

高铁酸钾辅助土壤吸附 Cu^{2+} 的性能及影响因素

潘萌 崔建国* 张峰 樊鹏跃

(太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030024)

摘要 研究了汾河边砂壤土(A土)和细砂土(B土)在不同影响因素下对 Cu^{2+} 的吸附特性,对比2种原土和加入高铁酸钾后对水相中 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学参数。结果表明,B土有机质含量比A土高,其对 Cu^{2+} 的吸附量大于A土。高铁酸钾的加入对土壤吸附 Cu^{2+} 有显著效果,最佳吸附条件为A土和B土加入 K_2FeO_4 的Fe/Cu质量比分别为20:1和5:1,pH=8~10, $T=35\text{ }^\circ\text{C}$,此时A土、B土、加入 K_2FeO_4 的A土、加入 K_2FeO_4 的B土的最大吸附量分别为0.36、0.41、0.41和0.46 mg/g。A土和B土对 Cu^{2+} 的吸附过程满足 Freundlich 方程,吸附能力大小为:加入 K_2FeO_4 的B土 > 加入 K_2FeO_4 的A土 > B土 > A土。吸附热力学表明,该吸附是自发吸热过程,吸附动力学满足准二级动力学模型,表明土壤A和B对 Cu^{2+} 吸附是以多层吸附为主,同时存在物理和化学吸附过程。

关键词 高铁酸钾 土壤 吸附 Cu^{2+}

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)05-2693-07 DOI 10.12030/j.cjee.201411199

Properties and influencing factors of soil adsorption of Cu^{2+} with potassium ferrate assisted

Pan Meng Cui Jianguo Zhang Feng Fan Pengyue

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract In the loam (A) and fine sand soil (B) on the shore of the Fenhe River, Cu^{2+} adsorption properties and factors that influence absorption were studied. We compared the adsorption kinetics and thermodynamic parameters of Cu^{2+} in aqueous solution in the two kinds of original soil, as well as in these soils following the addition of potassium ferrate. The results indicated that the organic matter content in B soil was higher than that in A soil. Thus, the adsorption capacity of Cu^{2+} B soil was greater than that of A soil. The addition of potassium ferrate had a significant effect on the soil adsorption of Cu^{2+} . The best conditions occurred when the Fe/Cu mass ratios of soil A and soil B were 20:1 and 5:1, respectively (pH from 8 to 10, $T=35\text{ }^\circ\text{C}$). The maximum adsorption of soil A, soil B, soil A (+ K_2FeO_4), and soil B (+ K_2FeO_4) were 0.36, 0.41, 0.41 and 0.46 mg/g, respectively. The process of Cu^{2+} adsorption by soil A and soil B satisfied the Freundlich equation; the size order of the adsorption capacity was: soil B (+ K_2FeO_4) > soil A (+ K_2FeO_4) > soil B > soil A. Adsorption thermodynamics indicated that adsorption was a spontaneous and endothermic process, and adsorption kinetics could be best described by a pseudo second-order kinetic model, indicating that the adsorption of Cu^{2+} by soil A and soil B was dominated by multilayer adsorption, and the physical and chemical adsorption processes existed simultaneously.

Key words potassium ferrate; soil; adsorption; Cu^{2+}

工业化进程的加快使得重金属 Cu^{2+} 的污染物排放量增大,而 Cu^{2+} 在浓度很低的情况下就有显著毒性效应^[1]。 Cu^{2+} 被土壤吸附累积通过植物、水等自然循环后会产生二次污染,也会经土壤渗透作用而进入地下水,从而危及人类的健康^[2]。研究表明,太原市土壤中铜超标,属于中度污染^[3],在汾河太原段,沉积物中铜污染处于中等以上水平,有较高潜在生态风险^[4],因此,修复土壤中的铜污染是一

个亟待解决的问题。

基金项目:山西省青年科技研究基金资助项目(2013021011-8);太原理工大学校青年基金(2013T082,2012L030)

收稿日期:2014-11-26; **修订日期:**2015-02-26

作者简介:潘萌(1989—),女,硕士研究生,研究方向:污染环境的修复与控制。E-mail:pboling@163.com

* 通讯联系人, E-mail: afh2005@163.com

目前用于土壤修复和保护地下水资源的方法一种是通过植物循环带走 Cu^{2+} , 另一种是加入吸附剂使 Cu^{2+} 吸附并固定在土壤中, 不通过植物和地下水下渗而带出。土壤中加入的吸附剂主要是秸秆等制备的生物炭材料^[5], 而强氧化剂作为吸附剂的研究较少, 尤其是高铁酸钾作为吸附剂还没被研究过。本研究的目的在于: (1) 研究高铁酸钾加入后对土壤吸附效果的影响; (2) 深入认识汾河边砂壤土和细砂土对 Cu^{2+} 的吸附等温线、吸附动力学和吸附热力学; (3) 将高铁酸钾在水处理中良好的吸附助凝作用运用于水土环境中, 为汾河边土壤铜污染防治和修复提供新思路。

