

黏土矿物中重金属离子的吸附规律及竞争吸附

张金池¹ 姜 姜¹ 朱丽珺² 陈树沛¹ 李海东¹

(1. 南京林业大学森林资源与环境学院, 江苏南京 210037 2. 南京林业大学信息科学与技术学院, 江苏南京 210037)

摘要 :采用等温吸附法,研究了重金属铜、铅、镉、镍在膨润土中的吸附特征,发现膨润土对铜、铅的吸附明显强于镉、镍,吸附强度大小顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ 。Langmuir 和 Freundlich 方程对这 4 种金属离子等温吸附的拟合均呈极显著关系。 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 分别与 Cu^{2+} 的双组分竞争吸附表明,黏土矿物对 4 种离子具有“选择性吸附”。在 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的存在条件下,黏土矿物对 Cu^{2+} 的吸附产生不同程度的下降,100mg/L Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的影响不大,但可完全抑制 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附。建立了 IAS 和 LCA 模型来预测 Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 的双组分竞争吸附,并对 LCA 模型进行修正,提出了更符合实际情况的竞争吸附模型。文章最后用 LCA 修正模型对 Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 的双组分竞争吸附进行了模拟。

关键词 :重金属,黏土矿物,等温吸附,竞争吸附

文章编号 :1000-0933 (2007) 09-3811-09 中图分类号 :S153 ,X131.3 文献标识码 :A

Adsorption and competitive adsorption of heavy metal ion by clay mineral

ZHANG Jin-Chi¹ ,JIANG Jiang¹ ,ZHU Li-Jun² ,CHEN Shu-Pei¹ ,LI Hai-Dong¹

1 College of Forest Resources and Environment ,Nanjing 210037 ,China

2 College of Information Science and Technology ,Nanjing Forestry University ,Nanjing 210037 ,China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (9) 3811 ~ 3819.

Abstract :A batch experiment was conducted to study the adsorption of copper ,lead ,cadmium and nickel by bentonite in single component and binary systems. The results showed that adsorption capacity of copper and lead are higher than that for cadmium and nickel. The order of adsorption capacity was as follows : $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$. The single ion equilibrium data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption isotherms in binary-component systems showed that there were competition between copper and lead ,copper and cadmium ,copper and nickel. Adsorption of copper was depressed by the presence of lead in the adsorption solution ,but adsorption of lead was depressed little by the presence of copper. Adsorption of copper was also depressed by the presence of nickel and cadmium ,however adsorption of nickel and cadmium were completely depressed by the presence of 100 mg/L Cu^{2+} . Equilibrium data for the binary adsorption of copper and lead were analyzed by using Ideal-Adsorption-Solution (IAS) and Langmuir-Competitive-Adsorption models ,but these equations weren't fitted to data for the mixed solutions. The Modified LCA model fits the binary adsorption equilibrium data satisfactorily and adequately. Finally ,binary-component competitive adsorption of copper and lead was simulated by Modified LCA model in computer.

基金项目 :江苏省重点自然科学基金资助项目 (BK2001208) ;南京市科技发展资助项目 (20012117)

收稿日期 :2006-07-20 ;修订日期 :2007-03-28

作者简介 :张金池 (1962 ~) ,男,山东安丘人,教授,主要从事林业生态工程研究。E-mail :nfujczhang@sina.com

致谢 :X 衍射物相图由南京林业大学信息科学与技术学院物理基础实验中心余观夏副教授测定,特此致谢

Foundation item :The project was financially supported by Key Project of Jiangsu Natural Science Foundation (No. BK2001208) ;Development Project of Science and Technology of Nanjing (No. 20012117)

Received date 2006-07-20 ;**Accepted date** 2007-03-28

Biography ZHANG Jin-Chi ,Ph. D ,Professor ,mainly engaged in forestry ecological engenering. E-mail :nfujczhang@sina.com

Key Words : heavy metal ; clay mineral ; isothermal adsorption ; competitive adsorption

环境中重金属对人类健康构成的潜在威胁已越来越多地引起了广泛关注^[1~4]。重金属元素在土壤和水体中的毒性与它们的形态有直接的关系,在一定条件下可以发生形态上的相互转化,一旦毒性强的形态在环境介质中积累到一定程度将遏制环境自身的修复能力。重金属与土壤之间的相互作用是重金属地球化学循环的主要环节,而黏土矿物是土壤生态系统的重要组成部分,重金属离子在土壤和水体中的迁移转化主要表现为金属离子在黏土矿物-水界面的吸附-解吸作用和沉淀-溶解作用。

不同种类重金属离子在黏土矿物表面的吸附-解吸行为各不相同。以往的研究大都在单一离子体系中进行^[5~7],对多组分离子的竞争吸附也有少量报道^[8~10],但还处于定性或半定量阶段。本文选择 Cu、Pb、Cd、Ni 四种重金属,研究它们在膨润土中的吸附行为以及 Pb、Cd、Ni 分别与 Cu 的竞争吸附模型。目前,IAS (Ideal Adsorption Solution)模型和 LCA (Langmuir Competitive Adsorption)模型在有机污染物竞争吸附方面得到应用^[11~13],在重金属吸附方面,M. Sciban^[14]用 LCA 模型研究了 Cu-Zn、Cu-Cd 在木屑上的竞争吸附,V. C. Srivastava^[15]也对 Cd-Ni 的竞争吸附模型做了研究。

