

重金属 Pb(II)在膨润土上去除特性研究

张金利^{1, 2}, 张林林^{1, 2}, 谷 鑫³

(1. 大连理工大学岩土工程研究所, 辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;
3. 大连理工大学土木水利教学实验中心, 辽宁 大连 116024)

摘要: 深入研究成本低廉的膨润土对水溶液中 Pb(II)的吸附特性, 采用 Batch 试验方法, 分析了土水比、pH、离子强度、反应时间、温度及 Pb(II)的初始浓度对 Pb(II)在膨润土上吸附性能的影响, 并对吸附动力学和吸附平衡试验进行了探讨。Pb(II)在膨润土上去除率与 pH、离子强度有很强的依赖性。当 pH<7 时, 膨润土对 Pb(II)的吸附主要是离子交换, 而当 7<pH<10 时, 内表面络合是主要的吸附机理。膨润土对 Pb(II)的吸附非常迅速, 15 min 去除率就达到 50%, 120 min 内可达到平衡。动力学数据符合伪二级动力学模型, 吸附速率常数均随 Pb(II)的浓度增加而减小。Langmuir 模型可成功的拟合等温吸附数据, 膨润土对 Pb(II)的吸附量可达 27.45 mg/g, 升温有利于膨润土对 Pb(II)的吸附。试验结果表明: 膨润土可作为防污屏障和降低水环境中重金属污染物的吸附剂。

关键词: 铅; 膨润土; 吸附; 动力学; 平衡

中图分类号: TU411 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2013)01-0117-07

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

Removal behaviors of heavy metal Pb(II) by use of bentonite

ZHANG Jin-li^{1, 2}, ZHANG Lin-lin^{1, 2}, GU Xin³

(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; 3. Civil and Hydraulic Engineering National Experimental Teaching Center, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The adsorption of lead on bentonite is studied by means of the Batch experiment due to its low cost and easy availability. The effects of soil-water content, solution pH, ionic strength, reaction time, temperature and initial Pb(II) concentration on the removal of Pb(II) by use of bentonite, kinetic process and adsorption equilibrium are investigated. The removal of Pb(II) from aqueous solutions by use of bentonite is strongly dependent on pH and ionic strength. When pH<7, the removal of Pb(II) is dominated by ion-exchange on soil surfaces, whereas inner-sphere surface complexation is the main adsorption mechanism when 7<pH<10. The adsorption of Pb(II) on bentonite is a fast process, 50% of the Pb(II) is removed in 15 minutes, and the equilibrium can be attained within 120 minutes. The kinetic data fit the pseudo-second order kinetics very well and the rate constants decrease with the increase of the initial concentration. The adsorption isotherms are best-fit with the Langmuir isotherm. The saturated adsorption capacity of Pb(II) on bentonite is 27.45 mg/g, and higher temperature favors the adsorption process. The results show the bentonite can be used as containment barrier system and as adsorbent removing heavy metal contamination in aquatic environment.

Key words: lead; bentonite; adsorption; kinetics; equilibrium

0 引言

我国人均水资源占有量仅为世界人均占有量的 1/4, 为水资源最贫乏的国家之一, 且时空分布不均衡。随着经济社会的快速发展, 对水的需求量将持续增加。因此, 合理利用与保护水资源, 关系到经济社会可持续发展。然而, 不可忽视的水资源污染问题依然存在, 特别是因工业三废随意排放而引起水资源重金属污染

问题较突出。重金属在环境中不仅不能被生物降解, 而且还可以通过土壤、水和空气(尤其通过食物链)在生物体内富集, 对人类的生存环境造成严重污染, 危及人类身体健康^[1]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179023)

收稿日期: 2011-10-31

对含有重金属工业废水的处理方法较多^[2]，但工艺流程复杂，运行成本高，往往导致处理效果差，甚至企业为降低成本而偷排。因此，研究效率高、成本低的处理工业废水的工艺与吸附剂对于保护环境具有重要的理论与实际意义。膨润土作为一种天然的材料，我国储量丰富、廉价易得，作为吸附剂使用，具有显著的经济与社会效益^[3]。

当人体摄入过量铅后，将对血液、神经、肠胃、肾脏等组织系统产生严重的损害。近年来，媒体披露因工业生产引发的儿童血铅含量超标事件（陕西凤翔铅超标、湖南武冈铅中毒），引起社会高度关注，造成恶劣影响。因此，含铅废水廉价去除方法研究具有重要意义。

