

DOI: 10.11779/CJGE201705016

白陶瓷土对多元重金属体系吸附特性研究

张金利^{1, 2}, 史艳婷^{1, 2}, 杨 庆^{*1, 2}

(1. 大连理工大学岩土工程研究所, 辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学海岸与近海工程国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 主要研究了白陶瓷土对一元 (Pb, Cd, Cu)、二元 (Pb-Cd, Pb-Cu, Cu-Cd)、三元 (Pb-Cd-Cu) 体系下金属离子的吸附特性。在一元体系下, 分析了白陶瓷土对不同金属的动力学与等温平衡吸附特性, 试验结果表明, 白陶瓷土对 3 种金属离子的吸附为快速反应, 3 h 即可达到平衡吸附, 伪二级动力学模型计算结果与试验结果吻合较好, Langmuir 模型可较好地预测白陶瓷土对 3 种金属的等温吸附过程。最大吸附量由大到小的顺序为 Pb>>Cu>Cd。在 Pb-Cd, Pb-Cu 二元体系下, Cu 可显著抑制白陶瓷土对 Pb 的吸附, 且吸附量随 Cu 增加而下降, Cd 的影响相对较小; Cu-Cd 二元体系下, 当 Cu 浓度高于某一值时, Cd 的吸附受到明显抑制, 且不随 Cu 浓度变化而变化。在三元体系下, 受离子间竞争吸附叠加效应影响, 3 种金属的吸附量均显著下降, Pb 的吸附量随 Cu 与 Cd 浓度增加而下降, 而 Cu 与 Cd 的吸附量受 Pb 浓度变化影响较小。

关键词: 白陶瓷土; 铅; 镉; 铜; 竞争吸附

中图分类号: TU472.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2017)05-0916-08

作者简介: 张金利(1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: jlzhang@dlut.edu.cn。

Adsorption behaviors of multi-element heavy metal on white pottery clay

ZHANG Jin-li^{1, 2}, SHI Yan-ting^{1, 2}, YANG Qing^{1, 2}

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Batch experiments are conducted to study the adsorption process on white pottery clay for single (Pb, Cd, Cu), binary (Pb-Cd, Pb-Cu, Cu-Cd) and ternary (Pb-Cd-Cu) solutions. In the single system, the kinetics and isothermal balance adsorption characteristics of different metal ions are analyzed. The results show that each of the adsorption process is fast and can reach balance in three hours. The kinetics adsorptions of Pb, Cu and Cd on white pottery clay are well described by the pseudo-second order model. The Langmuir isotherm models can predict the isothermal adsorption process of three metal ions well on white pottery clay. The order of the maximum adsorption capacity of ions is lead >> copper > cadmium. In the binary system of Pb-Cu and Pb-Cd, Cu can significantly inhibit the adsorption of Pb on white pottery clay, and the adsorption capacity decreases with the increase of the initial concentration of Cu. The effect of Cd is relatively small. For the binary metal solution Cu-Cd, the adsorption of Cd is inhibited when the concentration of Cu is higher than a certain value, and no change occurs over the certain value. In the ternary system, because of the superposition effect of competitive adsorption between ions, three kinds of metal adsorptions decline significantly. The adsorption quantity of Pb decreases with the increase of concentration of Cu and Cd, and the change of Pb concentration has less effect on the adsorption amount of Cu and Cd.

Key words: white pottery clay; lead; cadmium; copper; competitive adsorption

0 引言

工业废水含有多种金属离子, 有效予以清除较为困难。常规的水处理法成本高, 效果差。低成本的天然或可再生生物吸附剂为解决这一问题提供了新的路径。目前已有的研究成果表明, 采用吸附法处理溶液中含单一重金属效果较好, 当出现两种以上金属时, 由于离子间存在竞争, 吸附效果可能降低。研究表明, 马尾藻对 Pb、Cu、Cd 在不同组合下的吸附能力下降,

表明离子间存在竞争吸附效应^[1]。Yan 等^[2]研究了二元金属体系对水生植物 (myriophyllum spicatum) 的吸附特性, 表明 Cu、Zn 对 Pb 的吸附具有负影响。Kapur 等^[3]研究了煤尘对 Cu 与 Ni 共存下的等温吸附特性、动力学特性与热力学特性。Serrano 等^[4]的试验结果表

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41572252)

收稿日期: 2016-02-24

*通讯作者 (E-mail: qyang@dlut.edu.cn)

明, 4种土对 Pb-Cd 二元体系下两种金属的吸附量均下降, Cd 受 Pb 影响更显著。Aksu 等^[5]指出活性污泥对 Cr⁶⁺与 Ni²⁺二元体系的平衡吸附量随浓度提高而提高, 随 pH 增加, Cr⁶⁺的吸附量增加而 Ni²⁺下降。Antoniadis 与 Tsadilas^[6]研究了土对二元、三元体系中 Cd、Zn、Ni 的吸附特性, 指出 3 种金属的吸附量因竞争而降低。膨润土对 Cr³⁺与 Cu²⁺二元体系的吸附结果表明, Cu²⁺可促进 Cr³⁺的吸附^[7]。Yang 等^[8]的研究结果表明, 镍对铜在蒙脱石上的吸附影响可忽略, 而铜可显著降低镍的吸附, 且改变了吸附曲线形状。Cerdeira 等^[9]指出 Cu 与 Cd 的竞争吸附不受土中绿泥石含量影响。Zhu 等^[10]研究表明在 Cu²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺二元体系下, 水铁矿与有机金属复合物的竞争吸附受摩尔比、金属种类、添加顺序、停留时间等影响。Sheikhhosseini 等^[11]研究了坡缕石与海泡石对 Ni、Cd、Zn、Cu 等的竞争吸附特性, 指出不同金属间的竞争受矿物类型及初始浓度的影响。