本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对重金属 Cu、Pb、Cd、Ni 在膨润土中的吸附特征进行了系统研究,在此基础上建立 IAS 和 LCA 模型来预测 Pb、Cd、Ni 分别与 Cu 的双组分竞争吸附,并对 LCA 模型进行修正,提出了更符合实际情况的竞争吸附模型。

1 材料和方法

1.1 研究材料

本研究采用的膨润土为化学纯 CP 符合 Q/GHSD226-2001 标准,并用 X 衍射分析进行了鉴定,详见图 1。基本性状见表 1,膨胀容测定采用行业标准 (JC/T 593-1995),pH 值用 PHS-2C pH/mV 计测定 (20℃),土水比为 1:2.5;阳离子交换量 (CEC)用乙酸铵交换法,黏粒含量根据司笃克斯 (Stokes)定律采用比重计法测定。

1.2 研究方法

1.2.1 单一组分等温吸附

称取 0.1g 膨润土,置于 50ml 离心管中,加入适量蒸馏水和 0.1mol/L KCl 溶液,再依次加入 CuCl₂ 溶液、PbCl₂ 溶液、CdCl₂ 溶液。配制成 Cu²⁺ 系列溶液,浓度依次为 10,20,40,60,80,100,150,200,250,300 mg/L; Pb²⁺ 系列溶液,浓度依次为 50,100,150,200,250,300,350,400,450,500 mg/L; Cd²⁺ 系列溶液,浓度依次为 5,10,15,20,30,40,50,60,70,80 mg/L,并做平行样。各离心管中溶液最后体积为 30ml, KCl 的浓度为 0.01 mol/L。试样在恒温 (25 ± 1)℃ 条件下振荡 24h,然后在离心机上离心 (4000 r/min) 分离 30 min。滤液经滤膜过滤后用 Agilent3510 原子吸收分光光度计测定 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的平衡浓度。

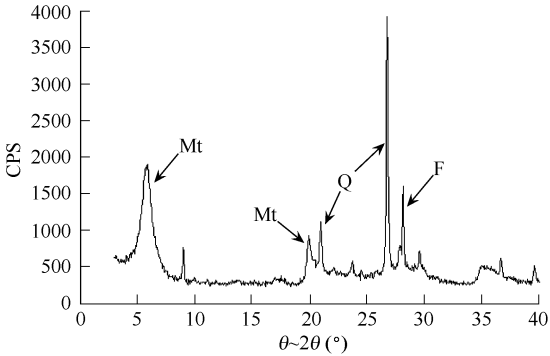


图 1 膨润土 X 衍射物相图

Fig. 1 XRD patterns of bentonite

Mt-蒙脱石, Q-石英, F-长石 Mt-Montmorillonite, Q-Quartz, F-Feldspar

表 1 供试黏土矿物基本性状

Table 1 Characteristics of bentonite used in the sorption experiments

膨胀容 Expansion capacity (ml/g)	PH	CEC (cmol/kg)	黏粒含量 (%) Percentage of clay	层间距 (Å) Spacing of layers
21.2	9.77	57.6	99.95%	15.1075

1.2.2 双组分竞争吸附

分别称取膨润土 0.1g 若干份于 50ml 塑料离心管中,加入适量蒸馏水、0.1 mol/L KCl 溶液和 CuCl₂ 溶液,

再分别加入 PbCl₂ 溶液、NiCl₂ 溶液和 CdCl₂ 溶液 ,配制成 Cu²⁺ 浓度为 100mg/L ,Pb²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 浓度分别为 10 20 40 60 80 100 150 200 mg/L 的 3 个系列溶液和 Pb²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 浓度为 100mg/L ,Cu²⁺ 浓度浓度分别为 10 20 40 60 80 100 150 200 mg/L 的 3 个系列溶液 ,离心管中溶液的最后体积控制在 30ml ,KCl 的浓度为 0.01 mol/L。试样在恒温 (25 ± 1)℃ 条件下振荡 24h ,然后在离心机上离心 (4000r/min)分离 30min。滤液经滤膜过滤后用 Agilent 3510 原子吸收分光光度计测定吸附平衡液中 Cu²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 的浓度。

1.3 计算方法

1.3.1 平衡吸附量的计算

吸附达到平衡时吸附量的计算方法为

$$q = \frac{(C_0 - C_s) \times V_0}{M}$$

(1)

式中 C_0 、 C_s 分别为初始加入的重金属离子的浓度 (mg/L)和平衡时上清液的相应离子浓度 (mg/L) , V_0 为初始配制的溶液的体积 (ml) q 为平衡时被膨润土吸附的重金属离子的量 (mg/g) , M 为加入的膨润土的 量 (g)。

1.3.2 吸附等温式的确定

目前国内外在研究对重金属的吸附过程中 ,常用 Langmuir 和 Freundlich 方程来进行拟合 [16 17] ,其直线形 式为 :

Langmuir 方程

$$\frac{1}{q} = \frac{q}{q_{\max}} + \frac{q}{q_{\max} \times k} \times \frac{1}{c}$$

(2)

Freundlich 方程

$$\ln q = \frac{1}{n} \times \ln c + \ln b$$

(3)

式中 q 为单位膨润土对金属离子的吸附量 c 为吸附平衡后金属离子的浓度 $q_{\max}$ 为最大吸附量 ,Langmuir 方 程中的 k 值是与吸附表面强度有关的常数 ,可定义其为吸附亲和力常数 ,Freundlich 方程中的 n 值也可以作为 黏土矿物对重金属吸附力强度的指标 [18] 。