1 材料与实验方法

1.1 实验材料

1.1.1 土壤来源

A 土(取自汾河-太原段-中北大学二龙山流域)和 B 土(取自汾河-太原段-柴村流域)分别代表砂壤土和细砂土。采样深度为 0 ~ 20 cm, 经自然风干, 挑去石块、枯叶等, 碾碎后过筛备用。水土质量比 2.5:1, 原土土质的特性参数见表 1。

表 1 原土土质
Table 1 Raw soil quality

种类	pH	有机质含量 (g/kg)	物理性黏粒 (%)	CEC (cmol/kg)	Cu^{2+} 含量 (g/kg)
A	8.48	5.63	13.49	7.25	0.10
B	8.82	11.26	8.20	11.64	0.08

1.1.2 试剂与仪器

主要试剂: 高铁酸钾 ($w(\text{K}_2\text{FeO}_4) = 92\%$); 硫酸铜; 柠檬酸铵; 氯化铵; 双环己酮草酰二胺; 40% 乙醛; 以上药品均为分析纯; 氨水(优级纯)。

主要仪器: 752N 紫外-可见分光光度计; 六联数显控温磁力搅拌器; HH-6 数显恒温水浴锅; 梅特勒-托利多实验室 pH 计 (FE20); D2800 型便携式分光光度计; DRB200 型 COD 数字反应器; COD 反应测定管。

1.2 实验方法

取过筛烘干后土壤 10 g 于烧杯中, 加入一定量的高铁酸钾和 Cu^{2+} 标准溶液 25 mL。实验所用 Cu^{2+} 标准溶液中均以 0.01 mol/L NaNO_3 作支持电解质, pH 作为影响因素时, 用稀 NaOH 和稀 HNO_3 将溶液 pH 调至指定值。在一定温度下采用六联搅

拌器搅拌一定时间, 然后过滤, 采用双乙醛草酰二胺分光光度法测定滤液中铜离子的浓度, 并根据吸附实验前后铜离子浓度差来计算吸附量。实验分为 2 组, 一组按最佳 Fe/Cu 质量比加入 K_2FeO_4 , 一组不加 K_2FeO_4 作为对比, 并且每组均进行两次平行实验。

配置 Cu^{2+} 标准溶液时, 为防止铜水解, 加入一定量的浓 HNO_3 。所有器皿在实验前均用 HCl 浸泡过夜, 然后用自来水和蒸馏水洗涤备用。

1.2.1 投加量实验

在 25 °C 条件下, 按 0:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1 和 25:1 的 Fe/Cu 质量比向加入 Cu^{2+} 的土壤悬液液中加入 K_2FeO_4 , 反应 24 h 后测量 Cu^{2+} 吸附量。同时, 取以上反应完成的水土混合液于 15 mL 离心管中, 在 5 000g 下离心 10 min, 取上清液过 0.45 μm 的滤膜, 测定其溶解性化学需氧量 (SCOD)^[6]。

1.2.2 溶液 pH 对吸附的影响

Cu^{2+} 初始质量浓度为 200 mg/L, 调节 Cu^{2+} 溶液的初始 pH 为 2、4、6、8、10 和 12, 吸附时间为 24 h。

1.2.3 吸附等温实验

Cu^{2+} 初始质量浓度分别为 50、100、150、200、250、300、350 和 400 mg/L, 吸附时间为 24 h。

1.2.4 吸附热力学实验

Cu^{2+} 初始质量浓度为 200 mg/L, 吸附温度梯度为 20、25、30、35、40 和 45 °C, 吸附时间为 24 h。

1.2.5 吸附动力学实验

Cu^{2+} 初始质量浓度为 200 mg/L, 温度为 35 °C, 吸附时间梯度为 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22 和 24 h。

2 结果与讨论

2.1 Fe/Cu 质量比对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

从图 1(a) 可以看出, B 土对 Cu^{2+} 的吸附量明显高于 A 土, 土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随着高铁酸钾投加量的增加而逐渐增大, 当吸附量到达最高点后, 吸附 Cu^{2+} 的量随着 Fe/Cu 质量比的增加趋于平缓。由此可知, A 土和 B 土对 Cu^{2+} 吸附量达到最大时, 有最佳 Fe/Cu 质量比, 分别为 20:1 和 5:1; 此时, Cu^{2+} 吸附量分别为 0.40 mg/g 和 0.46 mg/g。