上述研究成果表明, 天然黏土矿物对重金属具有一定的吸附能力, 但吸附量相对较小, 用于工业生产尚存在一定距离。白陶瓷土作为一种特殊的黏土材料, 曾有学者对其吸附 Ni²⁺进行研究^[12], 结果表明白陶瓷土具有良好的吸附能力。本文以白陶瓷土作为吸附剂, 试验研究其对不同重金属离子的等温与动力学吸附过程以探讨不同条件对吸附的影响, 为实际应用提供相关资料。同时开展多元体系下的竞争吸附特性研究。经 XRD 分析表明, 试验用白陶瓷土含有少量高岭石, 主要矿物为石英、沸石、蒙脱石、蛭石。经对比试验表明, 白陶瓷土(河北)对重金属的吸附能力显著高于高岭土(辽宁)、膨润土(辽宁)。本文以白陶瓷土为吸附剂, 主要研究工作包括: ①一元体系下(Pb, Cu, Cd), 白陶瓷土对不同金属的动力学与等温吸附特性; ②二元体系(Pb-Cu, Pb-Cd, Cu-Cd)下竞争吸附特性; ③三元体系(Pb-Cu-Cd)下竞争吸附特性。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料与仪器

试验用白陶瓷土购于河北灵寿县煜成矿产品加工有限公司。将白陶瓷土放在 60℃烘干箱中烘干 24 h, 冷却至室温, 置于干燥器中备用。

试验所用 Pb(NO₃)₂、CuCl₂、CdCl₂ 均为分析纯。试验中所用溶液均由蒸馏水配制而成。

仪器: SRS3400 型 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司); 3H-2000PS1 型孔径分析仪(贝士德仪器科技有限公司); Quanta 450 型电镜扫描仪(美国 FEI 公司); Nicolet 6700 型 Fourier 红外光谱分析仪(thermo

fisher scientific); X'Pert Powder 型 X-射线衍射仪(PANalytical B.V.); DHG-9011A 型烘干箱(上海精宏实验设备有限公司); SHA-C 型恒温振荡器(国华电器有限公司); CT15RT 型离心机(上海天美生化仪器设备工程有限公司); AA6000 型原子吸收分光光度计(上海天美生化仪器设备工程有限公司); Starter2C 型 pH 计(上海奥豪斯仪器有限公司)。

1.2 试验方法

间歇试验。将装有试样的锥形瓶编号后置于恒温振荡器中, 在 20℃与 120 r/min 下, 振荡 12 h。在试验中, 以 pH 计测试吸附反应前的 pH₀。将反应后的混合物移入离心管, 在 5000 rpm 下, 离心 8 min。取上清液通过原子吸收分光光度计测量重金属离子浓度。每组实验均设置两个平行试样与不添加白陶瓷土的空白样, 试验结果取 3 个试样的平均值。

(1) 单一金属吸附试验

吸附动力学试验: 试验中, Pb、Cu、Cd 的初始浓度 C₀ 均为 200 mg/L, 固液比 r=1g/L, 温度为 20℃, 控制吸附反应前的 pH₀ (Pb、Cu、Cd 的 pH₀ 分别为 5.5, 4.92, 6.28), 试验中不调节 pH。分别在 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min 时取样, 并测定其浓度, 分析白陶瓷土对 Pb, Cu, Cd 的动力学吸附特性。

等温吸附试验: 在动力学试验的基础上, 控制等温平衡反应时间为 12 h, r=1 g/L, 20℃下, 变动 3 种重金属离子初始浓度 C₀ (C_{0Pb}=80~280 mg/L, C_{0Cu}=10~200 mg/L, C_{0Cd}=10~200 mg/L), 测试平衡时的平衡浓度。

(2) 多元体系竞争吸附试验。多元体系吸附试验的试验条件为 r=1.0 g/L, 反应时间为 12 h, 温度 20℃。试验中 C_{0Pb} 的变化范围为 100, 120, 150, 180, 200 mg/L。试验时, 将 0.05 g 白陶瓷土先加到 100 mL 的锥形瓶内, 根据试验方案, 将一定浓度与体积的金属离子溶液加入容量瓶, 并加水至 50 mL, 然后再将混合液装入含白陶瓷土的锥形瓶中。二元体系试验方案为: 在进行 Cd 与 Cu 对 Pb 影响试验时, 在一定 C_{0Pb} 下, 变动 C_{0Cu} 与 C_{0Cd} (0, 10, 25, 50, 75, 100 mg/L); 在进行 Cd-Cu 试验时, C_{0Cu}:C_{0Cd}=1:1。三元体系试验方案为: C_{0Pb}:C_{0Cu}:C_{0Cd}=2:1:1; C_{0Pb}:C_{0Cu}:C_{0Cd}=3:1:1。

(3) 试验数据分析与计算

按下式分别计算平衡时的吸附量 q_e、去除率 R 与试验固液比 r:

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

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

$$r = \frac{m}{V} \quad . \quad (3)$$

式中 C_0 、 C_e 分别为溶液中重金属离子的初始与平衡浓度 (mg/L)； V 为溶液的体积 (L)； m 为白陶瓷土的质量 (g)； r 为固液比。

2 结果与讨论

2.1 白陶瓷土化学成分与微观结构分析

分别采用X射线荧光光谱仪、孔径分析仪、扫描电镜对白陶瓷土的化学成分、微孔体积、微观结构进行分析。白陶瓷土主要氧化物成分为 SiO_2 为71.91%； Al_2O_3 为15.2%， CaO 为5.65%； MgO 为4.25%； Na_2O 为1.83%； K_2O 为0.679%； SrO 为0.06%； MnO 为0.057%； ZrO_2 为0.017；合计99.653。物理参数为：总孔体积为0.1147 mL/g，微孔体积为0.044 mL/g，平均孔直径为8.22 nm，平均层间距为6.92 nm，BET比表面为56.85 m^2/g ，Langmuir法比表面为86.87 m^2/g ，T-plot法外比表面为55.81 m^2/g 。图1给出5000倍与20000倍下的扫描电镜图。由分析结果可知，白陶瓷土具有片状结构、微孔发育、比表面积大等特点，预测上述特点有利于吸附重金属离子。

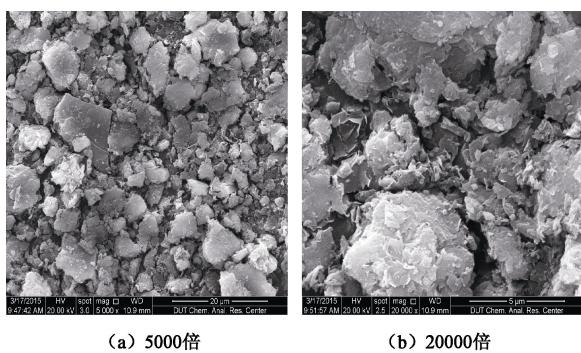


图 1 白陶瓷土的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of white pottery clay

2.2 吸附动力学

为探讨白陶瓷土对 Pb、Cu、Cd 的吸附达到平衡吸附所需时间，分析其反应过程，通过动力学试验对此进行详细研究，试验结果如图 2 所示。

白陶瓷土对 Pb、Cu、Cd 的吸附均为快速反应，在 10 min 内的吸附量可达到最大吸附量的 80% 以上，3 h 即可达到平衡吸附。快速反应表明，白陶瓷土可提供大量表面吸附位点，可与 Pb、Cu、Cd 快速结合。文献[13, 14]关于黏土、膨润土对 Pb 的动力吸附性质相近。

采用伪二级动力学模型拟合试验结果，该模型可

表示为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad , \quad (4)$$

积分形式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad , \quad (5)$$

式中， k_2 为伪二级动力学吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)， q_e 为平衡时吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

初始吸附速率为

$$h = k_2 q_e^2 \quad . \quad (6)$$

式中 h 单位为 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$ 。

经对试验数据的线性拟合，得到模型参数 k_2 与可决定系数 R^2 (表 1)。由表 1 可见，3 种金属采用该模型均可获得较大的可决定系数，拟合曲线与试验结果吻合较好，见图 2。伪二阶动力模型可较好地预测白陶瓷土对 3 种金属的动力学吸附特性。

表 1 3 种金属伪二级吸附动力学模型参数

Table 1 Kinetic parameters of three metal adsorptions on white pottery clay for pseudo-second order model

金 属	$q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_{e,\text{cal}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
Pb	125.816	126.904	24.667	1.524×10^{-3}	0.9995
Cu	37.980	37.764	10.145	7.114×10^{-3}	0.9982
Cd	31.400	31.094	11.947	12.357×10^{-3}	0.9990

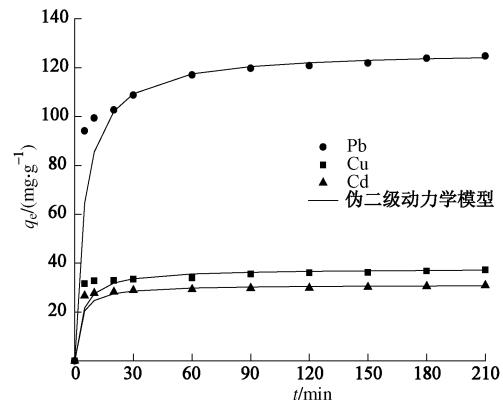


图 2 3 种金属动力学吸附试验与预测值曲线

Fig. 2 Curves of test and predicted values of three metal kinetics adsorption tests

2.3 一元体系等温吸附

单一金属等温吸附曲线均属“L”型，表明在浓度较低时，白陶瓷土对 Pb、Cu、Cd 的吸附亲和力较高，且随浓度提高，白陶瓷土表面被金属离子覆盖，吸附量下降。

以 Langmuir 等温吸附模型拟合白陶瓷土对 3 种重金属的等温吸附试验结果，该模型可表示为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q} \quad , \quad (7)$$

式中, Q 为最大单层饱和吸附量 (mg/g), b 为 Langmuir 常数 (L/mg), 表示吸附与解吸率的比值^[15]。

通过对试验结果的线性拟合, 得到 3 种金属的模型参数与可决定系数, 见表 2, 相应的拟合曲线见图 3。

表 2 Langmuir 等温吸附模型参数

Table 2 Langmuir isothermal parameters of three metal adsorption tests on white pottery clay

金属	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
Pb	155.039	0.067	0.9956
Cu	38.491	0.273	0.9985
Cd	26.991	0.156	0.9993

