**邮寄地址：**四川省成都市成华区二仙桥东三路1号；**收件人姓名：**彭琪贵；**联系电话：**15930130695

**作者简介：**彭琪贵（1995—），男，汉族，四川省资阳市人，硕士，成都理工大学，研究方向：地球化学

**针铁矿对水溶液中Cd2+、Pb2+的吸附特征**

**摘 要：**镉、铅污染日益严重，其水体污染问题尤为突出，通过控制水溶液的Cd2+、Pb2+初始浓度、pH、离子强度的不同，研究针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附特性，为净化水质提供科学依据。结果表示：针铁矿吸附Cd2+符合Langmuir吸附模型；针铁矿吸附Pb2+符合Langmuir和Freundlich吸附模型；随pH升高，针铁矿吸附Cd2+、Pb2+效果逐渐增加最后趋于平衡；随着NaNO3 浓度升高，针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附效果先下降后上升。整体可知，针铁矿对废水中Cd2+、Pb2+有着很好的吸附作用，可作为理想的除镉和铅吸附材料。

**关键词：**针铁矿、镉、铅、吸附

**Adsorption of Cd2+ and Pb2+ in aqueous solution by goethite**

**Abstract:** Cadmium and lead pollution are becoming increasingly serious, especially in water bodies,The adsorption characteristics of goethite on Cd2+ and Pb2+ were studied by controlling the initial concentration of Cd2+、Pb2+ , Ph and ionic strength of the solution.The results show that the adsorption of goethite on Cd2+ conforms to Langmuir adsorption model, the adsorption of goethite on Pb2+ conforms to Langmuir and Freundlich adsorption model, the adsorption of goethite on Cd2+ and Pb2+ tends to equilibrium with the increase of Ph, and the adsorption of goethite on Pb2+ conforms to Langmuir adsorption model, the adsorption effect of goethite on Cd2+ and Pb2+ decreased firstly and then increased. It can be concluded that goethite has good adsorption of Cd2+ and Pb2+ in water, and can be used as an ideal adsorption material for cadmium and lead removal.

**Key words:** Goethite,Cadmium,Lead,Adsorption

引言

土壤中镉、铅的释放是镉的重要来源，其他来源为人为污染，尤其是工业和农业污染。其中含镉、铅农肥的过度使用导致农业污染；含镉、铅废水、废气、废渣的排放导致工业污染。镉、铅在自然界及生物体中滞留的长时效性和易富集性等特征成为影响人类健康和生活环境的重大潜在风险源。近年来，有关Cd、Pb污染报道逐渐增多，沈阳市张士灌区、江西大余县灌区受Cd污染严重[1-2]；石家庄污灌区、天津污灌区、保定污灌区粮食受到Pb污染[3-5]；成都平原农耕区受Cd、Pb的污染[6-7]；赣南、河北、陕西的部分工矿污染区农田土壤和稻米受Cd污染严重[8-10]；成都平原主要蔬菜中受Cd、Pb的污染[11-12]；贵州冶炼区耕地土壤Cd和Pb污染严重[13]；广西矿区和冶炼区农田土壤受Pb污染[14]。镉和铅污染物点位超标率达到7.0%和1.5%[15]。镉和铅的污染已影响农业的可持续发展。同时，大量镉的摄入造成骨痛病、肾的损伤、心血功能障碍、甚至致癌；大量铅的摄入造成消化不良、高血压、痴呆、铅性脑栓等。因此有效地治理镉和铅的污染十分有必要。目前，镉和铅的污染治理有物理方法、化学方法、生物方法等[16-19]。

针铁矿是自然环境中最常见的氢氧化合物之一，是一种有效的吸附剂，吸附水体中各重金属污染物，净化水质。前人研究发现，针铁矿可去除水中砷酸盐、氟化物等[20-21]；针铁矿对重金属离子的吸附竞争[22]；白丹丹[23]研究了针铁矿对Hg的吸附。本文利用Cd2+、Pb2+浓度、pH、离子强度的不同，同时在废水中不可能存在单一的Cd2+、Pb2+，因此，本文增加Cd2+和Pb2+混合溶液进行进一步的说明。研究针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附特性，为针铁矿对Cd2+、Pb2+吸附行为的调控作用提供科学依据；同时研究其是否可作为除水体中镉和铅的吸附材料。