本文以膨润土作为吸附剂，研究了膨润土与 Pb(II) 间的动力学特性和等温吸附的特性，探讨了土水比、pH、离子强度、Pb(II) 的初始浓度、温度和反应时间等因素对膨润土吸附性能的影响。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料

试验所用的膨润土取自辽宁省黑山地区，将风干后的膨润土置于 60℃ 的烘箱中 24 h (DHG-9011A, 上海精宏实验设备有限公司)，待冷却至室温，过 60 目土工筛，将过筛后的膨润土储存在干燥器中备用。膨润土的基本特征见表 1，其比表面积为 31.36 m²/g，总孔隙体积为 0.0741 mL/g，平均孔径为 7.75 nm。

试验中 Pb(NO₃)₂ 为分析纯，将 1.598 g 的 Pb(NO₃)₂ 溶解于 1 L 蒸馏水配成 Pb²⁺ 浓度为 1000 mg/L 的母液。试验中所用的 Pb(II) 溶液用蒸馏水稀释母液得到。

1.2 Batch 试验

用 Batch 试验方法研究 Pb(II) 在膨润土上的吸附性能。将配有试样的锥形瓶编号，置于恒温振荡器中 (SHA-C, 国华电器有限公司)，振荡器温度恒定在 30℃ (pH 试验为 25℃)，转速为 120 rpm，振荡 12 h。平衡后的溶液通过离心机 (CT15RT, 上海天美生化仪器设备工程有限公司) 以 3000 rpm 离心 10 min，用原子吸收分光光度计 (AA6000, 上海天美生化仪器设备工程有限公司) 与 pH 计 (Starter2C, 上海奥豪斯仪器有限公司) 分别测试上清液 Pb(II) 的浓度与 pH。

按下式计算吸附量 q_e 与去除率 R ：

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

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

式中 C_0 、 C_e 分别为 Pb(II) 的初始与平衡浓度 (mg/L)； V 为溶液的体积 (L)； m 为膨润土的质量 (g)。

表 1 膨润土的基本特征

Table 1 Characteristics of bentonite samples

化学组成成分	质量百分比/%
SiO ₂	70.7
Al ₂ O ₃	14.3
Fe ₂ O ₃	2.94
CaO	2.99
K ₂ O	4.38
MgO	2.00
TiO ₂	0.241
Na ₂ O	1.91
BaO	0.197

2 结果与讨论

2.1 土水比对吸附的影响

Pb(II) 的初始浓度分别为 300, 350 和 400 mg/L，土水比从 2 到 40 g/L 变化时，每组共 10 种，试验过程中不调节 pH 值，试验结果如图 1 所示。当初始浓度分别为 300, 350 和 400 mg/L 时，土水比为 6, 8 和 10 g/L 时吸附量分别达到峰值。

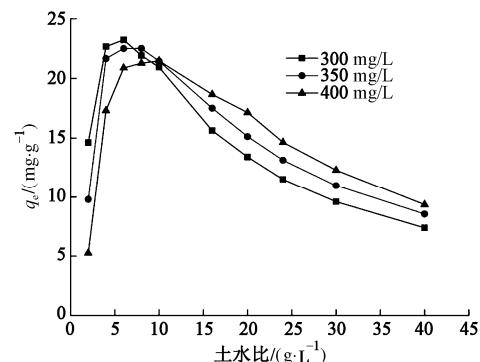


图 1 土水比对膨润土吸附 Pb(II) 的影响

Fig. 1 Effect of soil-water content on Pb(II) adsorption onto bentonite

峰值点左侧，随着土水比的增加，吸附量相应增加，但初始浓度为 300 mg/L 时吸附量最大。然而峰值点右侧，随着土水比增加吸附量反而降低，但初始浓度为 300 mg/L 时吸附量最小。土水比较低时，初始浓度越高，Pb(II) 越容易水解（见表达式 8），溶液 pH 越低，峰值点左侧变化主要与溶液 pH 有关。土水比较高时，膨润土含量增加引起土颗粒的凝聚，使总表面积降低和扩散路径增长，导致吸附量降低。

