文献[8]  |
|  | Pb(II)-Cu(II)                | 10                            | 22.03      | L 本文     |
|  | Pb(II)-Cd(II)                | 10                            | 31.04      | L 本文     |
| Cu   | 单一吸附                         | 2                             | 108.9      | H 文献[10] |
|  | Pb(II)-Cu(II)                | 10                            | 3.58       | L 本文     |
|  | Cu(II)-Cd(II)                | 10                            | 13.07      | L 本文     |
| Cd   | 单一吸附                         | 10                            | 9.37       | H 文献[11] |
|  | Pb(II)-Cd(II)                | 10                            | 3.34       | L 本文     |
|  | Cu(II)-Cd(II)                | 10                            | 9.23       | L 本文     |

黄土对重金属的选择吸附顺序可能与黄土本身的矿物成分及有机质成分有关。黄土中含有丰富的矿物成分,其中 Fe、Al 的氧化物对 Pb(II)吸附最优;蛭石优先选择吸附 Cu(II);同时 Cu(II)与腐殖质的结合能力强于其他金属离子<sup>[18-20]</sup>。课题组前期的研究结果也表明黄土中的粘土矿物、有机质成分对吸附过程产生了重要影响,并且通过傅里叶红外光谱发现在吸附 Pb(II)后,黄土中的 Si-O 键发生显著变化,表明大量存在的石英成分对 Pb 的吸附有积极作用,而在对 Cu, Cd 的吸附中未明显发现这一现象<sup>[9-14]</sup>。由此可见黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的选择吸附现象与黄土的矿物组成、结构、有机质含量均有关。

2.2 土水比对竞争吸附的影响

图 4~9 所示为土水比变化对 Pb(II)-Cu(II)、Pb(II)-Cd(II)、Cu(II)-Cd(II)溶液中离子去除率和单位黄土吸附量的影响。由图 4, 6, 8 可见,随着土水比上升,黄土对重金属离子的吸附效率均有一个快速上升并逐渐趋于平衡稳定的特点。这种特点在 Pb(II)上表现得尤为明显。从图上也可以直观地看出,黄土对 Pb(II)的吸附效率大于 Cu(II),而 Cu(II)的吸附效率要大于 Cd(II)。同时,初始离子浓度对吸附效率也有影响。初始浓度越高,吸附效率越小。

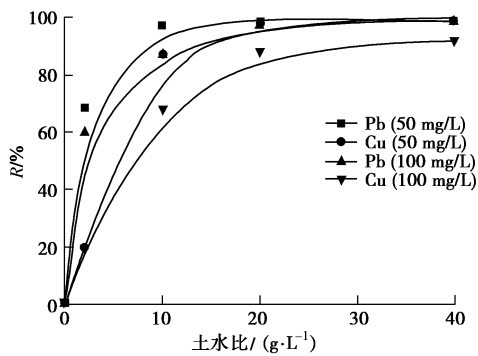


图 4 不同土水比时溶液中 Pb(II), Cu(II)竞争吸附的去除效率  
Fig. 4 Removal efficiency of Pb(II) and Cu(II) under different solid-liquid ratios

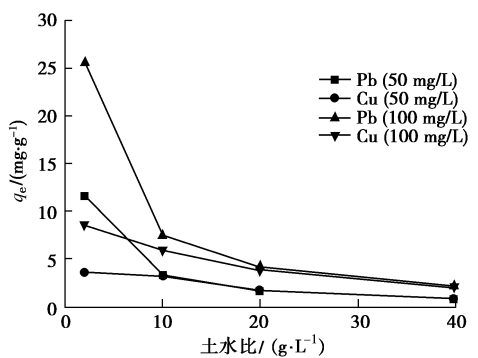


图 5 不同土水比时黄土表面 Pb(II), Cu(II)竞争吸附的吸附量  
Fig. 5 Adsorption amount of Pb(II) and Cu(II) on loess under different solid-liquid ratios