1 材料与方法

**1.1 实验材料**

针铁矿的制备: 参照文献[24]方法合成：配制1 mol/L的Fe(NO3)3溶液200 ml；配制5 mol/L的KOH溶液400 ml；将以上定容好的1 mol/L的Fe(NO3)3溶液200 ml全部倒入2 L聚乙烯塑料瓶中，紧接着迅速倒入360 mL刚配制好的5 mol/L的KOH溶液，同时充分搅拌，此刻肉眼可观察到大量的红棕色的二线水铁矿沉淀产生。立即用去离子超纯水稀释该混悬液至4 L体积，调节pH为12，70 ℃的恒温烘箱内陈化60 h。4000 r/min离心15min后的沉淀物用超纯水反复清洗至近中性，烘干，磨细，制成针铁矿样品。

**1.2 实验方法**

1.2.1 等温吸附实验

Cd2+、Pb2+的单一离子溶液与Cd2+和Pb2+混合溶液，各浓度相同。50 mL离心管中,加入不同浓度的Cd(NO)2、Pb(NO3)2溶液，使Cd2+、Pb2+浓度各为 10、20、40、80、120、160、180 mg/L；再调节离子强度为0.01 mol/L( 加入1 ml 0.4 mol/L 的NaNO3作为支持介质)，离心管中溶液总体积为40 mL，针铁矿为1.25 g/L。恒温振荡24 h(频率为200 r/min、温度为25 ℃)。用0.45 μm 水系滤膜过滤，测定溶液中Cd2+、Pb2+的浓度。

1.2.2 不同pH下针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附

50 mL离心管中，加入80 mg/L的Cd(NO)2、Pb(NO3)2溶液；再调节离子强度为0.01 mol/L( 加入1 ml 0.4 mol/L 的 NaNO3作为支持介质)；然后用0.01 mol/L 的NaOH或HNO3 调节溶液pH，pH 分别为3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0，离心管中溶液总体积为40 mL，针铁矿为1.25 g/L,恒温振荡24 h(频率为200 r/min、温度为25 ℃)。用0.45 μm 水系滤膜过滤，测定溶液中Cd2+、Pb2+的浓度。

1.2.3 不同离子强度下针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附

50 mL离心管中，加入80 mg/L的Cd(NO)2、Pb(NO3)2溶液；加入不同体积的0.4 mol/L 的 NaNO3支持介质，用0.01 mol/L 的NaOH或HNO3 调节溶液pH 为6。离心管中溶液总体积为40 mL，针铁矿为1.25 g/L，离子强度分别为0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 mol/L 。恒温振荡24 h(频率为200 r/min、温度为25 ℃)。用0.45 μm 水系滤膜过滤，测定溶液中Cd2+、Pb2+的浓度。

**1.3 数据分析**

本文利用Origin 8. 6 软件对针铁矿吸附Cd2+的等温吸附结果进行Langmuir和Freundlich模型拟合，公式如下:

Langmuir 模型: 

Freundlich 模型:

式中: 为吸附平衡时Cd2+的浓度，mg/L；为单分子层最大吸附量，mg/g；为吸附量，mg/g；为吸附特征常数，L/mg；n为非线性指数；为吸附能力参数，(mg /g)/(mg/L)n。

2 结果与讨论

2.1 针铁矿对Cd2+、Pb2+的等温吸附

如图1所示，相同条件下，针铁矿对Pb2+的吸附量大于Cd2+的吸附量；随着Cd2+、Pb2+浓度增加，针铁矿吸附能力逐渐增大，最后趋于平衡，其吸附量分别为45.98-47.55、63.69-65.64 mg/g。如图2所示，在Cd2+、Pb2+混合溶液中，相同条件下，针铁矿对Pb2+的吸附量大于Cd2+的吸附量，最大为5倍，其它浓度为2倍左右。可推测，针铁矿对的Pb2+吸附强于Cd2+。混合溶液中，Cd2+被吸附量较单一离子溶液低，推测，受到Pb2+的抑制。