图 1(b) 反映了不同投加量的高铁酸钾加入后, 上清液 SCOD 值的变化。从图中可知, B 土上清液

中 SCOD 明显高于 A 土,随着高铁酸钾投加量的增加,土壤上清液中 SCOD 先呈线性增加,然后趋于平缓。SCOD 的增加,说明土壤中有有机物被高铁酸钾大量氧化分解,表明土壤中有有机质含量下降。

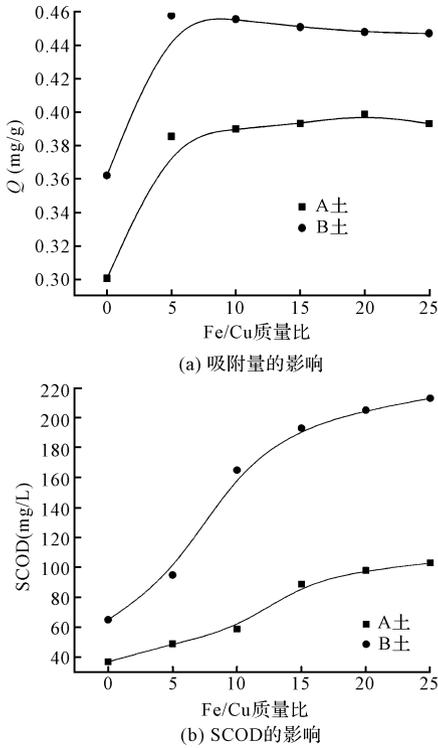


图 1 Fe/Cu 质量比对 Cu^{2+} 吸附的影响

Fig. 1 Effect of Fe/Cu mass ratio on adsorption quantity of Cu^{2+}

表 2 是投加量显著性检验表,从表中可以看出,加入高铁酸钾后 A 土和 B 土对 Cu^{2+} 吸附量的 t 值均远大于 $t_{0.025}(5) = 2.57$,表明加入高铁酸钾后土壤对 Cu^{2+} 的吸附量有了显著提高。

研究表明,土壤可以通过静电吸附、专性吸附来吸附固定 Cu^{2+} [7]。加入高铁酸钾后,土壤溶液中高铁酸钾会发生水解作用,形成了活性较高的中间态网状结构水解产物 Fe^{3+} 等,最终生成具有吸附絮凝作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体[8],与溶液中 Cu^{2+} 结合后形成了难溶的絮凝态物质,在土壤溶液中产生络合与螯合作用而共沉,因此刚加入高铁酸钾后因为絮凝

作用 Cu^{2+} 的吸附量大大增加。土壤在碱性环境下对 Cu^{2+} 主要是专性吸附[9],而高铁酸钾氧化还原电位高达 +2.2 V,更使得土壤专性吸附能力变强,当高铁酸钾投加量达到最佳时,土壤吸附位已经被占满,继续加入高铁酸钾,溶液中 Fe^{3+} 增多反而会会和 Cu^{2+} 抢占吸附位,因此 Cu^{2+} 的吸附量略微下降。

结合图 1(a) 与图 1(b) 可知,随着高铁酸钾投加量的增加,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增加,高铁酸钾与土壤中有有机质发生氧化还原反应,生成小分子有机物[10],土壤中有有机质含量也随之降低。B 土有机质含量高于 A 土,对 Cu^{2+} 的吸附量也高于 A 土。这是由于土壤中有有机质对外源 Cu^{2+} 的吸附影响比较复杂[11],而影响土壤重金属有效性最重要的因素之一是土壤有机质的含量[12],并且土壤脱除有机质后对 Cu^{2+} 的吸附量会明显下降[13],因此,加入高铁酸钾后吸附量上升有机质下降可能是因为:有机质与 Cu^{2+} 发生络合反应,有机质含量高,络合作用强,吸附 Cu^{2+} 越多;而有机质氧化分解出的小分子有机物与 Cu^{2+} 络合作用微弱,此时土壤对 Cu^{2+} 的吸附主要是水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的作用,附着溶液中 Cu^{2+} 的大分子胶体团絮凝沉淀,离心过滤后,滤液中只存在少量的大分子物质,大部分是离子和小分子有机物。高铁酸钾投加量增大,生成的小分子有机物和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体越多,SCOD 含量升高, Cu^{2+} 的吸附量增多。