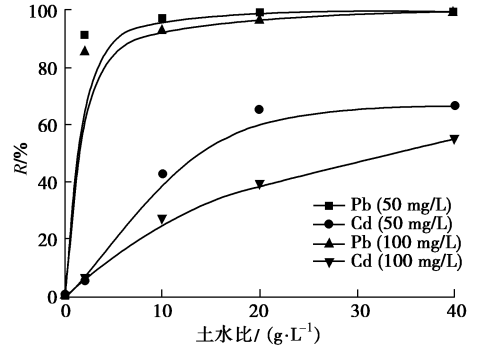


图 6 不同土水比时溶液中 Pb(II), Cd(II)竞争吸附的去除效率  
Fig. 6 Removal efficiency of Pb(II) and Cd(II) under different solid-liquid ratios

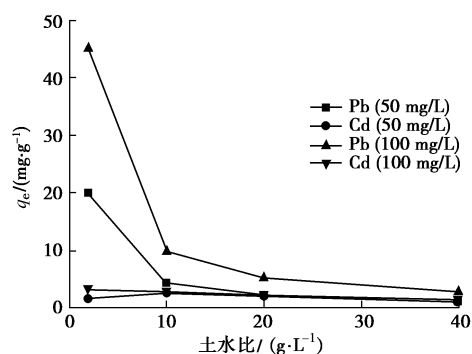


图 7 不同土水比时黄土表面 Pb(II)、Cd(II)竞争吸附的吸附量

Fig. 7 Adsorption amount of Pb(II) and Cd(II) on loess under different solid-liquid ratios

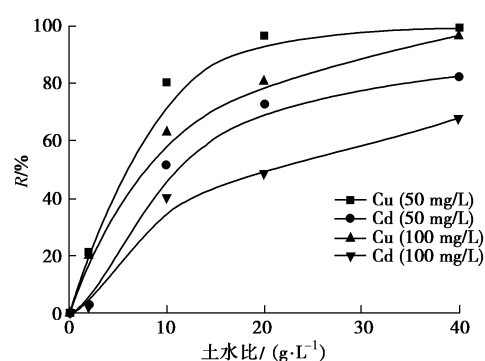


图 8 不同土水比时溶液中 Cu(II)、Cd(II)竞争吸附的去除效率

Fig. 8 Removal efficiency of Cu(II) and Cd(II) under different solid-liquid ratios

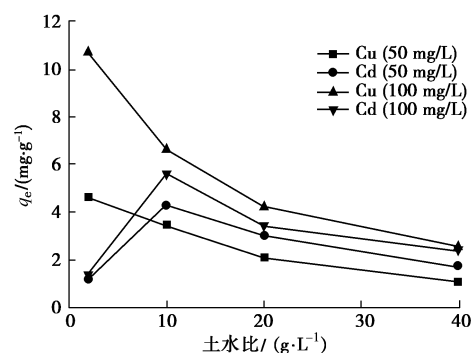


图 9 不同土水比时黄土表面 Cu(II)、Cd(II)竞争吸附的吸附量

Fig. 9 Adsorption amount of Cu(II) and Cd(II) on loess under different solid-liquid ratios

综上所述,随着土水比的升高,二元竞争溶液中的离子去除效率均表现出先增大后趋于稳定的趋势,并且增大离子初始浓度会降低去除效率。除了 Cd(II)外,黄土对 Pb(II)、Cu(II)的单位吸附量随着土水比的增加而降低,下降速度逐渐放缓。而黄土对 Cd(II)的单位吸附量随着土水比的增加表现出先增大后减小的趋势。同时,溶液的初始浓度越大,3种离子的最大吸附量也随之增大。因此在实际应用时应根据效率

和经济性等因素来选用合适的土水比。

### 3 结 语

等温吸附模型 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型都能在一定程度上解释 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)在黄土上的二元竞争吸附性能,但同时也存在一些不拟合或拟合程度不高的情况,这是由于在引入了竞争机制后,不同重金属离子间竞争对抗作用引起的。黄土对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的吸附选择顺序为 Pb(II) > Cu(II) > Cd(II)。

相比单一吸附,黄土对每种离子的吸附容量均有不同程度的下降。溶液的初始浓度越大,3种离子在单位黄土上的最大吸附量也随之增大,吸附效率越小;适当增大土水比可提高离子的去除效率。黄土的吸附性能优良、取材方便且价格低廉,将其作为防污屏障和污水处理材料具有广阔的前景。

