

铁锰氧化物在碱性条件下对镉的吸附特征研究

曾祥峰^{1,2} 王祖伟¹ 于晓曼¹ 王小霞¹
李 婷¹ 纪占华¹ 侯迎迎¹ 张 辉¹ 徐 喆¹

(1.天津市水环境与水资源重点实验室 天津师范大学, 天津 300387;

2.中科院天津工业生物技术研究所, 天津 300308)

摘要:实验研究了不同的 pH 值、初始离子浓度、矿物用量、温度以及时间等因素对针铁矿和软锰矿吸附镉的影响。结果表明:在 pH 值从酸性到近中性的范围内,两种氧化矿物对镉的吸附量增加较快,然后在碱性条件下吸附量保持着最大值;反应前后两种氧化矿物溶液的 pH 值均有不同程度的变化,其中针铁矿和软锰矿的临界 pH 值分别为 8 和 6.5;两种矿物对镉的吸附在 6 h 左右达到了吸附平衡,吸附等温线都较好地符合 Freundlich 等温方程式;随着两种氧化物用量的增加,其吸附量也有增加;室温下,针铁矿和软锰矿对镉的吸附效果较好。

关键词:针铁矿;软锰矿;镉;吸附

中图分类号: P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2011)01-0212-06

铁锰氧化(矿)物是土壤中的重要组成成分。它们具有稳定的化学性质和较高的比表面积,吸附性能良好,对阴、阳离子、重金属离子及有机整合剂在地表环境中的迁移和沉淀有重要影响,所以它们是土壤中的重要吸附载体、化学反应的接触催化剂和氧化还原反应的主体,因而具有十分重要的环境学意义。在渤海西岸,广泛分布的海洋和河流相互作用形成的冲积海积平原上,盐渍化土壤发育,并呈弱碱性,土壤类型为盐化潮土、盐化湿潮土、滨海盐土等。由于污水灌溉和城市污泥使用,渤海西岸的冲积海积平原上广泛分布的碱性盐化湿潮土遭到严重污染,镉是最主要的污染元素^[1-3]。因此对铁锰氧化(矿)物的吸附镉机理的研究,对了解土壤中镉污染机理和生态环境之间的关系有重要的理论和实践意义。

1 实验部分

1.1 原料制备、试剂和仪器

原料制备:针铁矿、软锰矿研磨粉碎、过 200 目筛,置于电烘箱中,在 105℃温度下烘 3 h,至恒重,

然后移入干燥器中待用。

试剂:氯化镉、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯。

仪器:WLD-2C 型等离子体光谱仪:北京瑞利分析仪器公司;PHS-3B 型酸度计:上海精密仪器有限公司;CHA-SA 型气浴恒温振荡器:江苏省金坛市环宇科学仪器厂;FA1004 型电子分析天平:上海分析仪器总厂。

1.2 实验方法

分别取 0.2 g 的针铁矿和软锰矿的粉末与体积 50 ml Cd^{2+} 质量浓度为一定值的 CdCl_2 溶液混合,用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值,在室温条件下(25℃)于气浴恒温振荡器上反应 6 h、静置 24 h、离心,取上清液,用 ICP 测定上清液中镉离子的浓度。每次实验都有 3 次重复。

Cd 的吸附量由以下公式来表示:

$$Q = (\rho_0 - \rho) \times L / m \quad \text{单位: mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

式中: Q ——Cd 的吸附量 (mg/g), ρ_0 ——Cd 的初始浓度 (mg/L), ρ ——上层清液中 Cd 的浓度 (mg/L), L 为溶液体积, m 为吸附剂质量 (mg)。

2 实验结果分析

2.1 pH 值对铁锰氧化物吸附镉的影响

在针铁矿和软锰矿用量分别为 0.2 g、 CdCl_2 的初始浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 6 h、反应温度为室温的条件下,pH 值对铁锰氧化物吸附镉的影响如图 1 所示。

由图 1 可知:pH 值在 3.5~5,两种矿物对镉的吸附都有下降的趋势;pH 值等于 5 时吸附量最低,这是由于有沉淀吸附的缘故;在 pH 值大于 5 以后,都有上升的趋势,在近中性的范围内,吸附量增加较快,然后在碱性条件下吸附量保持着最大值或有轻微降低。两种氧化物相比较,在同等条件下,软锰矿的吸附量和吸附率均大于针铁矿的吸附量和吸附率。这是因为由于镉离子的水解趋势加强引起的,pH 值增加,使镉离子更容易水解形成氢氧配合物 $\text{Cd}(\text{OH})^+$,它更容易被铁锰氧化物吸附^[3-8];pH 值增加使两种氧化物表面的负电致使其吸附能力增加,同时 Cd 在铁锰氧化物表面的专性吸附增强^[9-12]。