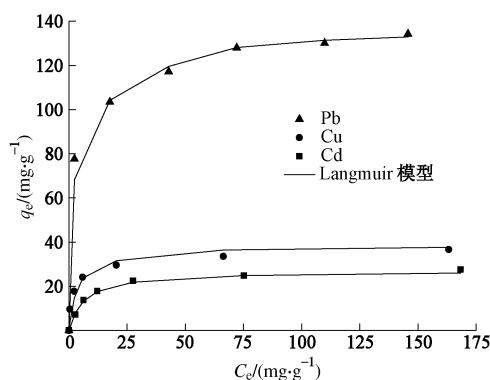


图 3 3 种金属等温吸附试验与预测值曲线

Fig. 3 Curves of test and predicted values of three metal isotherms adsorption tests

由表 3 与图 3 可见, Langmuir 模型计算结果与白陶瓷土对 Pb、Cu、Cd 的等温吸附试验结果吻合较好。由表 3 可见, $Q_{\text{maxPb}}=155.039 \text{ mg/g}$ 远大于 Q_{maxCd} 与 Q_{maxCu} , 表明白陶瓷土对铅具有较高的吸附能力。金属离子在白陶瓷土上的吸附不仅受吸附位点数量影响, 同时受金属离子性质影响。当吸附以静电吸附为主时, 金属离子电负性与水合离子半径影响吸附剂的吸附性。一般情况下, 金属离子电负性越大, 与吸附位点静电吸附能力越大。水合离子半径越小, 金属离子与吸附位点结合能力相应增强。3 种金属的电负性由大到小的顺序为 Cu(1.9)、Pb(1.85)、Cd(1.52)^[16], 水合离子半径分别为 Pb (0.401 nm)、Cu (0.419 nm), Cd (0.426 nm)^[17], 尽管 Cu 的电负性略大于 Pb, 但其水合离子半径较 Pb 大, 综合作用结果, 白陶瓷土对 Pb 的吸附量远大于 Cu、Cd, 见图 3, 而对 Cu 与 Cd 的吸附能力较好地符合上述规律。由试验结果可知, 白陶瓷土对 3 种金属亲和力顺序为 Pb>Cu>Cd, 这与关于二价金属离子与供养体间形成的配合物稳定性 Irving-Williams 序列相一致^[18]。该吸附序列并没有完全遵从电负性顺序, 由于金属离子的水解作用对吸附序列的变化产生了影响^[19]。二价金属离子的第一水

解产物可在黏土矿物晶格边缘存在内球络合反应, 该反应较外球络合反应强^[20]。

2.4 二元体系竞争吸附

为分析白陶瓷土对两种金属共存时的吸附特性, 在一定固液比与温度下, 保持 Pb 的初始浓度不变, 变动 Cu, Cd 的初始浓度, 分析其对 Pb 吸附的影响及 Pb 对 Cu, Cd 吸附的影响, 试验结果如图 4~7 所示。由图 4, 5 可见, 对于二元体系, 白陶瓷土对 Pb 的吸附量与一元体系相比有所下降, 且随 Cd 与 Cu 浓度增加而下降, 表明 Cd 与 Cu 对 Pb 在白陶瓷土上的吸附具有负影响, 当 Pb 与 Cu 或 Cd 共存时, 可抑制白陶瓷土对 Pb 的吸附, 表现出明显的竞争吸附特性, 且 Cu 对白陶瓷土吸附 Pb 的抑制程度远高于 Cd。由一元体系试验结果可知, $Q_{\text{maxCu}}>Q_{\text{maxCd}}$, 说明白陶瓷土对 Cu 吸附能力高于 Cd, 因此, Cu 对 Pb 吸附抑制作用大于 Cd。有文献研究表明, 高岭土对 Cu 吸附不受 Ni 影响^[11]。Gomes 等的研究表明, Pb 与 Cu 两者在巴西氧化土上的吸附, 具有强烈竞争吸附关系^[19]。由此可见, 竞争吸附关系因金属离子不同而表现出不同特征。在二元体系中, 两种金属在白陶瓷土上的竞争吸附是相互影响的, 由图 6, 7 可见, 当 Pb 浓度增加, Cd 与 Cu 的吸附量均下降, 表明 Pb 可抑制 Cd 与 Cu 在白陶瓷土上的吸附。对于 Cd, 当 Pb 浓度由 150 mg/L 增加到 200 mg/L 时, 其影响可忽略。然而, 随 Pb 浓度增加, Cu 吸附量却逐渐下降。表现出不同的影响规律。

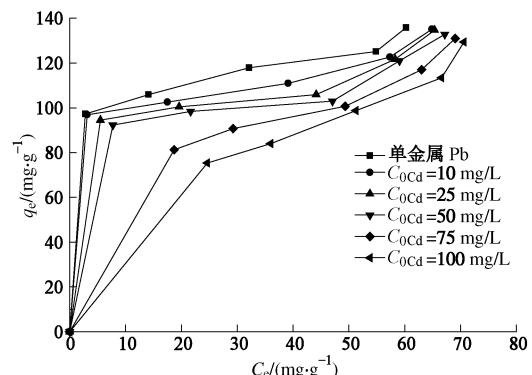


图 4 Cd(II)浓度变化对白陶土吸附 Pb(II)的影响

Fig. 4 Influences of Pb(II) adsorption on white pottery clay by Cd(II) with different initial concentrations