利用Langmuir 和Freundlich吸附等温线模型对针铁矿吸附Cd2+、Pb2+的结果进行拟合 , 结果如表1、图3-10所示。图3-6为Cd2+、Pb2+的单一离子溶液，图7-10为Cd2+和Pb2+混合溶液。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表 1 针铁矿吸附Cd2+、Pb2+的Langmuir和Freundlich方程相关参数  Tab.1 Langmuir and Freundlich equation-related parameters of adsorbed Cd2+ andPb2+ for pyrite | | | | | | | | |
|  | | Langmuir方程 | | |  | Freundich方程 | | |
| Qm(mg/g) | k(L/mg) | R2 |  | Kf[(mg /g)/(mg/L)n] | n | R2 |
| 单一离子 | Cd2+ | 0.01356 | 19.19876 | 0.90118 |  | 2.88624 | 0.59989 | 0.88247 |
| Pb2+ | 1.11839 | 58.4693 | 0.92059 |  | 23.53879 | 0.22097 | 0.94837 |
| 混合溶液 | Cd2+ | 0.00566 | 56.19886 | 0.93995 |  | 1.02964 | 0.63897 | 0.95189 |
| Pb2+ | 0.01591 | 89.67005 | 0.97248 |  | 4.81981 | 0.50927 | 0.97699 |

在Cd2+、Pb2+的单一离子溶液中，Langmuir模型为单分子层吸附模型，推测其以单分子层的形式进行吸附，针铁矿对Cd2+、Pb2的其单层吸附量分别为0.01356 1.11839 mg/g，在Freundlich模型中，当0. 1＜n＜1. 0时，吸附反应较容易就能发生的[23]，针铁矿对Cd2+的Frenundlich模型中n值为0.59989，针铁矿对Pb2+的Frenundlich模型中n值为0.22097。针铁矿易吸附Cd2+、Pb2+的两种模型方程拟合程度均较好，通过比较拟合方程的相关系数R2可知，针铁矿易吸附Cd2+用Langmuir的拟合效果更佳，针铁矿易吸附Pb2+用Langmuir和Frenundlich均有较好的拟合效果。

在Cd2+和Pb2+混合溶液中，Langmuir模型中，针铁矿对Cd2+、Pb2+的单层吸附量分别为0.00566、0.01591 mg/g。针铁矿对Cd2+的Frenundlich模型中n值为0.63897，针铁矿对Pb2+的Frenundlich模型中n值为0.50927。与Cd2+、Pb2+的单一离子溶液中两种模型对比发现，在Cd2+和Pb2+混合溶液中两种模型方程拟合所得相关系数R2均较高；混合溶液中Frenundlich

图3 针铁矿吸附Cd2+ Langmuir模型

Fig.3 Model of adsorbed Cd2+ Langmuir for iron ore

图4 针铁矿吸附Cd2+ Freundlich 模型

Fig.4 Model of adsorbed Cd2+ Freundlich in pyrite



图5 针铁矿吸附Pb2+ Langmuir模型

Fig.5 Model of adsorbed Pb2+ Langmuir for iron ore



图6 针铁矿吸附Pb2+ Freundlich 模型

Fig.6 Model of adsorbed Pb2+ Freundlich in pyrite



图7 针铁矿吸附Cd2+ Langmuir模型

Fig.7 Model of adsorbed Cd2+ Langmuir for iron ore



图8 针铁矿吸附Cd2+ Freundlich 模型

Fig.8 Model of adsorbed Cd2+ Freundlich in pyrite



图9 针铁矿吸附Pb2+ Langmuir模型

Fig.9 Model of adsorbed Pb2+ Langmuir for iron ore



图10 针铁矿吸附Pb2+ Freundlich 模型

Fig.10 Model of adsorbed Pb2+ Freundlich in pyrite

模型相关系数R2都比Langmuir模型相关系数R2高。

稻壳生物炭、竹炭和蒙脱石可用Freundlich模型拟合它们对Cd2+的吸附[25-27]；伊利石、海泡石可用Langmuir模型拟合它们对Cd2+的吸附[27]。肖萍等[28]研究表示，当Cd2+浓度为0-15 mg/L之间时，可用Freundlich模型拟合它们对Cd2+的吸附；郑骁等[29]研究表示，当Cd2+浓度为10-100 mg/L之间时，针铁矿吸附Cd2+符合Langmuir吸附模型。不同的Cd2+初始浓度，其最符合的吸附模型也不同；推测随着Cd2+初始浓度的增加，最适的吸附模型由Freundlich型转换成Langmuir型。本文Cd2+浓度为10-200 mg/L之间，针铁矿吸附Cd2+符合Langmuir等温吸附模型，与郑骁等[29]的研究结果相似。