反应前后两种氧化物的溶液的 pH 值均有不同程度的变化(图 2)。对于针铁矿:在 pH 在小于 8 的酸性、中性、低碱性条件下,吸附后的溶液 pH 值均有所上升;在中等以上的碱性条件下,即 pH 值大于 8 时,其吸附后的溶液 pH 值均有所下降。对于软锰矿:在 pH 在小于 6.5 的酸性条件下,吸附后的溶液 pH 值均有所上升;在中性或碱性条件下,即 pH 值大于 6.5 时,其吸附后的溶液 pH 值均有所下降。对于两种氧化物相比较,从总体上,在 pH 值上升阶段,针铁矿吸附溶液的 pH 值的上升幅度大于软锰

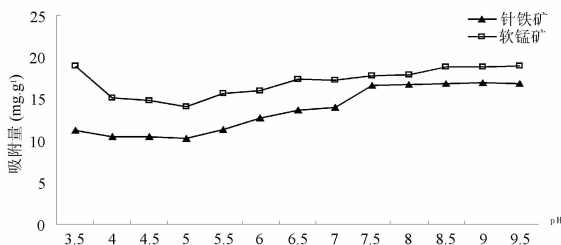


图 1 pH 值对吸附量的影响

Fig.1 Influence of pH on the adsorption of cadmium by goethite and manganite

矿吸附后的溶液 pH 值的上升幅度;而在 pH 值下降阶段,针铁矿吸附溶液的 pH 值的下降幅度大于软锰矿吸附后的溶液 pH 值的下降幅度。

这是因为反应前后溶液 pH 值的变化由氧化物的水化作用、氧化物的零电荷点、溶液中离子的存在状态和氧化物本身金属离子的溶出等因素共同决定^[6,13,14]。氧化物中金属离子的溶出,将会使溶液的 pH 值升高。氧化物的自身水化对溶液 pH 值的影响分两种情况:溶液的 pH 值高于零电荷点时水化作用会使溶液的 pH 值降低;溶液的 pH 值低于零电荷点时,水化作用使溶液的 pH 值升高。软锰矿的零电荷点是 6.2 左右,针铁矿的零电荷点是 8 左右。在吸附过程中,氧化物表面由于 H^+ 过剩而使得表面带正电,重金属镉离子从氧化物表面的吸附位上置换出 H^+ ,使 pH 值降低。溶液中金属镉离子与羟基的配合,即金属镉离子的水解一般发生在碱性阶段,使溶液的 pH 值降低,在较高的 pH 值条件下的配合会增加金属在溶液中的溶解性^[15]。

2.2 反应时间对铁锰氧化物吸附镉的影响

在针铁矿和软锰矿用量分别为 0.2 g、 CdCl_2 的初始浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值为 9、反应温度为室温的条件下,反应时间对铁锰氧化物吸附镉的影响见表 1 所示:

从表 1 中可以看出,在本实验中,吸附的刚开始两种氧化物对镉离子的吸附量逐渐增大,大约在 3 h 以后吸附量增加的幅度开始减小,到第 6 h 左右已经基本达到平衡。许多研究发现不同铁锰氧化物吸附不同的重金属离子达到平衡的时间也不一样、甚至相差很大^[16-22],可能是由于不同实验的吸附机

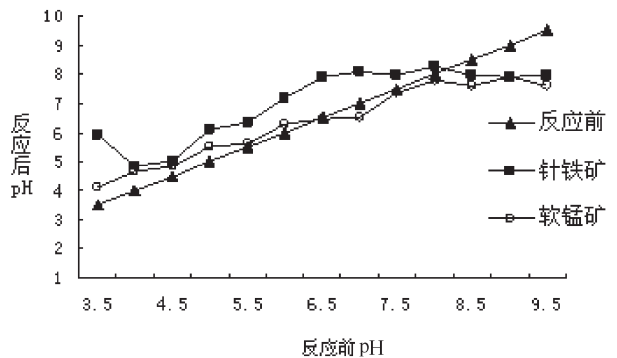


图 2 反应前后 pH 的变化

Fig.2 pH before and after adsorption

表 1 吸附时间对铁锰氧化物吸附镉的影响 (n=3)