为进一步分析 Pb-Cd, Pb-Cu 二元体系下, 竞争离子 Cd, Cu 浓度变化对 Pb 吸附的影响, 采用 Langmuir 竞争模型^[21]分析试验结果, 该模型可表示为

$$q_{\text{el}} = \frac{(q_{\text{max}} / K_1)C_{\text{el}}}{1 + (1 / K_1)C_{\text{el}} + (1 / K_2)C_{\text{e2}}} \quad (8)$$

式中, K_1 , K_2 是等温模型参数 (mg/L), C_{el} , C_{e2} 为

金属离子的平衡浓度 (mg/L)。

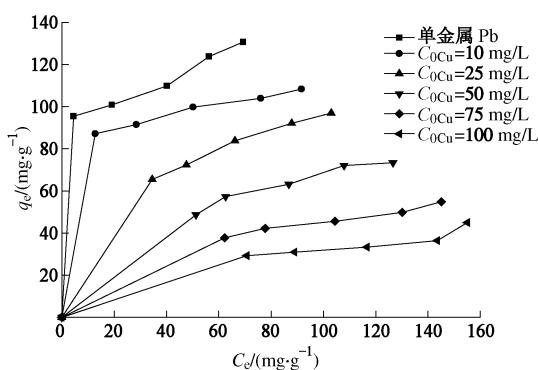


图 5 Cu(II)浓度变化对白陶土吸附 Pb(II)的影响

Fig. 5 Influences of Pb(II) adsorption on white pottery clay by Cu(II) with different initial concentrations

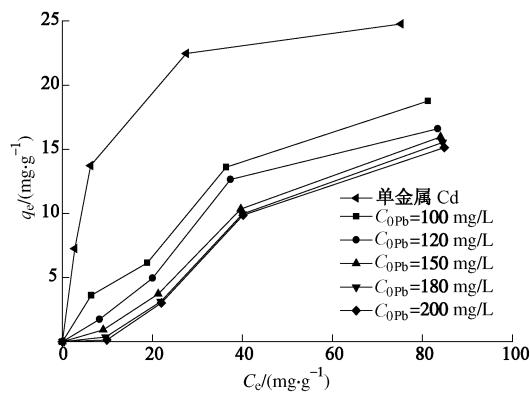


图 6 Pb(II)浓度变化对白陶土吸附 Cd(II)的影响

Fig. 6 Influences of Cd(II) adsorption on white pottery clay by Pb(II) with different initial concentrations

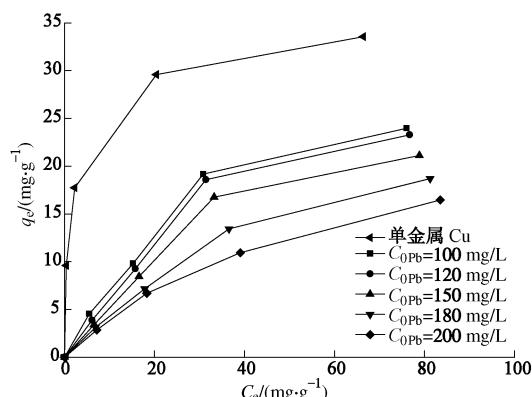


图 7 Pb(II)浓度变化对白陶土吸附 Cu(II)的影响

Fig. 7 Influences of Cu(II) adsorption on white pottery clay by Pb(II) with different initial concentrations

经对 Pb(II)-Cd(II), Pb(II)-Cu(II) 试验结果的非线性回归分析, 表 4 给出 Langmuir 竞争模型参数。由表 4, 相关系数 R^2 较大, 表明 Langmuir 竞争模型可用于预测白陶土对 Pb(II)-Cd(II), Pb(II)-Cu(II) 二元体系

的竞争吸附。

表 4 Langmuir 竞争模型的参数

Table 4 Fitting parameters of Langmuir competitive model for binary system

参数	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2
Pb-Cd	131.67	1.19×10^{-3}	2.77×10^{-3}	0.984
Pb-Cu	117.47	5.12×10^{-3}	1.62×10^{-3}	0.996

为研究 Cu-Cd 二元体系下, 白陶土对 Cu、Cd 吸附能力的变化, 当两者的浓度相同时, 进行竞争吸附试验, 结果见图 8, 9, Cd 对 Cu 在白陶土上的吸附具有一定抑制作用, 但浓度增加影响不大。而 Cu 浓度较低时, 即可显著抑制 Cd 的吸附, 且与浓度变化基本无关。综上所述, 在 Pb-Cd、Pb-Cu、Cd-Cu 二元体系下, Cu 可显著抑制 Pb、Cd 在白陶土上的吸附。

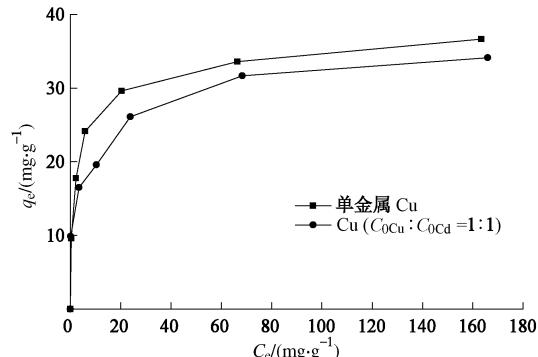


图 8 Cd(II)浓度变化对 Cu(II)吸附的影响(浓度比为 1:1)

Fig. 8 Influences of Cu(II) adsorption on white pottery clay by Cd(II) ($C_0\text{Cu} : C_0\text{Cd} = 1 : 1$)