对上清液平衡 pH 进行测试，结果见表 2。除土水比为 16 和 20 g/L 外，平衡 pH 依次为初始浓度 300>350>400 mg/L。

2.2 pH 对去除的影响

土水比为 10 g/L，Pb(II) 的初始浓度为 400 mg/L，温度为 25℃，NaCl 浓度变化的条件下，由去除率与

pH 的关系曲线可知 (图 2), pH 由 2 增加到 7 时, 去除率迅速增加, pH>7 后, 去除率基本不变。

表 2 溶液平衡 pH

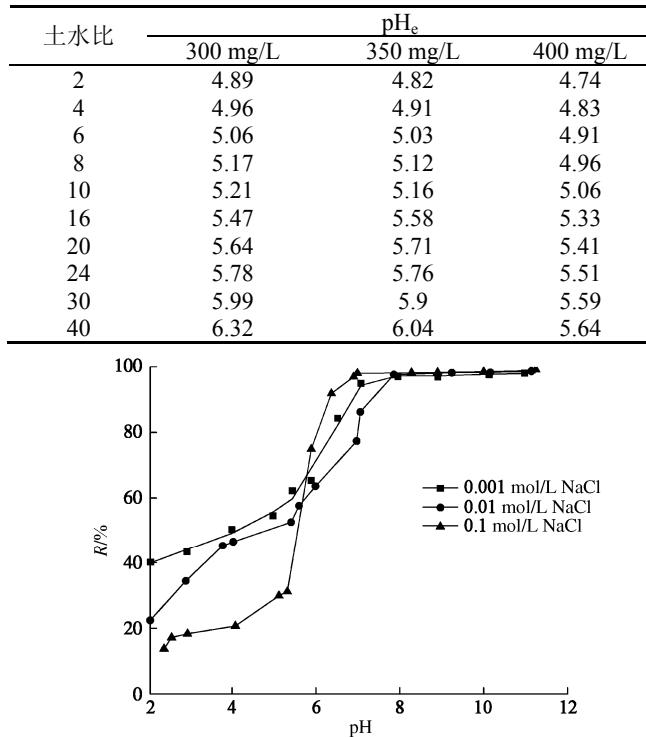
Table 2 pH_e values of solution

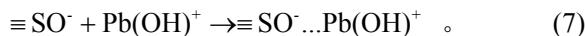
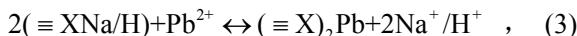
图 2 pH 对膨润土去除 Pb(II) 的影响

Fig. 2 Effect of pH on Pb(II) removal by use of bentonite

当 pH<7 时, 溶液中 Pb(II) 的赋存型态为 Pb^{2+} , 膨润土对 Pb(II) 的去除归因于吸附作用。主要的吸附机理为离子交换, 即膨润土可交换吸附位点上 H^+/Na^+ 被溶液 Pb^{2+} 等当量取代的过程。当 pH=7~10 时, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 与 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为主要的存在形式, 膨润土对 Pb(II) 的去除包括 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 的吸附与 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀作用。当 pH>10 时, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 为主要存在形式, 膨润土对 Pb(II) 的去除主要是 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀作用^[4]。

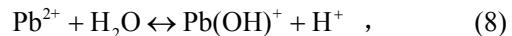
当 pH<7 时, 膨润土对 Pb(II) 的去除受 NaCl 浓度影响较大, 表明离子交换(或外表面络合)为主要的吸附机理。当 7<pH<10 时, 膨润土对 Pb(II) 的去除与 NaCl 浓度为相互独立的关系, 表明 Pb(II) 在膨润土上的去除机理主要是内表面络合。

重金属 Pb(II) 与膨润土中矿物作用可表示为^[4-6]



式中 $\equiv \text{S}$ 表示膨润土表面 Si 或 Al 吸附位点; $\equiv \text{S-OH}_2^+$, $\equiv \text{S-OH}$ 和 $\equiv \text{S-O}^-$ 分别为质子化、中性和离子化的羟基; $\equiv \text{X}$ 为膨润土表面离子交换位点。

水解与化学沉淀表达式为



2.3 离子强度对去除的影响

土水比为 10 g/L, Pb(II) 的初始浓度为 200 mg/L 时, Pb(II) 的去除率与离子强度的关系如图 3 所示。电解质不同, 离子浓度均为 0.1 mol/L 时出现最小去除率。