Table 1 Influence of reaction time on the adsorption of cadmium by goethite and manganite (n=3)

反应时间 (小时)		1	2	3	4	6	12	24	72
针铁矿 ⁺	吸附量 (mg.g ⁻¹)	10.884	11.894	12.911	15.259	16.226	16.366	16.479	16.014
	方差	0.098	0.015	0.072	0.134	0.120	0.002	0.138	0.011
软锰矿 ⁺	吸附量 (mg.g ⁻¹)	14.181	15.209	16.081	16.881	16.314	17.061	16.644	16.169
	方差	0.046	0.240	0.009	0.013	0.052	0.014	0.047	0.007

理不同而导致了这一平衡时间的差异。

2.3 CdCl₂ 的初始浓度对铁锰氧化矿物吸附镉的影响

在针铁矿和软锰矿用量分别为 0.2 g、反应时间为 6 h、反应温度为室温的条件, pH 值为 9, CdCl₂ 的初始浓度对铁锰氧化物吸附镉的影响见表 2。

从表 2 可知, 在其他条件相同的情况下, 随着初始 Cd²⁺ 质量浓度的增大, 两种氧化物的的吸附量也有增大的趋势。这主要是由于 CdCl₂ 的初始浓度的增加, 吸附量随之增加; 但超过一定值时, 吸附量增加速度小于 CdCl₂ 的初始浓度的增加^[23-24]。对于两种氧化物来说, 在 Cd²⁺ 质量浓度约为 30 mg·L⁻¹ 时, 去除率较高, 吸附效果较好。

图 3~4 显示了两种氧化物的等温吸附曲线。

从图上可以看出, 两种氧化物对重金属的等温吸附曲线相似, 在平衡液中重金属浓度较低时, 随着溶液初始浓度的增大, 平衡时溶液的浓度也增大, 平衡时的吸附量也有随之增加的趋势。因为随着溶液浓度的增大, 单位质量的矿粉所能接触到的重金属离子的量也随之增加。因此吸附量有所提高。当溶液初始浓度增大到一定程度, 即平衡时溶液的浓度也增大到一定浓度时, 平衡时的吸附量增加的趋势随着吸附过程的进行幅度逐步减少, 最终会达到饱和, 所以曲线趋于稳定。

为了进一步探讨平衡时溶液的浓度和平衡时的吸附量的关系, 两种氧化物的等温吸附曲线分别用

表 2 CdCl₂ 的初始浓度对铁锰氧化物吸附镉的影响 (n=3)

Table 2 Influence of initial cadmium concentrations on cadmium adsorption (n=3)

初始浓度 (mg·L ⁻¹)		15	30	45	60	75
针铁矿 ⁺	吸附量 (mg.g ⁻¹)	2.824	6.564	6.924	14.321	20.301
	方差	0.111	0.005	0.011	0.036	0.001
软锰矿 ⁺	吸附量 (mg.g ⁻¹)	2.873	6.762	7.273	22.147	24.568
	方差	0.001	0.017	0.008	0.030	0.030

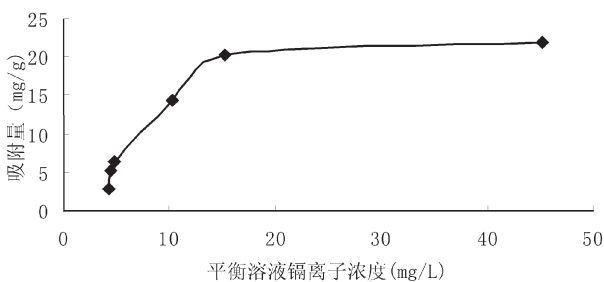


图 3 针铁矿吸附镉的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of Cd on goethite

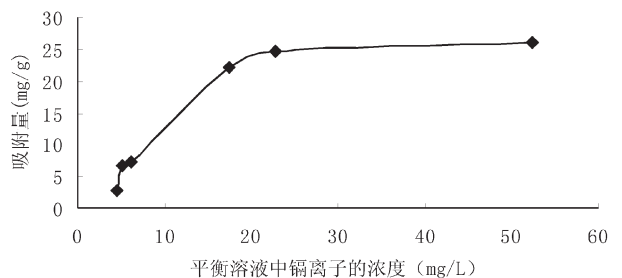


图 4 软锰矿吸附镉的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of Cd on manganite