何豪等[30]研究发现，镁-钙羟基磷灰石对Pb2+的吸附符合Langmuir吸附模型；张金利等[31]表示，低浓度Pb2+更易被黏土吸附，符合Langmuir 吸附模型；肖萍等[28]研究表示，当Pb2+浓度为0-50 mg/L之间时，针铁矿吸附Pb2+符合Langmuir和Freundlich吸附模型；袁林等[32]研究表示，当Pb2+浓度为0-414.4 mg/L之间时，针铁矿吸附Pb2+符合Langmuir和Freundlich吸附模型。本文Pb2+浓度为10-200 mg/L之间，针铁矿吸附Pb2+用Langmuir和Frenundlich均有较好的拟合效果，与肖萍等[28]、袁林等[32]的研究结果相似。

2.2 不同pH下针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附

如图11所示，针铁矿对Cd2+吸附率随pH 的升高而逐渐升高，当溶液pH为7时，逐渐趋于平衡，此时吸附率为90.35%，吸附量为57.82 mg/g；当溶液pH为8时，此时吸附率为93.35%，吸附量为59.74 mg/g。针铁矿表面存在含氧官能团，高H+浓度下，H+与含氧官能团结合，导致Cd2+无足够的吸附点，导致吸附力下降[33]；随着溶液pH的升高, H+浓度降低，竞争减小，可吸附更多的Cd2 +。但当存在大量的OH-时，易造成Cd2+的沉淀，影响吸附结果，因此，控制吸附环境pH在6.0-7.5之间，有利于Cd2+的吸附。

如图11所示，溶液中针铁矿对Pb2+的吸附率随pH 的升高而逐渐升高，当溶液pH为7时，逐渐趋于平衡，此时吸附率为98.15%，吸附量为62.82 mg/g；当溶液pH为8时，此时吸附率为98.23%，吸附量为62.86 mg/g。前人研究发现，pH较低，抑制吸附剂对Pb2+的吸附，随着pH升高，抑制力下降，对Pb2+吸附增加[34-35]，当pH太高，易造成Pb2+的沉淀，影响吸附结果，因此，控制吸附环境pH在6.0-7.5之间，有利于Pb2+的吸附。

2.3 不同离子强度下针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附

如图12所示，整体上溶液中针铁矿对Pb2+的吸附量比Cd2+的高，溶液中针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附率随离子强度的升高而逐渐降低而后上升。溶液中针铁矿对Cd2+的吸附，当离子强度为0.01 mol/L时，此时吸附率为53.09%，吸附量为33.98 mg/g；当离子强度为0.10 mol/L时，此时吸附率为12.43%，吸附量为8.08 mg/g；当离子强度为0.20 mol/L时，此时吸附率为16.42%，吸附量为10.51 mg/g。溶液中针铁矿对Pb2+的吸附，随着离子强度的强度，Pb2+的吸附有着趋于平衡的趋势，对当离子强度为0.01 mol/L时，此时吸附率为74.16%，吸附量为47.46 mg/g；当离子强度为0.02 mol/L时，此时吸附率为58.81%，吸附量为37.63 mg/g；当离子强度为0.20 mol/L时，此时吸附率为73.13%，吸附量为46.80 mg/g，离子强度为0.01、0.20 mol/L时候，其吸附量差别不大。

离子强度的高低将影响针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附，随着离子浓度的上升，吸附量先下降而后上升。郑骁等[29]研究表示，随着Ca2+、Mg2+离子浓度的增高，针铁矿的吸附能力先下降后上升，与本文结果大致相同。推测阳离子与针铁矿含氧官能团结合，导致Cd2+无足够的吸附点，抑制其吸附，导致吸附力下降；当离子强度达到一定的时候，抑制力下降，吸附力逐渐增强。从不同离子强度下针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附曲线推测，当离子强度达到一定的时候，将不影响针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附。