2.2 pH 对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

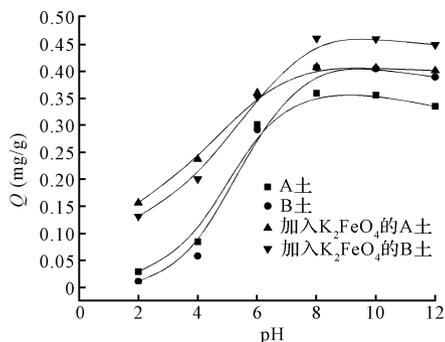
由图 2 可见,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随着 pH 的增大先缓慢增加再迅速增加,接着平缓增加后略微降低。当溶液 pH 在 2~4 范围内时,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量很低;pH 在 4~8 范围内,吸附量迅速增加;pH 在 8~10 范围内,吸附量最佳,A 土 $Q > 0.35 \text{ mg/g}$,B 土 $Q > 0.41 \text{ mg/g}$,加入 K_2FeO_4 的 A 土 $Q > 0.41 \text{ mg/g}$,加入 K_2FeO_4 的 B 土 $Q > 0.46 \text{ mg/g}$;pH 在 10~12 范围内,吸附量略有些减少。

溶液 pH 值对 Cu^{2+} 的吸附有较大影响,这是因为 $\text{pH} = 2.0 \sim 4.0$ 时,铜主要以 Cu^{2+} 的形式存在;当

表 2 吸附量显著性检验

Table 2 Significant test of adsorption

项目	吸附量 (mg/g)					单样本 t 检验		
	Fe/Cu 质量比 5:1	Fe/Cu 质量比 10:1	Fe/Cu 质量比 15:1	Fe/Cu 质量比 20:1	Fe/Cu 质量比 25:1	平均值	标准差	t 值
A 土	0.385	0.390	0.393	0.399	0.393	0.392	4.358×10^{-3}	46.973
B 土	0.458	0.455	0.451	0.448	0.447	0.452	4.206×10^{-3}	47.645

图2 pH对Cu²⁺吸附的影响Fig. 2 Effect of pH on adsorption quantity of Cu²⁺

pH = 4.0 ~ 6.0 时,羟基等含氧官能团对 Cu²⁺ 亲和力加强,铜主要以 CuOH⁺ 和 Cu(OH)₂ 沉淀的形式存在;当 pH > 6.0 时,铜主要以 Cu(OH)₂ 沉淀的形式存在^[14]。当 pH 较低时,土壤对 Cu²⁺ 主要是静电吸附,H⁺ 越多越抑制 Cu²⁺ 的吸附^[9]。同时,在酸性条件下,FeO₄²⁻ 会瞬间分解,不易生成水解产物^[15],因而酸性环境下 Cu²⁺ 吸附量较低。当 pH 较高时,生成的 Cu(OH)₂ 本身就能沉淀;加入高铁酸钾后,存在 Fe(OH)₃ 胶体,能与 Cu(OH)₂ 吸附共沉,此时土壤对 Cu²⁺ 又是专性吸附起主要作用^[9],因而碱性环境下 Cu²⁺ 吸附量较高。当 pH > 10 时,少量 Cu(OH)₂ 沉淀部分溶解,会有 Cu²⁺ 释放到溶液中,故吸附量会略微下降。

2.3 Cu²⁺ 初始浓度对 Cu²⁺ 吸附效果的影响

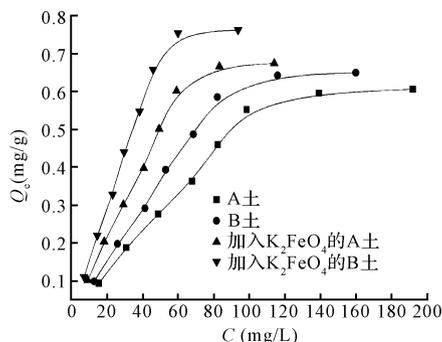
图3为土壤对 Cu²⁺ 的吸附等温曲线,其中吸附量计算公式为:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

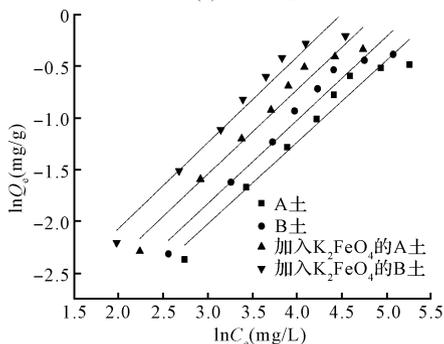
式中:Q_e 为平衡吸附量(mg/g);C₀ 为 Cu²⁺ 的初始浓度(mg/L);C_e 为 Cu²⁺ 的平衡浓度(mg/L);V 为溶液体积(mL);W 为土壤质量(g)。