1.3.3 竞争吸附模型的确定

为揭示重金属离子在膨润土上的竞争吸附平衡规律 ,分别用 IAS 及 LCA 模型预测平衡数据 ,与实验值比 较 ,考察这 2 个竞争吸附模型对本研究系统的适应性。

IAS 模型是 Radke 和 Prausnitz 在 Myers 等人推导出的 IAS 理论的基础上扩展到多组分吸附 [19 20] 。IAS 模 型的基本方程如下 :

$$q_T = \sum_{i=1}^N q_i \quad (i = 1 \ 2 \ \dots \ N)$$

(4)

$$Z_i = q_i/q_T \quad (5)$$

$$C_i = Z_i \cdot C_i^0 \quad (6)$$

$$1/q_T = \sum_{i=1}^N Z_i/q_i^0 \quad (7)$$

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \frac{\pi_j A}{RT} = \dots = \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 = \int_0^{C_j^0} \frac{q_j^0}{C_j^0} dC_j^0 \dots \quad (i = 2 \ 3 \ \dots \ N)$$

(8)

式中 q_T 为总吸附量 q_i 为混合溶液中 i 组分的吸附量 Z_i 为 i 组分吸附量占总吸附量的比值 ,即 i 组分在黏土 矿物表面的摩尔分数 C_i 为混合溶液中 i 组分的平衡浓度 C_i^0 为单组分溶液中 i 组分的平衡浓度 q_i^0 为单组分 溶液中 i 组分的平衡吸附量 A 为比表面积 R 为通用气体常数 T 为绝对温度。

Langmuir 方程是描述一种组分发生单分子层吸附的情况 ,当溶液中有多种组分同时存在 ,将发生竞争吸 附 ,通过对 Langmuir 方程进行一定改进可以得到竞争吸附的 Langmuir 模型 (LCA) [21] 。其表达式如下 :

$$q_i = \frac{q_{im}K_iC_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_jc_j}$$

(9)

式中 q_{im} 和 K_i 可以从相应的单一组分吸附的 Langmuir 模型中得出。

2 结果与分析

2.1 单一组分等温吸附

由图 2A 可见,黏土矿物对 4 种金属离子的吸附总体上是在低浓度时吸附强烈增加,高浓度时吸附渐趋平缓的一个过程,并随着离子浓度的增加而增加,但 4 种金属离子之间也存在着明显的差异。在平衡液金属离子浓度较低时,曲线急剧上升, Pb^{2+} 增加最快, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 次之, Cd^{2+} 上升最慢,说明黏土矿物 Pb^{2+} 的吸附最强,对 Cd^{2+} 吸附最弱。随着平衡液离子浓度的增大,曲线平缓延伸,最后达到稳定平衡。当黏土矿物对 4 种金属离子吸附基本达到稳定平衡时,黏土矿物对 Pb^{2+} 的吸附远远大于对 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附,对 Cu^{2+} 的吸附居中。吸附强度顺序与文献报道的其它材料吸附总体趋势一致 [3,10,15]。

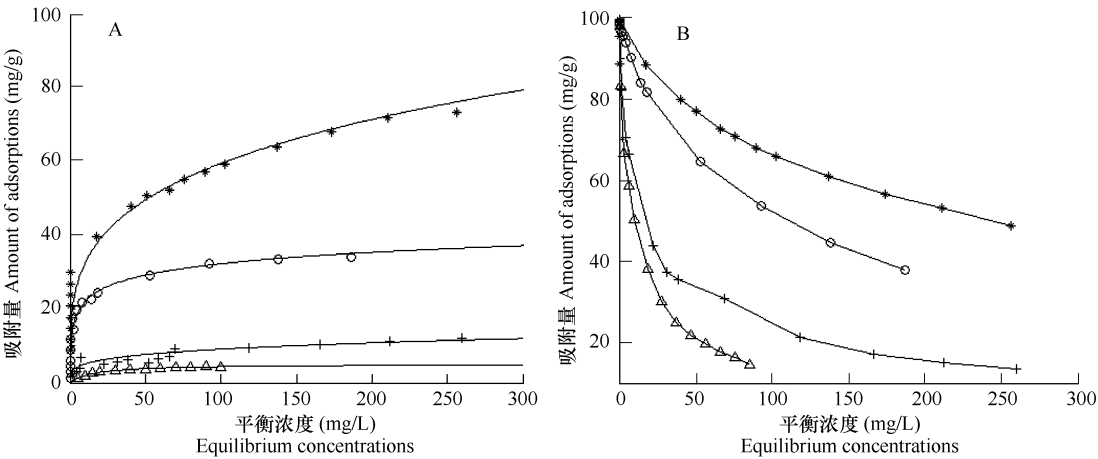


图2 黏土矿物对 Pb^{2+} (*), Cu^{2+} (O), Ni^{2+} (+), Cd^{2+} (Δ) 的吸附量 (A) 和吸附率 (B) 比较

Fig. 2 Adsorption (A) and percentage (B) of adsorption of Pb^{2+} (*), Cu^{2+} (O), Ni^{2+} (+) and Cd^{2+} (Δ) by Clay mineral