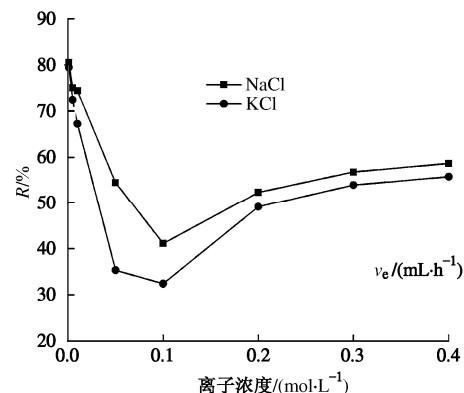


图 3 离子强度对膨润土去除 Pb(II) 的影响

Fig. 3 Effect of ionic strength on Pb(II) removal by use of bentonite

最小值点的左侧, 去除率随离子浓度的增加而减小。膨润土的主要矿物成分为蒙脱石, 具有 2:1 层状硅酸盐结构, 晶格内广泛存在着同晶置换作用, 四面体中 Si^{4+} 可以被 Al^{3+} 置换, 而八面体中 Al^{3+} 可以被 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 置换, 致使单位晶层中的电荷不平衡, 出现过剩的负电荷^[7]。蒙脱石晶胞所带的负电荷经静电作用吸附一些低价阳离子来平衡, 被吸附阳离子具有离子交换的能力(见表达式(3))。随电解质浓度的升高, 与溶液 Pb(II) 竞争膨润土可交换吸附位点的能力越激烈, 因此去除率逐渐降低。最小值点的右侧, 去除率随离子浓度的增加反而增加。被吸附的阳离子, 便在土颗粒周围形成带正电荷的离子层。该正电荷离子层与土颗粒表面的负电荷层构成静电扩散双层。当水溶液中电解质浓度较高时, 土颗粒的表面电位降低, 颗粒间排斥能小于吸附能, 颗粒间吸引力占主导, 扩散双层被压缩^[8], 扩散双层的厚度减小, Pb(II) 扩散吸附的距离减小, 因此去除率逐渐增加。

膨润土对同价阳离子 (K^+/Na^+) 的吸附特性与阳离子的水合半径或水化能有关。 K^+ 、 Na^+ 水合离子半径分别为 0.53, 0.79 nm^[9]。水合离子的半径越小, 单位体积的电荷密度越大, 对其吸附性越强, 与溶液中 Pb(II) 竞争吸附能力越强, 因此电解质为 KCl 时, Pb(II) 在膨润土上去除率要低。

2.4 吸附动力学

初始浓度分别为 200, 250 和 300 mg/L, 土水比为 5 g/L 时, 膨润土对 Pb(II) 的去除率随反应时间的变

化如图 4 所示。膨润土对 Pb(II)的去除是个快速吸附的过程, 15 min 去除率就达到 50%, 120 min 内即可达到平衡状态。快速吸附现象说明膨润土对 Pb(II)的去除是化学并非物理吸附的过程^[10]。

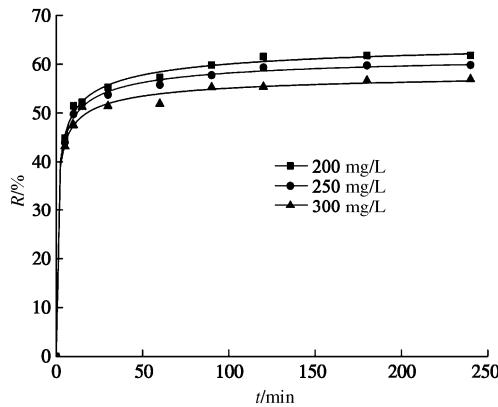


图 4 反应时间对膨润土去除 Pb(II)的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on Pb(II) removal by use of bentonite

去除趋势表明膨润土对 Pb(II)的去除可分为两个阶段。前 15 min, 膨润土对 Pb(II)的去除非常迅速, 因为开始时 Pb(II)的浓度较高, Pb(II)向膨润土表面吸附位点扩散速度较快, 吸附速率较大。随反应时间增长, 溶液中 Pb(II)的浓度降低, 膨润土表面的吸附位点基本饱和, 土水间浓度差降低, 同时土颗粒内扩散速度较慢, 吸附速率降低, 去除率最终趋于平衡。

用伪一级动力学模型、伪二级动力学模型和内扩散模型对动力学数据进行分析并解释吸附机理。

伪一级动力学模型方程为^[11]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

式 (10) 积分形式为

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡状态时的吸附量 (mg/g), k_1 为伪一级动力学吸附速率常数 (min^{-1})。

伪二级动力学模型方程为^[12]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

式 (12) 积分且直线形式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

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

内扩散模型方程为^[13]

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad (14)$$

式中, k_{int} 为内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$), c 为截距, 与边界层厚度有关。

图 5 和 6 分别为用伪一级动力学方程和伪二级动力

学方程对试验数据进行拟合得到的相应曲线。如表 3 所示, 相对于 Pb(II)的初始浓度为 200 和 250 mg/L 而言, 初始浓度为 300 mg/L 时, 初始浓度越大, 土水间梯度差越大, 向土颗粒表面扩散的驱动力越强, 平衡吸附量应最大。但伪一级动力学模型计算出初始浓度为 300 mg/L 时平衡吸附量最小, 表明伪一级动力学模型不能真实的反映 Pb(II) 在膨润土上吸附动力学过程。