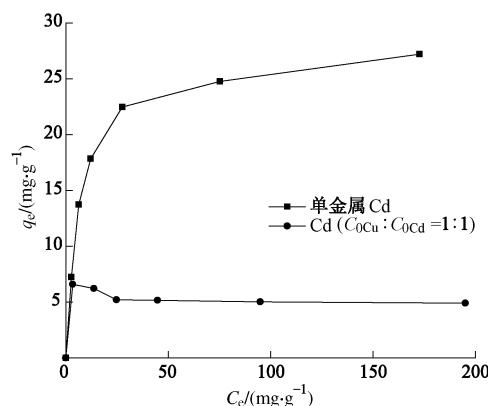


图 9 Cu(II)浓度变化对 Cd(II)吸附的影响(浓度比为 1:1)

Fig. 9 Influences of Cd(II) adsorption on white pottery clay by Cu(II) ($C_0\text{Cu} : C_0\text{Cd} = 1 : 1$)

2.5 三元体系竞争吸附

由二元体系的吸附试验可知, 试验中 3 种金属两两间具有竞争吸附关系, 且相互间的影响规律, 为进一步分析三元体系的吸附特性, 按 $C_0\text{Pb} : C_0\text{Cd} : C_0\text{Cu} = 3 : 1 : 1$

1:1与2:1:1两种浓度比进行试验, 试验结果如图10所示。由图10可见, 当3种金属共存时, 白陶瓷土对每种金属的吸附量均显著下降。由二元体系试验结果可知, Cd、Cu、Pb间均存在彼此抑制作用, 当三者同时存在时, 抑制作用叠加, 由此导致吸附量均下降。另一方面, 对于固定的固液比, 可吸附位点总量确定, 3种金属同时吸附使白陶瓷土可吸附位点饱和, 吸附量下降。由图10可见, 在不同浓度比下, 白陶瓷土对Cd与Cu的吸附量变化不大, 两者的吸附量也较为接近, 但当Cu与Cd浓度提高时, 对Pb的吸附影响较大。在三元体系下, 白陶瓷土对Pb的吸附量远大于对Cu与Cd的吸附量, 表现出与一元、二元体系相同的规律。

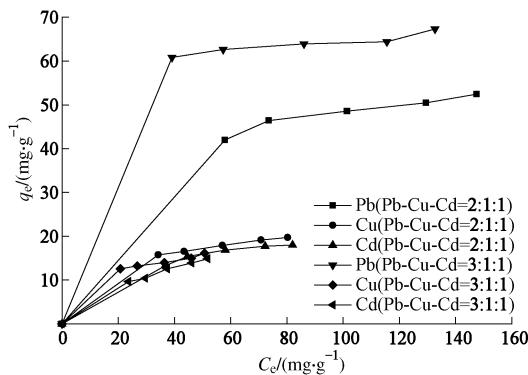


图 10 三元体系等温吸附曲线

Fig. 10 Curves of isothermal adsorption in ternary system

2.6 白陶瓷土的吸附机制

由X射线荧光光谱分析结果可知, 白陶瓷土为铝硅酸盐矿物, 分子式为 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$, 其主要氧化物成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等。为探讨白陶瓷土对Pb(II)的吸附机制, 分别对白陶瓷土进行了红外光谱分析(Nicolet 6700)与X射线衍射分析(X'Pert Powder), 相应图谱见图11、12。

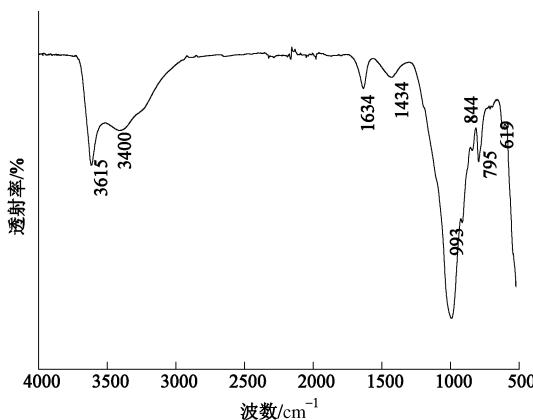


图 11 白陶瓷土的红外光谱图

Fig. 11 FT-IR spectra of white pottery clay

由图11可见, 白陶瓷土的红外光谱在(3400~3615) cm^{-1} 的频率范围内存在吸收峰, 该峰代表陶瓷

土内表面-OH的伸缩振动^[22]。出现在1434 cm^{-1} 处的吸收峰为陶瓷土中的Al-O-Al振动吸收产生^[23]。位于993, 844, 795 cm^{-1} 处的吸附波带分别代表Si-O, Al-OH的弯曲振动和Si-O的拉伸振动^[24]。白陶瓷土内表面存在羟基官能团可与重金属离子发生络合反应。

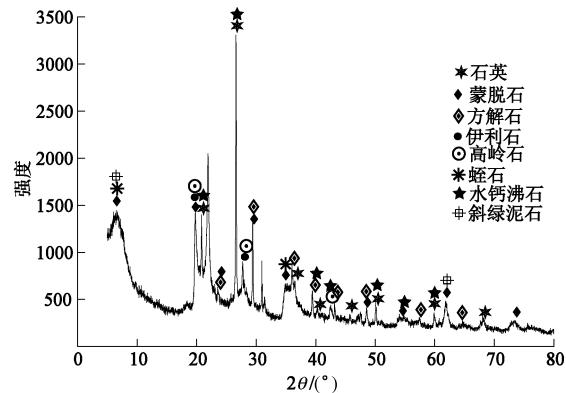
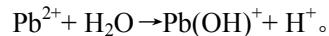