不同平衡浓度下黏土矿物对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附率见图 2B。由图 2B 可见,随着平衡液金属离子浓度的增大,黏土矿物对 4 种离子的吸附率都呈降低趋势,其中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 缓慢下降; Ni^{2+} 开始下降较快,当平衡浓度达到 50 mg/L 以后下降速度趋于平缓; Cd^{2+} 降低最快,当平衡浓度达到 30 mg/L 时, Cd^{2+} 的吸附率已降至 30%,而此时 Pb^{2+} 的吸附率仍有 82%。

用 Langmuir 和 Freundlich 方程对 4 种金属离子的等温吸附曲线进行拟合,拟合参数见表 2。从中可以看出,黏土矿物对 Pb^{2+} 的饱和吸附量远大于其它离子, Cu^{2+} 次之饱和和吸附量达 34.1 mg/g, Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 饱和和吸附量较低,分别为 14.3 mg/g 和 4.3 mg/g。

2.2 双组分竞争吸附

黏土矿物对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附均属于专性吸附,当金属离子浓度较低时,两者之间影响不大,表现出较强的吸附性能。随着重金属离子浓度的增大,黏土矿物表面的吸附点位逐渐被占满,从而表现出强烈的竞争作用。由图 3a 可以看出由于 Pb^{2+} 的存在,使黏土矿物对 Cu^{2+} 的吸附明显下降,尤其发生在高浓度中,但 Cu^{2+} 的存在对 Pb^{2+} 的竞争吸附作用不大(图 3b)。这说明当 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 共存时,黏土矿物优先吸附 Pb^{2+} ,从而表现出一种“选择性吸附”。

表 2 等温吸附模型参数估计

Table 2 Isotherm parameters for selected heavy metals						
离子 Ion	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}	k	R^2	b	n	R^2
Cu^{2+}	34.1	0.168	0.943	11.54	4.454	0.922
Pb^{2+}	80.7	0.259	0.902	17.71	3.803	0.927
Cd^{2+}	4.3	0.025	0.957	1.66	4.435	0.969
Ni^{2+}	14.3	0.040	0.899	2.89	4.153	0.916