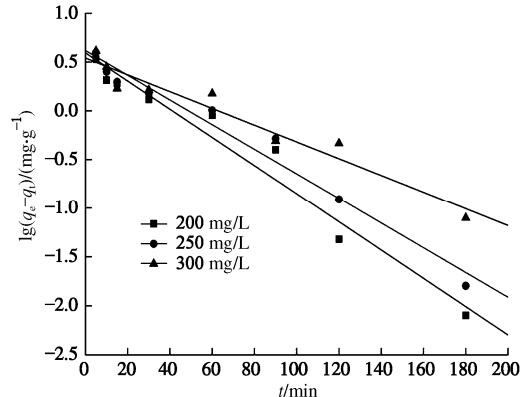


图 5 伪一级动力学模型拟合动力学数据曲线

Fig. 5 Fitting of kinetic data with pseudo-first order kinetics

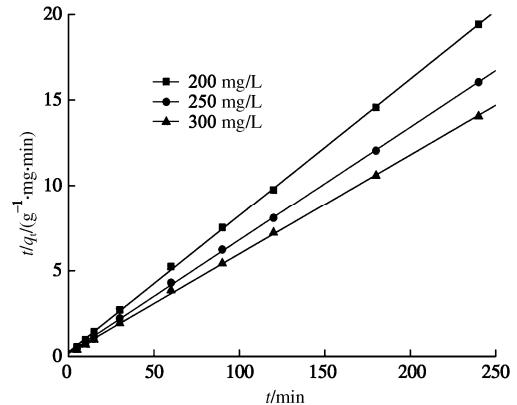


图 6 伪二级动力学模型拟合动力学数据曲线

Fig. 6 Fitting of kinetic data with pseudo-second order kinetics

初始浓度分别为 200, 250 和 300 mg/L 时, 应用伪一级动力学方程拟合的可决定系数分别为 0.9574, 0.9670 和 0.9374; 伪二级动力学方程拟合的可决定系数分别为 0.9998, 0.9998 和 0.9996。两种动力学模型拟合的可决定系数均很高, 但伪二级动力学模型计算值与实测值吻合较好, 更适于解释吸附动力学现象。

伪一级动力学模型不能准确描述吸附动力学过程主要有两个原因^[14]: ① $k_1(q_e - q_t)$ 并不代表膨润土全部的有效吸附位点, 因此只适合吸附初始阶段的描述。② $\lg q_e$ 与直线 $\lg(q_e - q_t) - t$ 的截距不相等, 拟合时 $\lg(q_e - q_t)$ 中 q_e 为试验值可能与真实值间存在误差。但伪二级动力学模型可以准确地描述吸附的全过程, 如外部液膜扩散, 表面吸附及颗粒内扩散, 进一步说明膨润土对 Pb(II) 的吸附是化学吸附的过程^[15]。

表 3 Pb(II)在膨润土上吸附动力学模型参数

Table 3 Kinetic parameters of Pb(II) adsorption on bentonite

类别	模型参数	$C_0/(mg\cdot L^{-1})$		
		200	250	300
伪一级 动力学	$q_e/(mg\cdot g^{-1})(exp)$	12.38	14.96	17.07
	$q_e/(mg\cdot g^{-1})$	3.94	4.15	3.48
	$k_1/(10^{-3}min^{-1})$	33.32	29.16	19.83
	R^2	0.9574	0.9670	0.9374
伪二级 动力学	$q_e/(mg\cdot g^{-1})$	12.53	15.14	17.22
	$k_2/(10^{-3}min^{-1})$	24.82	21.59	18.86
	R^2	0.9998	0.9998	0.9996
	$k_{i1}/(mg\cdot g^{-1}\cdot min^{-1/2})$	1.42	1.39	1.23
内扩散 模型	C_1	5.79	8.34	9.84
	R_1^2	—	0.9317	—
	$k_{i2}/(mg\cdot g^{-1}\cdot min^{-1/2})$	0.26	0.25	0.20
	C_2	9.52	12.06	14.42
	R_2^2	0.9733	0.9899	0.8712

伪一级动力学模型与伪二级动力学模型计算出的吸附速率常数均随初始浓度的增加而减小, 主要是由于初始浓度越高, 土-水界面达到平衡状态的时间就越长, 致使吸附速率常数降低。