图 12 白陶瓷土的 XRD 图

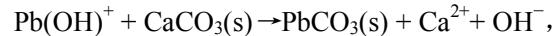
Fig. 12 X-ray diffraction spectra of white pottery clay

应用MDI Jade 6.0软件对吸附剂的XRD图谱与JCPDS数据库标准卡片进行匹配分析, 结果由图12可见, 白陶瓷土的衍射峰中对应含量较多的矿物为石英, 蒙脱石, 水钙沸石, 方解石, 及高岭石、蛭石和少量斜绿泥石。其中水钙沸石具有吸附性、离子交换性, 而且由于其多孔性, 使白陶瓷土的比表面积较膨润土高近2倍^[14], 已有研究表明蛭石对Pb(II)具有较高的选择吸附性^[25]。

矿物表面对重金属离子的特定吸附还与重金属离子的水解有关。如Pb(II)容易在水中水解形成 $\text{Pb}(\text{OH})^+$:

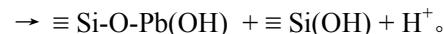
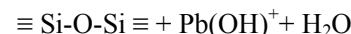


研究表明, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 可与方解石发生反应^[26], 而白陶瓷土中含有一定量的方解石, 故 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 与其主要成分 CaCO_3 可继续发生下述反应:

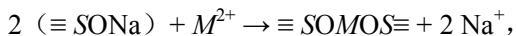


进而使Pb(II)以 PbCO_3 形式被吸附在矿物表面。上述方程的平衡常数分别为 $10^{-6.403}$ 及 $10^{-10.907}$ 。白陶瓷土对Pb(II)的吸附性优于Cu(II)、Cd(II), 可由上述反应解释。

尽管石英具有刚性结构, 其主要成分 SiO_2 可发生水解反应, 对吸附起到重要作用^[27], 重金属离子(以Pb为例)与石英间的反应可由下式表示:



铝硅酸盐矿物具有永久结构电荷, 这类矿物表面存在可交换离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)的位点^[28]。 M^{2+} 以离子交换形式吸附在白陶土表面, 可表示为^[29]



式中, S 代表白陶土中的矿物成分, M 代表二价重金属离子 (Pb 、 Cu 、 Cd)。离子交换选择性的因素与水合离子半径有关, 半径越小, 亲和力越大, 与矿物的结合能力越强, 而水合离子半径由小到大的顺序为 Pb (0.401 nm)、 Cu (0.419 nm)、 Cd (0.426 nm)^[17], 因此, 白陶瓷土对 Pb 的吸附量大于 Cu 、 Cd 。

综上, 白陶瓷土对重金属离子的吸附机制为: 静电吸附, 黏土矿物的表面络合, 与重金属离子间的离子交换, 与方解石的化学反应 (Pb^{2+}), 及石英的水解。

2.7 白陶瓷土与其它黏土类矿物吸附量对比

为对比分析白陶瓷土与其它黏土类矿物吸附行为的不同, 以 $\text{Pb}(\text{II})$ 为目标离子, 在温度为 20℃, $r=1\text{g/L}$, $\text{Pb}(\text{II})$ 的初始浓度为 100 mg/L, 天然 pH 条件下, 应用不同吸附剂对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量进行试验, 吸附量由大到小的顺序为河北白陶瓷土 (93.47 mg/g) > 辽宁膨润土 (68.04 mg/g) > 河北红陶土 (44.54 mg/g) > 辽宁高岭土 (34.24 mg/g)。白陶瓷土在未经任何改性处理时, 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 具有较高的吸附能力, 明显优于膨润土及高岭土。

3 结 论

本文针对白陶瓷土在一元、二元、三元重金属体系下的吸附特性进行较为系统的研究, 通过对试验结果的综合分析, 得到以下 4 点结论。

(1) 白陶瓷土对 Pb 、 Cu 、 Cd 的吸附均为快速反应, 3 h 即可达到平衡吸附, 伪二级动力学模型可用于描述白陶瓷土对 Pb 、 Cu 、 Cd 的动力学过程。

(2) Langmuir 模型可较好地模拟白陶瓷土对 Pb 、 Cu 、 Cd 的等温吸附过程。最大吸附量由大到小的顺序为 $\text{Pb} >> \text{Cu} > \text{Cd}$, 白陶瓷土吸附 Pb 具有高选择性, 且吸附能力较强。

(3) 二元体系吸附试验结果表明, 离子间存在明显的竞争吸附关系。 Cu 可显著抑制白陶瓷土对 Pb 的吸附, 且随浓度增加而加大, Cd 对 Pb 的抑制作用小于 Cu 。 Cu 可强烈抑制白陶瓷土对 Cd 吸附, 且不随浓度变化。Langmuir 竞争模型可描述 Pb - Cu 、 Pb - Cd 的竞争吸附过程。

(4) 在三元体系下, 受离子间竞争吸附叠加效应影响, 白陶瓷土对 3 种金属的吸附量均显著下降, 其中 Cu 与 Cd 的吸附受 Pb 浓度变化影响较小, 而 Pb 受 Cu 与 Cd 浓度增加影响较大。

参考文献:

[1] SHENG P X, TING Y P, CHEN J P. Biosorption of heavy

metal ions (Pb , Cu and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp in single-and multiple-metal systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**(8): 2438 - 2444.