分别用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对实验结果进行拟合,拟合结果见图3(b)、图3(c)和表3。

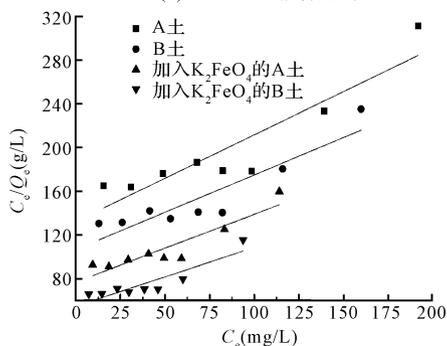
由图3(a)可知,当平衡浓度 C_e 较低时,随着 C_e 的增加,吸附量 Q_e 快速增加;当 C_e 较大时, Q_e 增加



(a) 吸附等温线



(b) Freundlich拟合曲线



(c) Langmuir拟合曲线

图3 吸附等温曲线

Fig. 3 Plot of adsorption isotherm

平缓并逐渐趋于定值,土壤对的吸附能力大小为:加入 K₂FeO₄ 的 B 土 > B 土原土 > 加入 K₂FeO₄ 的 A 土 > A 土原土。图3(b)和图3(c)表明, Freundlich 方程线性拟合比 Langmuir 方程线性拟合更好。

由表3可知,2种方程都可较好地表征土壤对 Cu²⁺ 的等温吸附,但是 Freundlich 方程的拟合相关

表3 不同土壤对 Cu²⁺ 吸附等温线拟合参数Table 3 Parameters for fit equations of the adsorption isotherms for Cu²⁺ in different soil

土壤	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K _f (mg/g)	n (g/L)	R ²	Q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²
A 土	0.012	1.267	0.957	1.260	0.012	0.849
B 土	0.015	1.240	0.961	1.462	0.014	0.843
加入 K ₂ FeO ₄ 的 A 土	0.019	1.225	0.968	1.612	0.018	0.850
加入 K ₂ FeO ₄ 的 B 土	0.024	1.205	0.966	1.852	0.023	0.815

系数比 Langmuir 方程的拟合相关系数更大,因此 Freundlich 方程拟合效果更好。这说明,在土壤吸附 Cu^{2+} 过程中有多层吸附现象的发生。而 K_f 和 n 可以表征吸附能力和吸附强度,土壤对重金属离子吸附作用力越大则 K_f 大^[5]。拟合结果中,由参数 K_f 、 n 和 Q_m 的数值比较可得到吸附能力、最大吸附量的大小排序为:加入 K_2FeO_4 的 B 土 > 加入 K_2FeO_4 的 A 土 > B 土 > A 土,吸附强度的大小排序为:A 土 > B 土 > 加入 K_2FeO_4 的 A 土 > 加入 K_2FeO_4 的 B 土,说明 2 种土壤的吸附作用力越大,最大吸附量也越大,吸附强度越小。B 土对 Cu^{2+} 的吸附能力明显要高于 A 土,且加入 K_2FeO_4 后的两种土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力比对应原土都有所增强。

Cu^{2+} 浓度逐渐增大,溶液中的离子强度增强, Cu^{2+} 扩散到土壤表面的速率增大,吸附作用力增大^[14]。当土壤表面吸附位点随着 Cu^{2+} 浓度的增大被占满时, Cu^{2+} 扩散到土壤内部孔隙中,此时吸附量受土壤孔隙率影响,故不再增加。

2.4 温度对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

不同温度下土壤对 Cu^{2+} 的吸附量变化见图 4。由图 4 可知,随着温度的升高,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增大,在 35 °C 以下,增量稍大,超过 35 °C 增量很小,所以 35 °C 是最佳吸附温度。

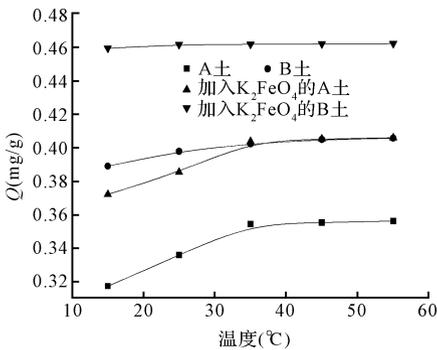


图 4 温度对 Cu^{2+} 吸附的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption quantity of Cu^{2+}