Langmuir 单吸附位曲线和 Freundlich 吸附等温式拟合。Langmuir 单吸附位曲线按方程 $c/(x/m)=1/ab+c/a$ 拟合,其中 c 代表平衡时溶液的浓度(mg/L), x/m 代表吸附量 Q(mg/g), b 为与吸附能有关的常数, a 为最大去除量(mg/g); Freundlich 吸附等温式拟合曲线方程为: $\lg Q=\lg K+(1/n) \lg C$, 式中 Q 为针铁矿的吸附量(mg·g⁻¹), C 为平衡溶液中镉离子的质量浓度(mg·L⁻¹), $1/n$ 为常数, $\lg K$ 是与吸附容量和吸附强度有关的常数。

针铁矿用 Langmuir 单吸附位曲线拟合, 得到回归方程为: $y=0.0174x+0.8926$ ($R^2=0.4952$); 用 Freundlich 吸附等温式拟合, 得到回归方程为: $y=0.7958x+0.1626$ ($R^2=0.8808$)。表明较 Langmuir 单吸附位曲线, 其吸附等温线更符合 Freundlich 等温方程式。

软锰矿用 Langmuir 单吸附位曲线拟合, 得到回归方程为: $y=0.0171x+0.9908$ ($R^2=0.5623$); 用 Freundlich 吸附等温式拟合, 得到回归方程为: $y=0.7633x+0.1623$ ($R^2=0.8973$)。表明较 Langmuir 单吸附位曲线, 其吸附等温线更符合 Freundlich 等温方程式。

2.4 吸附剂用量对铁锰氧化物吸附镉的影响

在 CdCl₂ 的初始浓度为 60 mg·L⁻¹、反应时间为 6 h、反应温度为室温的条件, pH 值为 9、吸附剂(针铁矿和软锰矿) 用量分别对铁锰氧化物吸附镉的影

响见表 3。

从表 3 中可知, 两种氧化物的吸附量随着其用量的增加而增加, 当吸附达到一定程度以后, 吸附量随着吸附剂用量的增加而增加缓慢, 这是由于两种吸附剂性质的不同所致: 离散的非晶态针铁矿是多孔性的, 粒径在 1~100 μm, 因而孔内扩散对重金属离子的吸附有很大的作用, 能够加大重金属离子的吸附量^[25]; 软锰矿电荷零点(PZC)低、负电荷量高、表面活性强, 因此它们的内、外比表面积大, 更有利于镉离子的吸附^[26]。

2.5 反应温度对铁锰氧化物吸附镉的影响

在针铁矿和软锰矿用量分别为 0.2 g、CdCl₂ 的初始浓度为 60 mg·L⁻¹、反应时间 6 h 的条件, pH 值为 9、反应温度对铁锰氧化物吸附镉的影响见表 4。

从数据的变化趋势可以看出, 温度变化对于软锰矿和针铁矿的吸附量和吸附率影响较小。在温度为 20℃时, 两种氧化物的吸附量和吸附率均达到最大值; 25℃以后, 对于针铁矿和软锰矿来说其吸附量和吸附率都有缓慢的提高了的趋势, 但增量幅度不大。这是因为在温度为 20℃时, 吸附以物理吸附为主; 在 20℃到 25℃时, 解析速度要大于吸附速度; 在温度超过 25℃时, 吸附以化学吸附为主, 吸附热较大, 此时吸附质由于某种化学键使之牢固地附着于吸附剂表面上而不能自由移动, 同时可能也是两种氧化物表面吸附的镉向其内部扩散起主要作用的缘故, 所以

表 3 吸附剂用量对铁锰氧化物吸附镉的影响 (n=3)

Table 3 Influence of total quantity of the added adsorbent on cadmium adsorption (n=3)

吸附剂用量 (g)		0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
针铁矿	吸附量 (mg·g ⁻¹)	5.875	6.834	10.031	15.438	20.125	22.475
	方差	0.0005	0.0019	0.004	0.012	0.390	0.164
软锰矿	吸附量 (mg·g ⁻¹)	7.42	9.022	12.871	23.458	31.108	28.745
	方差	0.0007	0.005	0.0046	0.006	0.011	0.075

表 4 温度对铁锰氧化物吸附镉的影响 (n=3)

Table 4 Influence of reaction temperature on cadmium adsorption by goethite and manganite