- [2] YAN C Z, LI G X, XUE P Y, et al. Competitive effect of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ on the biosorption of $\text{lead}(\text{II})$ by *Myriophyllum spicatum*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1): 721 - 728.
- [3] KAPUR M, MONDAL M K. Competitive sorption of Cu (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and desorption studies[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(4): 1803 - 1813.
- [4] SERRANO S, GARRIDO F, CAMPBELL C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain[J]. *Geoderma*, 2005, **124**(1): 91 - 104.
- [5] AKSU Z, AÇIKEL Ü, KABASAKAL E, et al. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge[J]. *Water Research*, 2002, **36**(12): 3063 - 3073.
- [6] ANTONIADIS V, TSADILAS C D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono-and multimetal systems[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(11): 2375 - 2380.
- [7] CHEN Y G, HE Y, YE W M, et al. Competitive adsorption characteristics of Na (I)/ Cr (III) and Cu (II)/ Cr (III) on GMZ bentonite in their binary solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **26**: 335 - 339.
- [8] YANG S T, REN X M, ZHAO G X, et al. Competitive sorption and selective sequence of Cu (II) and Ni (II) on montmorillonite: Batch, modeling, EPR and XAS studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, **166**: 129 - 145.
- [9] CERQUEIRA B, COVELO E F, ANDRADE L, et al. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd [J]. *Geoderma*, 2011, **162**(1): 20 - 26.
- [10] ZHU J, PIGNA M, COZZOLINO V, et al. Competitive sorption of copper (II), chromium (III) and lead (II) on ferrihydrite and two organomineral complexes[J]. *Geoderma*, 2010, **159**(3): 409 - 416.
- [11] SHEIKHHOSSEINI A, SHIRVANI M, SHARIATMADARI H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals[J]. *Geoderma*, 2013, **192**: 249 - 253.
- [12] 余蜀宜, 李建华, 余蜀兴. 用陶土吸附处理含镍废水的研究

- [究[J]. 化工环保, 1998(4): 7 - 10. (YU Shu-yi, LI Jian-hua, YU Shu-xing. Study on the treatment of nickel-bearing wastewater by pottery clay adsorption process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1998(4): 7 - 10. (in Chinese))]
- [13] 张金利, 张林林. 重金属Pb(II)在黏土上吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(9): 1584 - 1589. (ZHANG Jin-li, ZHANG Lin-lin. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, 34(9): 1584 - 1589. (in Chinese))]
- [14] 张金利, 张林林, 谷 鑫. 重金属 Pb(II)在膨润土上去除特性研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(1): 117 - 123. (ZHANG Jin-li, ZHANG Lin-lin, GU Xin. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(1): 117 - 123. (in Chinese))]
- [15] LÓPEZ-MESAS M, NAVARRETE E R, CARRILLO F, et al. Bioseparation of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using cork waste biomass: modeling and optimization of the parameters of the biosorption step[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1): 9 - 17.
- [16] LAZAREVIĆ S, JANKOVIĆ-ČASTVAN I, TANASKOVIĆ D, et al. Sorption of Pb²⁺, Cd²⁺, and Sr²⁺ ions on calcium hydroxyapatite powder obtained by the hydrothermal method[J]. Journal of Environmental Engineering, 2008, 134(8): 683 - 688.
- [17] 刘大伟. 骨炭对重金属离子的吸附及其对衬里材料的改良[D]. 大连: 大连理工大学, 2014. (LIU Da-wei. Adsorption of heavy metals on bone char and Its improvement of landfill liners[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014. (in Chinese))
- [18] DRONNET V M, RENARD C, AXELOS M A V, et al. Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30(4): 253 - 263.
- [19] GOMES P C, FONTES M P F, DA SILVA A G, et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(4): 1115 - 1121.
- [20] ANTONIADIS V, TSADILAS C D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono-and multimetal systems[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(11): 2375 - 2380.
- [21] YAN C, LI G, XUE P, et al. Competitive effect of Cu (II) and Zn (II) on the biosorption of lead (II) by *Myriophyllum spicatum*[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 179(1): 721 - 728.
- [22] ADEBOWALE K O, UNUABONAH I E, OLU-OWOLABI B I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1): 130 - 139.
- [23] 朱鹏飞, 任 静, 罗凤琳, 等. La/酸化膨润土吸附剂的表征与除磷性能[J]. 光谱实验室, 2013(5): 2521 - 2524. (ZHU Peng-fei, REN Jing, LUO Feng-lin, et al. Characterization and phosphorus removal performance of lanthanum /acidified bentonite sorbent[J]. Chinese Journal of Spectrographic Laboratory, 2013(5): 2521 - 2524. (in Chinese))
- [24] JIANG M Q, WANG Q P, JIN X Y, et al. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 332 - 339.
- [25] 刘 勇, 肖 丹, 郭灵虹, 等. 天然蛭石对金属离子的吸附性能研究[J]. 四川大学学报(工程科版), 2006(3): 92 - 96. (LIU Yong, XIAO Dan, GUO Ling-hong, et al. Adsorption of metal ions on natural vermiculite[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2006(3): 92 - 96. (in Chinese))
- [26] LI ZH Z, TANG X W, CHEN Y M, et al. Sorption behavior and mechanism of Pb (II) on Chinese loess[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 135(1): 58 - 67.
- [27] LAURENCE P R, HILLIER I H. Towards modelling bioactive glasses: Quantum chemistry studies of the hydrolysis of some silicate structures[J]. Computational Materials Science, 2003, 28(1): 63 - 75.
- [28] UNUABONAH E I, ADEBOWALE K O, OLU-OWOLABI B I, et al. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(1): 1 - 9.
- [29] 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))