土壤吸附 Cu^{2+} 过程的热力学参数计算公式如下:

$$K = Q_e / C_e \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$\ln(K_1/K_2) = \Delta H/R(1/T_1 - 1/T_2) \quad (5)$$

式中: K 为平衡常数; ΔG 为吉布斯函数变 (kJ/mol); ΔH 为焓变 (kJ/mol); ΔS 为熵变 (kJ/(mol · K))。

根据以上公式求出不同温度下的吸附热力学参数见表 4。由表 4 可知,不同温度下,土壤的吉布斯函数变 ΔG 均小于零为负值,说明土壤对 Cu^{2+} 的吸附过程是自发行,且随着温度的升高, ΔG 绝对值增大,表明吸附过程自发进行程度加快。焓变 ΔH 均大于零且小于 40 kJ/mol,说明土壤对 Cu^{2+} 的吸附过程是吸热过程,而且该吸附属于物理吸附。熵变 ΔS 均大于零,说明土壤吸附 Cu^{2+} 的过程中,水土混合液体系的有序性减弱,混乱度增加。

表 4 不同温度下吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamics parameters at different temperatures

土壤	温度 (K)	K	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/(mol · K))
A 土	288	4.350	-3.520		
	298	5.125	-4.048	11.688	0.053
	308	6.096	-4.628	13.248	0.058
	318	6.149	-4.801	0.698	0.017
	328	6.202	-4.976	0.746	0.017
B 土	288	8.773	-5.200		
	298	9.748	-5.641	7.516	0.044
	308	10.301	-5.972	4.213	0.033
	318	10.648	-6.253	2.694	0.028
	328	10.760	-6.479	0.914	0.022
加入 K_2FeO_4 的 A 土	288	7.28	-4.754		
	298	8.411	-5.276	10.294	0.052
	308	10.497	-6.020	16.902	0.074
	318	10.699	-6.266	15.507	0.025
加入 K_2FeO_4 的 B 土	328	10.802	-6.489	0.833	0.022
	288	28.186	-7.994		
	298	29.943	-8.421	4.314	0.043
	308	30.098	-8.717	0.395	0.030
加入 K_2FeO_4 的 B 土	318	30.255	-9.014	0.424	0.030
	328	30.414	-9.312	0.453	0.030

随着温度的升高, Cu^{2+} 扩散速度加快,加速了土壤表面吸附的 Cu^{2+} 向土壤内部孔隙迁移,从而释放出土壤表面的吸附位继续吸附 Cu^{2+} ,因此,吸附量逐渐升高;温度继续升高,土壤表面的吸附位和内部孔隙逐渐被占满,吸附曲线增势减缓^[16]。加入高铁酸钾,其超强絮凝能力大大提高了土壤对 Cu^{2+} 的吸附量,但随着温度升高,适当升温时能加速高铁酸钾的水解絮凝作用;温度继续升高,高

铁酸钾越不稳定,会导致水解副产物产生,影响土壤对 Cu^{2+} 的吸附效果,因而吸附量增势在高温区不明显。

2.5 时间对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

不同时间对 Cu^{2+} 吸附效果的影响见图5吸附动力学曲线。由图5(a)可见,在初始时,随着时间的增加,吸附量增加迅速;接着随着时间增加吸附量增速减慢,逐渐趋于平缓。吸附在24 h时基本达到平衡,此时吸附量分别为:A土 $Q_e(\text{exp}) = 0.36 \text{ mg/g}$, B土 $Q_e(\text{exp}) = 0.41 \text{ mg/g}$, 加入 K_2FeO_4 的 A土 $Q_e(\text{exp}) = 0.41 \text{ mg/g}$, 加入 K_2FeO_4 的 B土 $Q_e(\text{exp}) = 0.46 \text{ mg/g}$ 。分别用 Lagergren 准一级动力学方程、Ho 准二级动力学方程对土壤吸附曲线进行线性拟合, $\ln(Q_e - Q_t) \sim t$ 曲线和 $t/Q_t \sim t$ 曲线见图5(b)(c), 拟合结果见表5。

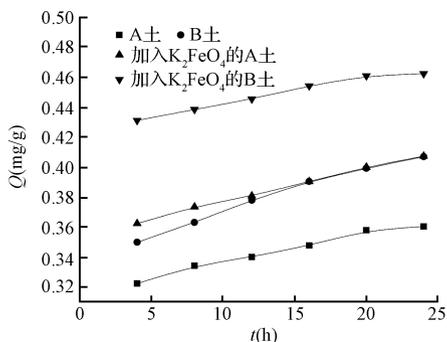
其中准一级动力学方程和准二级动力学方程分别为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (6)$$