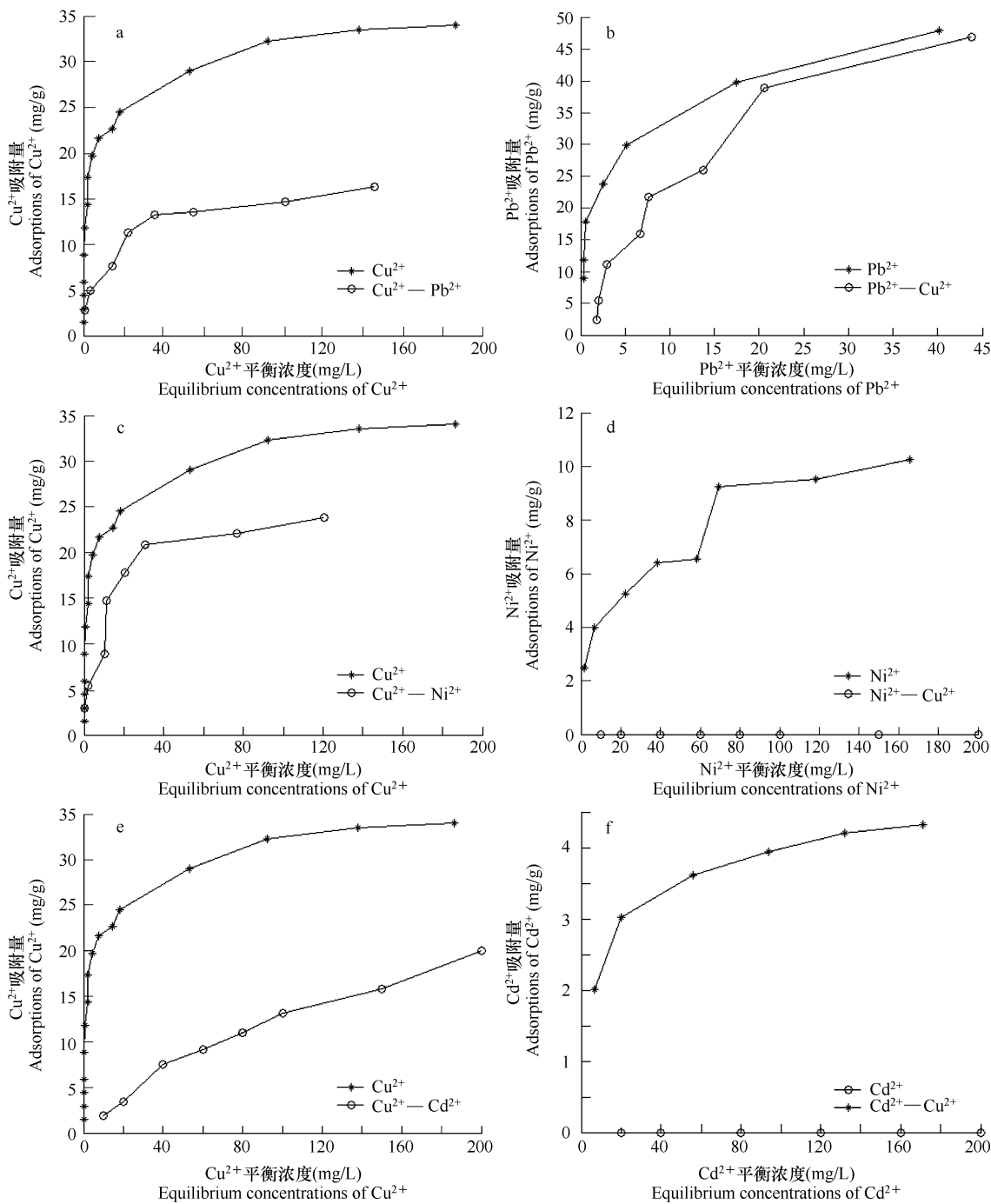


图3 双组分竞争吸附

Fig. 3 Binary component competitive sorption

(a) Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的影响 ; (b) Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的影响 ; (c) Ni^{2+} 对 Cu^{2+} 的影响 ; (d) Cu^{2+} 对 Ni^{2+} 的影响 ; (e) Cd^{2+} 对 Cu^{2+} 的影响 ; (f) Cu^{2+} 对 Cd^{2+} 的影响 (a) adsorption of Cu^{2+} affects by Pb^{2+} ; (b) adsorption of Pb^{2+} affects by Cu^{2+} ; (c) adsorption of Cu^{2+} affects by Ni^{2+} ; (d) adsorption of Ni^{2+} affects by Cu^{2+} ; (e) adsorption of Cu^{2+} affects by Cd^{2+} ; (f) adsorption of Cd^{2+} affects by Cu^{2+}

Ni^{2+} 的存在对黏土矿物吸附 Cu^{2+} 的影响不大 (图 3c), 而 Cu^{2+} 的存在对 Ni^{2+} 的竞争吸附作用却非常大 (图 3d)。在本试验中加入 100mg/L Cu^{2+} 的后, 黏土矿物几乎不再对 Ni^{2+} 进行吸附。 Cd^{2+} 与 Cu^{2+} 的竞争作用比较特殊。由于 Cd^{2+} 的存在, 黏土矿物对 Cu^{2+} 的吸附明显下降 (图 3e), 而且其吸附等温线也发生了变化, 呈线性增长。 Cu^{2+} 对 Cd^{2+} 的竞争吸附作用与 Ni^{2+} 相似 (图 3f), 加入 100mg/L Cu^{2+} 的后, 黏土矿物几乎不再

对 Cd^{2+} 进行吸附。从而使得黏土矿物的整体吸附性能下降。这是因为 Cd^{2+} 的一级水解常数 ($\text{pK} = 10.1$) 比 Cu^{2+} ($\text{pK} = 8.0$) 的高, 同一 pH 值 CdOH^+ 的比例比 CuOH^+ 的比例低得多, 而羟基金属离子更易被吸附^[22]。

2.3 竞争吸附模型

2.3.1 模型建立与求解

本文对 Pb 和 Cu 的双组分竞争吸附建立 IAS 和 LCA 模型。IAS 模型预测多组分溶液的吸附平衡时, 需要可靠的单组分吸附数据, 在此选用 Freundlich 吸附等温式。将式 (1)、(3) 代入 IAS 基本方程, 经化简可得

$$C_{i0} - \frac{M}{V_0} q_i - \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N q_j} \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j q_j}{n_i k_i} \right)^{n_i} = 0$$

(10)

方程 (10) 对任何组分均成立, 同样对于 LCA 模型将式 (1) 和式 (9) 联立方程组。计算采用 Newton-Raphson 迭代法, 通过 Matlab6.1 编程可得各组分的吸附平衡浓度和吸附量。

图 4 分别给出了 LCA 和 IAS 模型对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 双组分竞争吸附的预测效果, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量随初始加入量的增加而增加。由于 Pb^{2+} 的存在使黏土矿物对 Cu^{2+} 的吸附明显下降, 尤其发生在高浓度中。但 Cu^{2+} 的存在对 Pb^{2+} 的吸附变化不明显。LCA 和 IAS 模型在低浓度时与实测数据相差不大, 但随着浓度的增加, 逐渐偏离实际曲线。对双组分中 Cu^{2+} 吸附量的预测明显高于实际情况, 这是因为 LCA 和 IAS 模型均根据稀溶液的假设推导的, 没有考虑吸附质之间的相互作用, 尤其在高浓度时, 这种作用不容忽视。

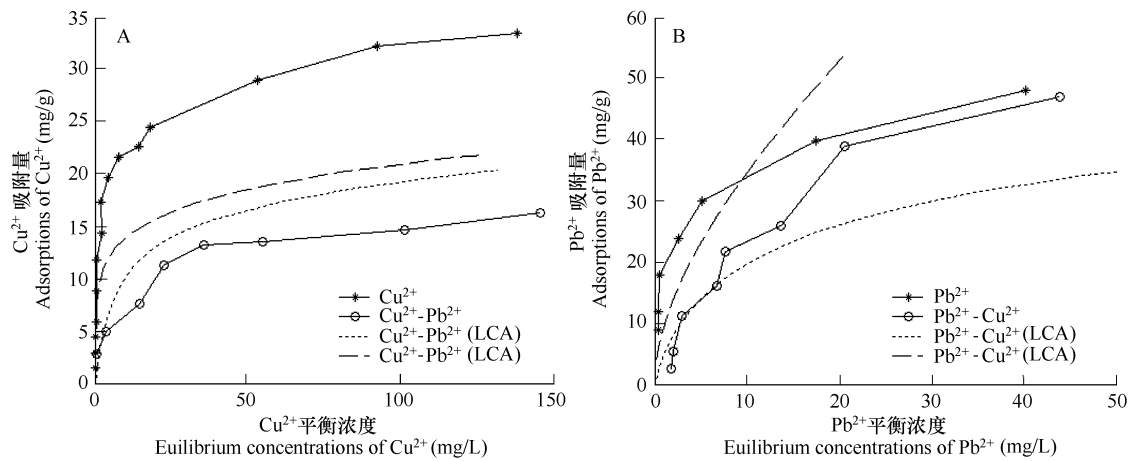


图 4 LCA 和 IAS 模型对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量的预测

Fig. 4 Comparison between the experimental and predicted (LCA and IAS) data for the adsorption of Cu^{2+} (A) and Pb^{2+} (B)