图7表现出多线拟合, 表明总吸附速率是由液膜扩散与颗粒内扩散共同控制的。膨润土是一种多孔介质, 吸附过程包括3个连续步骤: 第一为表面吸附阶段, Pb(II)通过液膜向膨润土的外表面扩散; 第二为逐渐吸附阶段, 颗粒内扩散成为限速步; 第三为平衡阶段, 溶液中残余Pb(II)的浓度降低, 膨润土表面吸附位点基本饱和, 土水间浓度差几乎为0, 颗粒间内扩散速率降低, 吸附反应基本达到平衡^[16]。表3中, 颗粒内扩散边界层厚度(c_2)大于液膜扩散边界层厚度(c_1), 因此, 液膜扩散速率(k_{i1})明显的大于颗粒内扩散速率(k_{i2})。

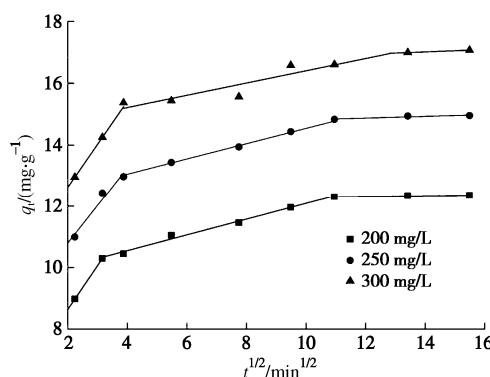


图 7 内扩散模型拟合动力学数据曲线

Fig. 7 Fitting of kinetic data with intraparticle diffusion model

2.5 等温吸附

温度分别为25, 30和40℃, 土水比为10 g/L, Pb(II)的初始浓度从50到500 mg/L变化时, 研究膨润土对Pb(II)的吸附特性, 试验结果如图8所示。由图可见, Pb(II)在膨润土上吸附都属于“L”型^[17]。“L”型等温线代表膨润土与Pb(II)之间具有较高的亲和力。随溶液

中Pb(II)的浓度增加, 等温线的斜率减小, 表明膨润土对溶液中Pb(II)的亲和力逐渐降低。同时随温度升高, 吸附量逐步增加, 说明膨润土对Pb(II)的吸附是吸热的过程。研究表明, 由于Pb(II)在水溶液中可能以水合离子的形式存在, 吸附过程伴随离子脱水, 该过程需要吸收能量^[18]。

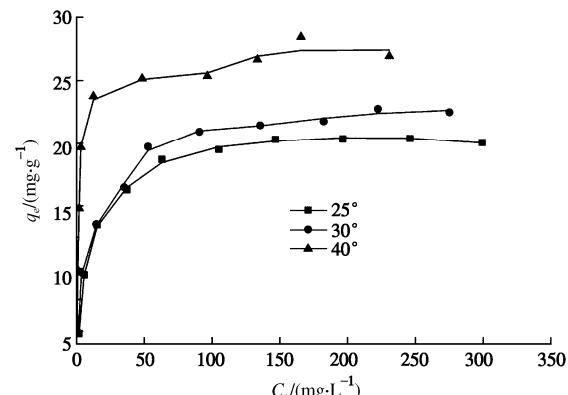


图 8 不同温度时 Pb(II)在膨润土上的等温吸附曲线

Fig. 8 Adsorption isotherms of Pb(II) on bentonite at different temperatures

描述液相溶质吸附于固相颗粒的模型较多, 为确定膨润土对Pb(II)吸附特性与机理, 为此分别以Langmuir、Freundlich与Dubinin-Radushkevich (D-R)等模型, 采用最小二乘法对吸附数据进行拟合。

Langmuir模型假设吸附剂是均质各向同性, 单层吸附, 如下式所示^[19]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q} \quad , \quad (16)$$

式中, Q 为单层饱和吸附量 (mg/g), b 为 Langmuir 模型常数 (L/mg)。

无量纲分离因子 $R_L = \frac{1}{1+bC_0}$, 它的大小能够在

一定程度上反映吸附过程是否有利^[20]。当 $0 < R_L < 1$ 时, 表示有利吸附; 当 $R_L > 1$ 时, 为不利吸附; 当 $R_L = 1$ 时, 为可逆吸附; 当 $R_L = 0$ 时, 为非可逆吸附^[21]。

Freundlich模型是经验公式, 假设吸附剂是各向异性, 多层吸附, 可表示为^[22]

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad , \quad (17)$$

式中, K_F , n 是Freundlich模型常数, 分别与吸附容量和吸附强度有关。

D-R模型均可描述各向同性或各向异性吸附剂等温吸附过程, 表示为^[19]