温 度 (℃)		20	25	30	35	40	45
针铁矿	吸附量 (mg·g ⁻¹)	17.833	13.269	14.304	14.016	13.789	15.624
	方差	0.138	0.045	0.006	0.0006	0.004	0.008
软锰矿	吸附量 (mg·g ⁻¹)	17.382	15.137	16.611	16.142	17.076	16.276
	方差	0.063	0.005	0.220	0.012	0.868	0.087

吸附率在一定温度范围内会缓慢增长。

3 结 论

锰氧化物对镉的吸附的特征受 pH 值、镉离子的初始浓度、两种氧化物的用量、温度以及时间等因素影响。

pH 值在近中性的范围内, 两种氧化物吸附量增加较快, 然后在碱性条件下吸附量保持着最大值或有轻微降低; 反应前后两种氧化物的溶液的 pH 值均有不同程度的变化, 其中针铁矿和软锰矿的临界 pH 值分别为 8 和 6.5; 在吸附 6 h 左右达到了吸附平衡; 吸附等温线都较好地符合 Freundlich 等温方程式; 随着两种氧化物用量的增加, 其吸附量也有增加的趋势; 室温下, 针铁矿和软锰矿对镉的吸附效果较好。

参考文献(References):

- [1] 王祖伟, 张辉. 天津污灌区土壤重金属污染环境质量与环境效应[J]. 生态环境, 2005, 14(2):211-213.
Wang Zuwei, Zhang Hui. Environmental quality and biological effects of heavy metals in soils in the regions of sewage irrigation in Tianjin [J]. Ecology and Environment, 2005, 14 (2):211-213 (in Chinese with English abstract).
- [2] 王祖伟, 张辉, 张文具. 天津地区土壤环境中重金属有效态的分布特征与生态意义[J]. 土壤通报. 2005, 36(1):101-103
Wang Zuwei, Zhang Hui, Zhang Wenju. The distribution of available heavy metals in soil in Tianjin area and ecological significance[J]. Chinese Journal of Soil Science. 2005, 36(1):101-103(in Chinese with English abstract).
- [3] 李旭华, 王心义. 包气带中污染物迁移转化规律研究 [J]. 西部探矿工程, 2006, 17(2):64-72.
Li Xuhua, Wang Xinyi. Research on pollutants migration and transformation law in vadose zone [J]. West-China Exploration Engineering, 2006, 17(2):64-72(in Chinese with English abstract).
- [4] 吴大付, 任秀娟, 姜俊宇. 镉在土壤-植物系统中迁移积累的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(5):1420-1422.
Wu Dafu, Ren Xiujuan, Jiang Junyu. Research progress of cadmium transformation and accumulation in soil-plant system[J]. Journal of Anhui Agricultural Science. 2007, 35 (5): 1420-1422(in Chinese with English abstract).
- [5] Brett Robinson, Charles Russell, Mike Hedley. Cadmium adsorption by rhizobacteria: implications for New Zealand pastureland[J]. Agro, Eco. Environ., 2001, 87:3152321.
- [6] 张光辉. 镉的生物危害效应与水分变化的关系 [J]. 西安地质学院学报, 1997, 19(3):61-66.
Zhang Guanghui. Relation between biological harmfulness of cadmium (Cd) and water variation [J]. Journal of Xi'an Engineering University, 1997, 19(3):61-66 (in Chinese with English abstract).
- [7] Naidu R, Kookana R S, Sumner M E. Cadmium sorption and transport in variable charge soils[J]. Environ. Qual., 1997, 26:602-617.
- [8] Ge Y, Wang Y, Zhang C, et al. Determination of speciation and bioavailability of Cd in soil solution using a modified soil column Donnan membrane technique [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2009, 21(1):7-13.
- [9] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. Geoderma, 1998, 84:121-134.
- [10] Appel C, MA L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils [J]. J. Environ. Qual., 2002, 31:581-589.
- [11] Sav H, Christopher J. Intergrated in situ soil remediation technology: The Lasagna Process [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29:252822534.
- [12] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(3):101-103.
Liao Min, Huang Changyong, Xie Zhengmiao. Abatement of cadmium toxicity in soils with different parent minerals by lime application [J]. Agro-environmental Protection, 1998, 17 (3):101-103(in Chinese with English abstract).
- [13] Morgan J J, Stumm W. Colloid chemical properties of manganese dioxide[J]. J. Colloid Interface Sci., 1964, 19:347-359.
- [14] 郑绍建, 胡霁堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2):142-147.
Zheng Shaojian, Hu Aitang. Effects of flooding on the transformation of cadmium fraction in contaminated soils [J]. Acta Sci. Circumt., 1995, 15 (2):142-147 (in Chinese with English abstract).
- [15] Liao Min. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite [J]. Pedosphere. 2006, 16:185-191.
- [16] Liu C, Huang P M. Pressure-jump relaxation studies on kinetic of lead sorption by iron oxides formed under the influence of citric acid [J]. Geoderma, 2001, 102:1-25.
- [17] Peak J D, Brady P V, et al. Kinetic of lead adsorption/desorption on goethite: Residence time effect[J]. Soil Sci.. 1999, 164:28-39.
- [18] Posselt H S, Erson F J, Weber W J. Cation sorption on colloidal hydrous manganese oxide [J]. Environ. Sci. and Technol., 1968, 2:1087-1093.
- [19] 陈红, 叶兆杰, 方士, 等. 不同状态 MnO₂ 对废水中 As(III) 的吸附研究[J]. 中国环境科学, 1998, 182:126-130.
Chen Hong, Ye Zhaojie, Fang Shi. The study on adsorption of As (III) from wastewater by different types of MnO₂ [J]. China Environmental Science, 1998, 182:126-130 (in Chinese with English abstract).
- [20] 樊耀亭, 吕秉玲, 徐杰. 水溶液中二氧化锰对铀的吸附 [J]. 环境科学学报, 1999, (1):42-45.
Fan Yaoting, Lv Bingling, Xu Jie. Adsorption of uranium on manganese dioxide in aqueous solution [J]. Acta Sci Circumt 1999, (1):42-45(in Chinese with English abstract).