2.3.2 模型修正

由于 IAS 和 LCA 模型是假设理想状态推导出来的, 在实际应用中难免会存在一定的误差。本节在 LCA 模型的基础上, 引入一个修正系数 ρ_i , ρ 可以解释为“竞争因子”, ρ 越大竞争力越强; 当 $\rho = 1$ 时, 表明离子之间具有同等竞争力, 此时 LCA 模型成立。此参数可根据实验数据采用最小二乘法估计, 改正后的 LCA 模型为:

$$q_i = \frac{q_{im} K_i (c_i \rho_i)}{1 + \sum_{j=1}^n K_i (c_j \rho_j)}$$

(11)

用 LCA 修正模型对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的竞争吸附进行了拟合, 结果见图 5。由图 5 可知, LCA 修正模型对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的竞争吸附拟合效果较好。

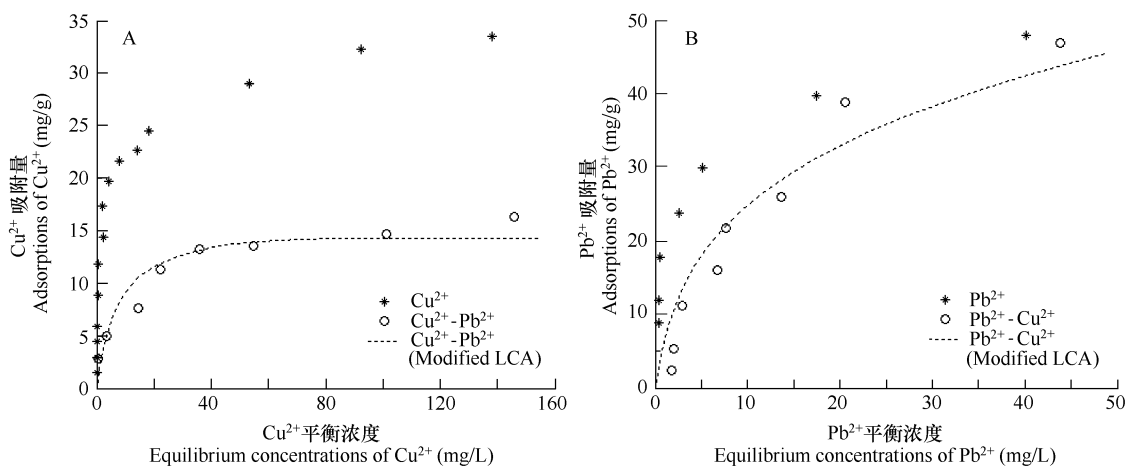


图 5 LCA 修正模型 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量的拟合

Fig. 5 Comparison between the experimental and predicted (Modified LCA model) data for the adsorption of Cu^{2+} (A) and Pb^{2+} (B)