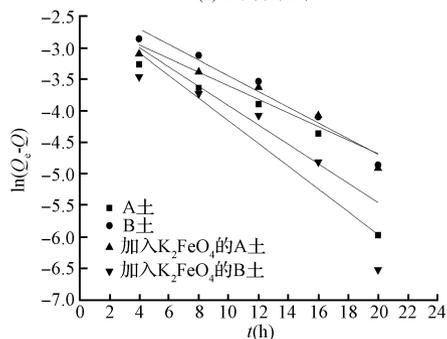
$$t/Q_t = K_2 t + 1/K_3 \quad (7)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g); t 为时间 (h); $K_2 = 1/Q_e$; $K_3 = K_4 Q_e^2$ 。

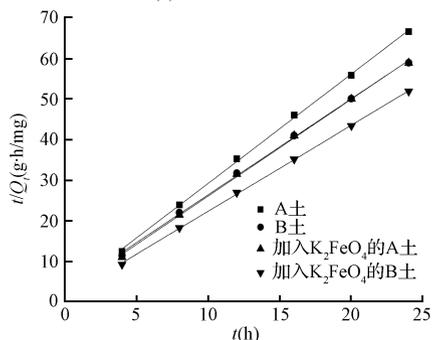
由表5可知, Ho 准二级动力学方程拟合得到的相关系数很高, 拟合值 $Q_e(\text{cal})$ 与实验值 $Q_e(\text{exp})$ 几乎相等; 而 Lagergren 准一级动力学方程拟合得到的相关系数较低, 拟合值 $Q_e(\text{cal})$ 与实验值 $Q_e(\text{exp})$ 相差很大。由此说明, 准二级动力学模型更适合于土壤对 Cu^{2+} 的吸附过程, 而且土壤对 Cu^{2+} 的吸附存在明显的化学吸附过程。



(a) 吸附动力学



(b) 准一级动力学拟合



(c) 准二级动力学拟合

图5 吸附动力学曲线

Fig. 5 Plot of adsorption kinetic

表5 不同土壤对铜吸附动力学拟合参数

Table 5 Parameters for fit equations of adsorption kinetics for copper in different soils

土壤	准一级			准二级		
	$Q_e(\text{mg/g})$	K_1	R^2	$Q_e(\text{mg/g})$	K_4	R^2
A 土	0.08	0.11	0.906 9	0.37	3.20	0.999 3
B 土	0.09	0.18	0.813 6	0.42	3.01	0.999 7
加入 K_2FeO_4 的 A 土	0.09	0.15	0.796 7	0.42	2.62	0.999 0
加入 K_2FeO_4 的 B 土	0.11	0.12	0.950 8	0.47	3.93	0.999 7

3 结论

(1) B 土对 Cu^{2+} 吸附量高于 A 土, 其中有机质含量的不同是 Cu^{2+} 吸附量不同的主要因素, 有机质含量越高, 土壤对 Cu^{2+} 吸附量越大。

(2) 加入高铁酸钾, 能显著提高土壤 A 和 B 对 Cu^{2+} 的吸附量。溶液 pH 值对 Cu^{2+} 吸附影响较大,

吸附时间和温度对 Cu^{2+} 吸附影响不太大, 在最佳条件, 即 A 土和 B 土加入高铁酸钾的 Fe/Cu 质量比分别为 20:1 和 5:1, pH 为 8~10, 温度为 35 °C 时, A 土、B 土、加入 K_2FeO_4 的 A 土、加入 K_2FeO_4 的 B 土的最大吸附量分别为 0.36、0.41、0.41 和 0.46 mg/g 。

(3) 土壤 A 和 B 对 Cu^{2+} 的吸附等温线拟合满足 Freundlich 方程, 表明土壤 A 和 B 对 Cu^{2+} 的吸附

是一个多层吸附过程,其中吸附能力和最大吸附量大小为:加入 K_2FeO_4 的 B 土 > 加入 K_2FeO_4 的 A 土 > B 土 > A 土。

(4) 土壤 A 和 B 对 Cu^{2+} 吸附过程的吉布斯函数变 $\Delta G < 0$, 焓变 $0 < \Delta H < 40 \text{ kJ/mol}$, 说明 Cu^{2+} 吸附是自发的物理吸热过程。

(5) 土壤 A 和 B 对 Cu^{2+} 的吸附过程满足准二级动力学模型,说明 Cu^{2+} 吸附存在化学吸附过程。结合吸附等温线、热力学和动力学,表明土壤 A 和 B 对 Cu^{2+} 吸附以多层吸附为主,同时存在物理和化学吸附过程。