- [21] Loganathan P, Burau R G, Fuerstenau. Influence of pH on the sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by a hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977, 41:57-62.
- [22] Ross S M. *Toxic Metals in Soil-plant Systems* [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1994:98, 106.
- [23] 王果. Cu、Cd 在 2 种土壤上的吸附特征[J]. 福建农业大学学报, 1995, 24(4):436-441.
Wang Guo. Adsorption characteristics of Cu and Cd on two kinds of soil [J]. *Journal of Fujian Agricultural University.* 1995, 24(4): 436-441(in Chinese with English abstract).
- [24] Paras Trivedi, Lisa Axe. Ni and Zn sorption to amorous pH versus crystalline iron oxides:macroscopic studies [J]. *Journal of Colloidal and Inteface Science*, 2001, 244:221-229.
- [25] Balistriieri L S, Murry J W. The adsorption of Cu,Pb,Zn and Cd on goethite from major ion seawater[J]. *Gecehim Cosmochim Acta*, 1982, 46:253-265.
- [26] 潘纲, 秦延文, 李贤良, 等, 用 EXAFS 研究 Zn 在水锰矿上的吸附-解吸机理[J]. 环境科学, 2003, 24(3):1-7.
Pang Gang, Qin Yanwen, Li Xianliang, et al. EXAFS studies on adsorption-desorption mechanism of Zn at the manganite-water interface [J]. *Environ. Sci.*, 2003, 24 (3):1-7 (in Chinese with English abstract).

The adsorption of cadmium by goethite and manganite under alkaline conditions

ZENG Xiang-feng^{1,2}, WANG Zu-wei¹, YU Xiao-Man¹,
WANG Xiao-xia¹, Li Ting¹, JI Zhan-hua¹, HOU Ying-ying¹, ZHANG Hui¹, XU Zhe¹

(1. *Tianjin Key Lab of Water Environment and Water Resources, Tianjin Normal University, Tianjin 300384, China;*
2. *Tianjin Institute of Industrial Biotechnology, Chinese Academy of Sciences, Tianjin 300308, China*)

Abstract: The adsorption of cadmium by goethite and manganite was experimentally studied. The adsorption quantity of cadmium by goethite and manganite increased with the increase of pH from acid to neutral and reached the maximum under the alkaline condition. After the adsorption of cadmium by goethite and manganite happened, the pH values of the solutions were changed, and the critical pH values were 8 for goethite and 6.5 for manganite. The adsorption balance time of goethite and manganite for cadmium was 6 hours. The adsorption isotherms were consistent with Freundlich isothermal equation. The adsorption effect of goethite and manganite for cadmium was ideal at the room temperature.

Key words: goethite; manganite; cadmium; absorption

About the first author: ZENG Xiang-feng, 1984, male, Master, engages in research on environmental contaminant transportation and transformation; E-mail: shidalvwo@126.com.