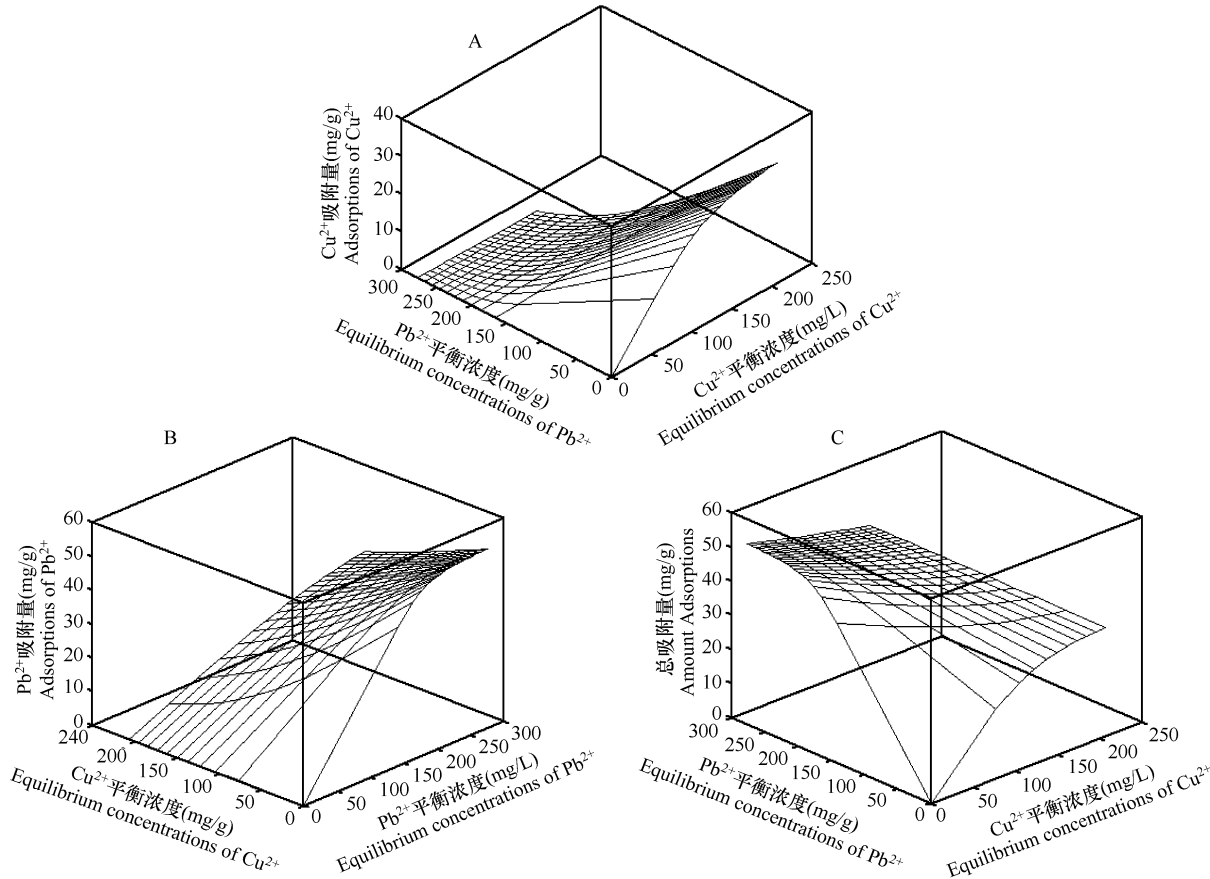


图 6 双组分竞争吸附中 Cu^{2+} (A)、 Pb^{2+} (B) 吸附量及总吸附量 (C)

Fig. 6 Adsorption of Cu^{2+} (A), Pb^{2+} (B) and amount adsorption in binary-component competitive sorption

2.3.3 计算机模拟

本文试验所观察到的竞争吸附只是固定其中一种离子的浓度为 100mg/L,为了能够预测 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 各种浓度之间的竞争吸附,笔者用所建立的 LCA 修正模型模拟双组分竞争吸附中各离子的吸附量。按照平衡液各组分浓度从低到高代入式 (11) 计算得不同浓度组合下的吸附量。通过 Matlab6.1 编程计算并绘制三维

吸附图 (图 6)。

图 6A 为在双组分中 Cu^{2+} 吸附量 ,可以看出当 Pb^{2+} 浓度较低时 ,黏土矿物对 Cu^{2+} 的吸附量随 Cu^{2+} 初始浓度的增加而增加 ,基本呈 “L”型增长 ;但当 Pb^{2+} 浓度较高时 ,黏土矿物就几乎不再对 Cu^{2+} 进行吸附。图 6B 为在双组分中 Pb^{2+} 吸附量 ,可以看出随着 Pb^{2+} 浓度的增加 ,黏土矿物 Pb^{2+} 的吸附急剧增加。 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的竞争作用 ,在 Pb^{2+} 浓度较低时有所表现 ,随着 Pb^{2+} 浓度的增加 , Cu^{2+} 的竞争作用慢慢消退。

图 6C 为双组分中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 总吸附量。随着双组分中离子浓度的增加 ,黏土矿物总体上的吸附是在增加 , Pb^{2+} 的浓度对总吸附量的贡献比 Cu^{2+} 大。但是当 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度都很高时 ,由于竞争作用反而使总吸附量有所下降。

3 结论

(1)随着金属离子浓度的增大 ,黏土矿物对金属离子的吸附量增大 ,吸附率降低 ,总体上是一个先强烈吸附再缓和的过程。黏土矿物对这 4 种金属离子的吸附强度大小顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。用 Langmuir 和 Freundlich 方程来拟合 4 种金属离子的等温吸附过程 ,均达极显著关系。黏土矿物对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别为 80.7、34.1、14.3、4.3mg/g。

(2)双组分竞争吸附表明 ,由于 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的存在使黏土矿物对 Cu^{2+} 的吸附产生不同程度的影响。100mg/L Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 影响较小 ,却能完全抑制黏土矿物对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附。

(3)IAS 和 LCA 模型对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的双组分竞争吸附拟合较差 ,引入一个修正系数 ρ_i ,对 LCA 模型进行改进 ,对实验结果拟合较好。

(4)用所建立的 LCA 修正模型模拟双组分竞争吸附的过程 ,对多组分的最优吸附组合作了铺垫。为实际生产中如何确定吸附剂的加入量提供参考。

References :

[1] Li Z H , Luan Z K , Wu G , *et al.* Using micro-ecosystem to assess the bioactivity of heavy metals in the mine tailings from Dexing Copper Mine , China. *Acta Ecologica Sinica* ,2002 ,22 (1) :73 — 79.

[2] Zhang J C , Zhu L J , Zeng F. A study on forest soil “Memory” effects in heavy metals. *Rural Eco-Environment* ,2004 20 (4) :32 — 36.

[3] Julita M P , Andrew H , Hanna P K. The interaction of heavy metals with urban soils :sorption behaviour of Cd ,Cu ,Cr ,Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. *Environment International* 2005 31 (4) :513 — 521.

[4] Zhu L J , Zhang J C , Jiang J , *et al.* Soil Cu^{2+} adsorption under different types of forests and its affecting factors. *Journal of Ecology and Rural Environment* ,2006 22 (1) :58 — 61.