### 参考文献:

- [1] SARADA B, PRASAD M K, KUMAR K K, et al. Potential use of leaf biomass, araucaria heterophylla for removal of Pb<sup>+2</sup>[J]. International Journal of Phytoremediation, 2013, 15(8): 756 - 773.
- [2] DIXIT S, SINGH D P. Phycoremediation of lead and cadmium by employing nostoc muscorum as biosorbent and optimization of its biosorption potential[J]. International Journal of Phytoremediation, 2013, 15(8): 801 - 813.
- [3] CERINO-CORDOVA F J, DIAZ-FLORES P E, GARCIA-REYES R B, et al. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013, 10(3): 611 - 622.
- [4] SHAHBAZI A, YOUNESI H, BADIEI A. Batch and fixed-bed column adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2013, 91(4): 739 - 750.
- [5] CHEN G Q, GUAN S, ZENG G M, et al. Cadmium removal and 2, 4-dichlorophenol degradation by immobilized Phanerochaete chrysosporium loaded with nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(7): 3149 - 3157.
- [6] GB3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 2002. (GB3838—2002 Environmental quality standard for surface water[S]. 2002. (in Chinese))

- [7] GB8978—1996 污水综合排放标准[S]. 1996. (GB8978—1996 Integrated water discharge standard[S]. 1996. (in Chinese))
- [8] 郭 鸿, 骆亚生, 李广冬. 考虑地区差异性的饱和黄土三轴渗透试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2009(10): 112 - 114. (GUO Hong, LUO Ya-sheng, LI Guang-dong. Experimental research on triaxial seepage test of saturated loess based on regional differences[J]. China Rural Water and Hydropower, 2009(10): 112 - 114. (in Chinese))
- [9] LI Z Z, TANG X W, CHEN Y M, et al. Sorption behavior and mechanism of Pb(II) on Chinese loess[J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 2009, **135**(1): 58 - 67.
- [10] TANG X W, LI Z Z, CHEN Y M, et al. Removal of Zn(II) from aqueous solution with natural Chinese loess: behaviors and affecting factors[J]. Desalination, 2009, **249**(1): 49 - 57.
- [11] TANG X W, LI Z Z, CHEN Y M, et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption on Chinese quaternary loess: kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2008, **43**(7): 1 - 13.
- [12] WANG Y, TANG X W, CHEN Y M, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **172**(1): 30 - 37.
- [13] 王 艳, 唐晓武, 王恒宇, 等. 重金属 Mn(II)在黄土上的吸附和解吸特性研究[J]. 岩土工程学报, 2011, **33**(增刊 1): 369 - 373. (WANG Yan, TANG Xiao-wu, WANG Heng-yu, et al. Sorption and desorption behaviors of heavy metal Mn(II) on loess soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2011, **33**(S1): 369 - 373. (in Chinese))
- [14] 王 艳, 唐晓武, 刘晶晶, 等. 黄土对锰离子的吸附特性及机理研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(12): 2292 - 2298. (WANG Yan, TANG Xiao-wu, LIU Jing-jing, et al. Adsorption behavior and mechanism of loess soil towards manganese ions[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(12): 2292 - 2298. (in Chinese))
- [15] GILES C H, SMITH D, HUITSON A. A general treatment and classification of the solute sorption isotherms. I. Theoretical[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, **47**(3): 755 - 765.
- [16] DO D D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics[M]. London: Imperial College Press, 1998.
- [17] ÖZCAN A, ÖNCÜ E M, ÖZCAN A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **277**(1/2/3): 90 - 97.
- [18] COVELO E F, ANDRADE M L, VEGA F A. Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **280**(1): 1 - 8.
- [19] DIJKSTRA J J, MEEUSSEN J C L, COMANS R N J. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(16): 4390 - 4395.
- [20] VIDAL M, SANTOS M J, ABRAO T, et al. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil[J]. Geoderma, 2009, **149**(3/4): 189 - 198.