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad , \quad (18)$$

式中, q_m 为最大吸附量 (mol/g), k 为模型常数, 与自由能有关, ε 为 Polanyi 势, 可写为

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad , \quad (19)$$

其中, C_e 的单位为 mol/L。

平均吸附自由能 $E = -\frac{1}{\sqrt{2k}}$ 。当 $1.0 \text{ kJ/mol} < |E| < 8.0 \text{ kJ/mol}$ 时, 吸附过程属于物理吸附; 当 $8.0 \text{ kJ/mol} < |E| < 16.0 \text{ kJ/mol}$ 时, 吸附机理为离子交换, 而当 $|E| > 16.0 \text{ kJ/mol}$ 时, 为化学吸附过程^[19]。

如图 9 所示, 不同温度与 Pb(II)的初始浓度时, 均有 $0 < R_L < 1$, 说明膨润土对 Pb(II)的吸附是有利的。相同温度时, 随初始浓度增加, R_L 逐渐趋于 0, 表明膨润土对低浓度 Pb(II)具有较高的亲和力。 b 是与吸附热相关的常数, 本试验为吸热反应, 使 b 随温度升高而增大。因此, 相同的初始浓度时, R_L 随温度的升高而降低。

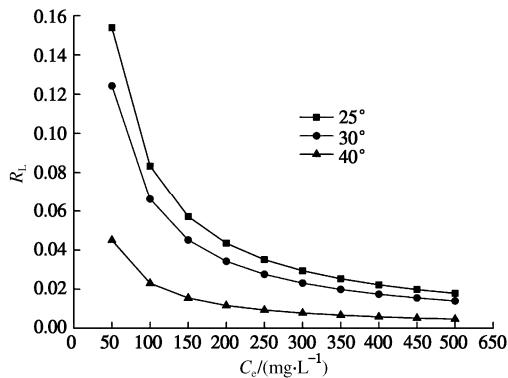


图 9 R_L 与 Pb(II)初始浓度的变化曲线

Fig. 9 Variation of R_L with initial concentration of Pb(II)

温度分别为 25, 30 和 40°C 时 (表 4), 应用 Langmuir 模型拟合的可决定系数分别为 0.9994, 0.9987 和 0.9980; Freundlich 模型拟合的可决定系数分别为 0.8712, 0.9076 和 0.7475; D-R 模型拟合的可决定系数分别为 0.9209, 0.9330 和 0.8091。Langmuir 模型拟合的可决定系数均高于 Freundlich 与 D-R 模型拟合的可决定系数, 表明 Langmuir 模型更适于描述 Pb(II)在膨润土上等温吸附的过程。事实上, 对于具有 2:1 层状结构的蒙脱石矿物, 层间与断面均可吸附 Pb(II), 满足该模型条件。

Freundlich 模型不像 Langmuir 与 D-R 模型可以预测最大吸附量。只要溶液中 Pb(II)的浓度增加, 膨润土的吸附量便指型增加, 不可能达到峰值。图 8 中, 最后一个数据点要比前一点的吸附量要低, 说明膨润土已达到饱和吸附量。膨润土量相同, 表面吸附位点是一定的, 若膨润土吸附位点饱和后, 再增加溶液中 Pb(II)的浓度, Pb(II)间干扰性增强, 致使吸附量降低。因此 Freundlich 模型不能准确地描述膨润土对 Pb(II)等温吸附的过程。但不同温度均有 $1 < n < 10$, 更进一步表明膨润土对 Pb(II)的吸附是有利的^[23]。

当温度分别为 25, 30 和 40°C 时, 由 Langmuir 等温模型计算出得 Pb(II)在膨润土上的单层吸附量分别为 20.83, 23.2 和 27.45 mg/g; Freundlich 常数 K_F 分别为 5.50, 5.91 和 10.30; D-R 模型计算出最大吸附量分别为 43.93, 47.59 和 53.25, 再次表明膨润土对 Pb(II)的吸附是吸热过程, 升温有利于膨润土对 Pb(II)的吸附。温度相同时, D-R 模型得到 q_m 值均比 Langmuir 模型计算出单层吸附量要大。这是因为 D-R 模型假设所有的微孔都被 Pb(II)充填, 这是一种理想状态。由 Langmuir 等温模型和 D-R 模型计算出最大吸附量都比试验中最大吸附量要大, 这又是一种理想状态。这些理想状态, 在实际应用中很难实现。