[5] Hu Z Q , Yang X H , Gao A L. Adsorption of heavy metal cadmium with clay minerals. *Metal Mine* 2004 (6) :53 — 55.

[6] He H P , Guo J G , Xie X D. Adsorption mechanism of expansible layered clay minerals to copper ion. *Environmental Science* 2000 21 (4) :47 — 51.

[7] Kparmwang T. Zinc Adsorption and Desorption at Low Concentrations by Basaltic Soil on Jos Plateau , Nigeria. *Communications in Soil and Plant Analysis* 2003 34 (11) :1589 — 1609.

[8] Liu J F , Cao C H , Jiang Y C , *et al.* Preliminary study of competitive adsorption of heavy metal ion in soil I . competitive law and coefficient of competitive adsorption dynamics. *Soil Fertilizer* 2000 , (2) :30 — 34.

[9] Arias M , Novo C P , Lopez E , *et al.* Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma* 2006 ,133 (3) :151 — 159.

[10] Rodriguez M , Garcia A. Competitive retention of lead and cadmium on an agricultural soil. *Environmental Monitoring and Assessment* ,2003 89 : 165 — 177.

[11] Hua W , Sun Y M. A study on adsorption of two kind of organic compounds. *Sichuan Environmental* ,1998 17 (1) :13 — 18.

[12] Fang C Y , Jiang Z P. Research on competitive adsorption of phenol and a cationic dye onto activated carbon. *Chemical and Conservation of Environment* ,1996 ,16 (3) :131 — 136.

[13] Baciocchi R , Boni M R , Lavecchia R. Modeling of chlorophenols competitive adsorption on soils by means of the ideal adsorbed solution theory. *Journal of Hazardous Materials* 2005 ,118 (1) :239 — 246.

[14] Sciban M , Radetic B , Kevresan Z , *et al.* Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology* , 2007 98 (2) :402 — 409.

[15] Srivastava V C ,Mall I D ,Mishra I M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. Chemical Engineering Journal 2006 ,117 (1) 79 — 91.

[16] Wang H ,Zhou W ,Lin B. Effect of calcium carbonate on adsorption and desorption of cadmium in soils. Acta Ecologica Sinica ,2001 21 (6) 932 — 937.

[17] Covelo E F ,Andrade M L ,Vega F A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols :selectivity sequences and competitive sorption kinetics. Journal of Colloid and Interface Science 2004 280 (1) 1 — 8.

[18] Zhang Z Q ,Zhang Y P ,Quan L A. Soil cadmium retention isotherms and simulation research. Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalis ,2000 28 (5) :88 — 94.

[19] Muller G ,Radke C J ,Prausnitz J M. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon II . Multisolute systems. Journal of Colloid and Interface Science ,1982 ,103 (2) :484 — 492.

[20] Khan A R ,Albahri T A ,Alhaddad A. Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. Water Research ,1997 31 (8) 2102 — 2112.

[21] Xi Y J. The Absorption Model of Single-aperture and Multi-aperture Material. Journal of Qinghai University ,2001 ,19 (6) 30 — 35.

[22] He Z L. Soil-Chemical balances of pollution and beneficial elements. Beijing :China Environmental Science Press ,1998. 139 — 300.

参考文献：

[1] 黎泽华 ,栾兆坤 ,吴钢 ,等. 模拟池塘微生态系统研究尾矿砂中重金属吸附及其生物有效性. 生态学报 2002 22 (1) 73 ~ 79.

[2] 张金池 ,曾锋 ,朱丽珺. 森林土壤对几种重金属污染的“记忆”效应. 农村生态环境 2004 20 (4) 32 ~ 36.

[4] 朱丽珺 ,张金池 ,姜姜 等. 不同林分类型土壤对铜的吸附及其影响因素. 生态与农村环境学报 2006 22 (1) 58 ~ 61

[5] 胡振琪 ,杨秀红 ,高爱林. 黏土矿物对重金属镉的吸附研究. 金属矿山 2004 (6) 53 ~ 55.

[6] 何宏平 ,郭九皋 ,谢先德. 可膨胀性层状黏土矿物对铜离子吸附机理的模拟研究. 环境科学 2000 21 (4) :47 ~ 51.

[8] 刘继芳 ,曹翠华 ,蒋以超 ,等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 I . 浅谈竞争吸附动力学的竞争规律与竞争系数. 土壤肥料 2000 , (2) 30 ~ 34.

[11] 华伟 ,孙宇梅. 两种有机污染物的吸附研究. 四川环境 ,1998 ,17 (1) :13 ~ 18.

[12] 方春芽 ,蒋展鹏. 阳离子嫩黄染料与苯酚在活性炭上竞争吸附的研究. 化工环保 ,1996 ,16 (3) :131 ~ 136.

[16] 汪洪 ,周卫 ,林葆. 碳酸钙对土壤镉吸附及解吸的影响. 生态学报 2001 21 (6) 932 ~ 937.

[18] 张增强 ,张一平 ,全林安 ,等. 镉在土壤中吸附等温线及模拟研究. 西北农业大学学报 2000 28 (5) :88 ~ 94.

[21] 郝怡佳. 单孔、多孔材料的分子吸附模型. 青海大学学报 (自然科学版) ,2001 ,19 (6) 30 ~ 35.

[22] 何振立主编. 污染及有益元素的土壤化学平衡. 北京 :中国环境科学出版社 ,1998. 139 ~ 300.