参 考 文 献

- [1] Debelius B., Forja J. M., Delvalls á., et al. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2009**, 72(5): 1503-1513
- [2] Zhou L. X., Wong J. W. C. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *Journal of Environment Quality*, **2001**, 30(3): 878-883
- [3] 刘勇,岳玲玲,李晋昌. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价. *环境科学学报*, **2011**, 31(6): 1285-1293
Liu Yong, Yue Lingling, Li Jinchang. Evaluation of heavy metal contamination and its potential ecological risk to the soil in Taiyuan, China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2011**, 31(6): 1285-1293 (in Chinese)
- [4] 杨国义,闫雨龙,何秋生,等. 汾河沉积物中重金属污染及生态风险评价. *太原科技大学学报*, **2010**, 31(4): 339-344
Yang Guoyi, Yan Yulong, He Qiusheng, et al. Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in sediment of Fenhe River. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, **2010**, 31(4): 339-344 (in Chinese)
- [5] 唐行灿,陈金林,李文庆. 生物炭对 Cu^{2+} 的吸附特性及其影响因素. *安徽农业科学*, **2014**, 42(5): 1467-1470
Tang Xingcan, Chen Jinlin, Li Wenqing. Cu^{2+} adsorption characteristic of biochar and its influential factor. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, **2014**, 42(5): 1467-1470 (in Chinese)
- [6] 谭庆欢. 配制 COD 试剂替代美国哈希 COD 试剂. *现代物业*, **2012**, 11(5): 153-155
Tan Qinghuan. Preparation of COD agent instead HACH-COD reagent. *Modern Property Management*, **2012**, 11(5): 153-155 (in Chinese)
- [7] 武玫玲,陈家坊. 土壤对铜离子专性吸附特性的初步研究. *环境化学*, **1983**, 2(1): 62-67
Wu Meiling, Chen Jiafang. Properties of soil specific adsorption of copper ion. *Environmental Chemistry*, **1983**, 2(1): 62-67 (in Chinese)
- [8] 崔建国,刘幼琼,李娜. 高铁酸钾同时降解微污染水中苯酚和 Cr(VI) 的研究. *中国环境科学*, **2011**, 31(9): 1461-1465
Cui Jianguo, Liu Youqiong, Li Na. Simultaneous degradation of phenol and Cr(VI) in the micro-polluted water by potassium ferrate. *China Environmental Science*, **2011**, 31(9): 1461-1465 (in Chinese)
- [9] 熊建军,董长勋. pH 值对水稻土 Cu^{2+} 静电吸附与专性吸附的影响. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, **2008**, 24(3): 309-312
Xiong Jianjun, Dong Changxun. Effect of pH value on electrostatic and specific adsorptions of Cu^{2+} by paddy soils. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, **2008**, 24(3): 309-312 (in Chinese)
- [10] 马维超,马军,刘芳. 高铁酸钾预氧化强化混凝工艺对污水深度处理效果的影响. *水处理技术*, **2009**, 35(10): 66-69
Ma Weichao, Ma Jun, Liu Fang. Effect of ferrate preoxidation on coagulation of secondary effluent from WWTP. *Technology of Water Treatment*, **2009**, 35(10): 66-69 (in Chinese)
- [11] Sun Weiling, Xia Jing, Li Si, et al. Effect of natural organic matter (NOM) on Cu(II) adsorption by multi-walled carbon nanotubes: Relationship with NOM properties. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 200-202: 627-636
- [12] Kirkham M. B. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, **2006**, 137(1-2): 19-32
- [13] Anisimov V. S., Kochetkov I. V., Kruglov S. V., et al. Effect of organic matter on the parameters of the selective sorption of cobalt and zinc by soils and their clay fractions. *Eurasian Soil Science*, **2011**, 44(6): 618-627
- [14] 郑跃国,谢继铃,李燕峰,等. 脱硫渣吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学. *硅酸盐学报*, **2013**, 41(3): 396-401
Zheng Yueguo, Xie Jiling, Li Yanfeng, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of desulfurization slag adsorbent for copper(II). *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2013**, 41(3): 396-401 (in Chinese)
- [15] Zhang Xinghong, Lei Hengyi, Chen Kai, et al. Effect of potassium ferrate (K_2FeO_4) on sludge dewaterability under different pH conditions. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 210: 467-474
- [16] Eloussaief M., Jarraya I., Benzina M., et al. Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. *Applied Clay Science*, **2009**, 46(4): 409-413