温度从 25 升到 40°C 时, 平均吸附自由能分别为 $-14.40, -14.81$ 和 -17.41 , 表明 25 和 30°C 时, 膨润土对 Pb(II)的吸附机理主要为离子交换。40°C 时, Pb(II)在膨润土上吸附是化学吸附的过程。温度升高, 可以活化膨润土表面的吸附位点, 增加吸附位点数量, 并且还可以降低反应的活化能, 有利于化学键的形成, 有利于化学吸附。

表 4 Pb(II)在膨润土上等温吸附参数

Table 4 Isothermal parameters of Pb(II) adsorption on bentonite

模型类型	参数	25°C	30°C	40°C
Langmuir	$Q/(mg \cdot g^{-1})$	20.83	23.21	27.45
	$b/(L \cdot mg^{-1})$	0.110	0.141	0.424
	R^2	0.9994	0.9987	0.9980
Freundlich	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	5.50	5.91	10.30
	n	3.782	3.859	4.717
	R^2	0.8712	0.9076	0.7475
D-R model	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	43.93	47.59	53.25
	$K/(mol^2 \cdot kJ^{-2})$	0.00241	0.00228	0.00165
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	-14.40	-14.81	-17.41
	R^2	0.9209	0.9330	0.8091

3 结语

膨润土去除 Pb(II)的过程是快速的, 15 min 去除率就达到 50%, 120 min 内即可达到平衡。随着土水比的增加, 膨润土对 Pb(II)的吸附量先增加至峰值, 随后降低。溶液 pH 与离子强度的变化对膨润土吸附效果影响显著, 最佳 pH 为 7.0~12.0, 离子浓度为 0.1 mol/L 时去除率最小。伪二级动力学模型能较好的描述膨润土对 Pb(II)的吸附动力学过程, 吸附总速率是由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制的, 吸附速率常数均随初始浓度的增加而减小。膨润土对 Pb(II)的等温吸附服从 Langmuir 等温线, 在较高的温度下吸附较容易进行, 对低浓度的 Pb(II)具有较强的亲和力。

参考文献:

- [1] SRIVASTAVA V C, MALL I D, MISHRA I M. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and

- nickel onto bagasse fly ash[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, **117**(1): 79 – 91.
- [2] AZOUAOUA N, SADAOUI Z, DJAAFRI A, et al. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**: 126 – 134.
- [3] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. (JIANG Gui-lan, ZHANG Pei-ping. Processing and application of bentonite[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese))
- [4] ZHAO D L, SHENG G D, HU J, et al. The adsorption of Pb(II) on Mg_2Al layered double hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**: 167 – 174.
- [5] WANG S W, DONG Y H, HE M L, et al. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, **43**: 164 – 171.
- [6] 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))
- [7] SENTURK H B, OZDES D, GUNDOGDU A, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**: 353 – 362.
- [8] LI Q, YUE Q Y, SU Y, et al. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **158**: 489 – 497.
- [9] OLU-OWOLABI B I, POPOOLA D B, UNUABONAH E I. Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2010, **211**: 459 – 474.
- [10] LI J X, HU J, SHENG G D, et al. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **349**: 195 – 201.
- [11] GUPTA V K, GUPTA M, SHARMA S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red-mud-An aluminium industry waste[J]. *Water Research*, 2001, **35**(5): 1125 – 1134.
- [12] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second-order model for sorption process[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451 – 465.
- [13] HO Y S, MCKAY G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents[J]. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 1998, **B76**: 332 – 340.
- [14] OFOMAJA A E, NAIDOO E B. Biosorption of lead(II) onto pine cone powder: studies on biosorption performance and process design to minimize biosorbent mass[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **82**: 1031 – 1042.
- [15] SRIVASTAVA V, WENG C H, SINGH V K, et al. Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by nano alumina: kinetic, mass transfer, and equilibrium studies[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, **56**: 1414 – 1422.
- [16] OFOMAJA A E. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**: 5868 – 5876.
- [17] GILES C H, SMITH D 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.
- [18] KARAPINAR N, DONAT R. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite[J]. *Desalination*, 2009, **249**: 123 – 129.
- [19] DO D D. *Adsorption Analysis: equilibrium and kinetics*[M]. London: Imperial College Press, 1998.
- [20] MAJUMDAR S S, DAS S K, CHAKRAVARTY R, et al. A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass[J]. *Desalination*, 2010, **251**: 96 – 102.
- [21] HAMEED B H, SALMAN J M, AHMAD A L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**: 121 – 126.
- [22] BEHERA S K, KIM J H, GUO X, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**: 1207 – 1214.
- [23] OUBAGARANADIN J U K, MURTHY Z V P. Adsorption of divalent lead on a montmorillonite-illite type of clay[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**: 10627 – 10636.