3 结论

1）等温吸附结果表示，针铁矿吸附Cd2+、Pb2+吸附量分别为45.98-47.55、63.69-65.64 mg/g；针铁矿吸附Cd2+符合Langmuir模型；针铁矿吸附Pb2+用Langmuir和Frenundlich均有较好的拟合效果。

2）Cd2+、Pb2+初始浓度为80 mg/L，离子强度为0.01 mol/L，针铁矿为1.25 g/L,在25 ℃条件下，随pH升高，针铁矿吸附Cd2+、Pb2+效果增加，当pH=7,吸附率达到90.00%以上，可作为吸附材料吸附废水中镉和铅，净化水质。

3）随着NaNO3 浓度升高，针铁矿吸附Cd2+、Pb2+的吸附先下降后上升，推测当离子强度达到一定的时候，将不影响针铁矿对Cd2+、Pb2+的吸附。

4）相同条件下，针铁矿对Pb2+的吸附量较Cd2+的吸附量大；混合溶液中，对Cd2+的吸附受到的Pb2+抑制。

参考文献

[1] 周锡爵．张士灌区镉污染及其解决和利用的途径[J]．农业环境保护,1987,6(2): 17-19．

[2] 刘立群．赣南土壤污染的防治途径[J]．资源开发与保护杂志,1990,6(2): 100-102．

[3] 刘晓宇,梁琼,高如泰,等．长期污灌条件下农田土壤重金属污染环境风险评价[J]．生态与农村环境学报,2015,31(4): 572-578．

[4] 孙亚芳,王祖伟,孟庆伟,等．天津污灌区小麦和水稻重金属的含量及健康风险评价[J]．农业环境科学学报,2015,34(4): 679-685．

[5] 张丽红,徐慧珍,于青春,等．河北清苑县及周边农田土壤及农作物中重金属污染状况与分析评价[J]．农业环境科学学报,2010,29(11): 2139-2146．

[6] 姚学良,廖远安．成都市金牛区土壤重金属污染状况—浅谈土壤生态环境治理的紧迫性问题[J]．四川地质学报,2002,22(3): 158-160．

[7] 刘红樱,谢志仁,陈德友,等．成都地区土壤环境质量初步评价[J]．环境科学学报,2004,24(2): 297-303．

[8] 刘立群．赣南土壤污染的防治途径[J]．资源开发与保护杂志,1990,6(2): 100-102．

[9] 陈学城等．河北省农田土壤镉污染研究[J]．农业环境保护,1992,11(5): 202-205．

[10] 李继云等．镉和铬对陕西某些地区土壤污染的调查报告[J]．农业环境保护,1988,7(2): 30-33．

[11] 罗晓梅,张义蓉,杨定清．成都地区蔬菜中重金属污染分析与评价[J]．四川环境,2003,22(2): 49-51．

[12] 傅绍清,苏方康,宋怡,等．成都平原菜园土壤及主要蔬菜作物重金属背景值的研究[J]．西南农业学报,1992,5(1): 34-40．

[13] 陈凤,董泽琴,王程程,等．锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价[J]．环境科学,2017,38(10): 4360-4369．

[14] Liu J,Wang D Q,Song B,et al．Source apportionment of Pb in a rice-soil system using field monitoring and isotope composition analysis [J]．Journal of Geochemical Exploration,2019,204: 83-89．

[15] 环境保护部，国土资源部．全国土壤污染状况调查公报[R]．2014,04-17．

[16] 柳絮,范仲学,张斌等．我国土壤镉污染及其修复研究[J]．山东农业科学,2007,(6): 94-97．

[17] 李婧,周艳文,陈森等．我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J]．安徽农学通报，2015,21(24): 104-107．

[18] 宋玉婷,雷泞菲．我国土壤镉污染的现状及修复措施[J]．西昌学院学报(自然科学版),2018,32(3): 79-83．

[19] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等．重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]．农业环境科学学报,2013,32(3): 409-417．

[20] Kumar E,Bhatnagar A,Ji M,et al．Deuoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH) [J]．Water Res,2009,43(2): 490-498．

[21] Genz A,Baumgarten B,Goernitz M,et al．NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium,kinetics,lterandre generation studies [J]．Water Res,2008,42(1/2): 238-248．

[22] 陆雅海,朱祖祥,袁可能．针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究[J]．土壤学报,1996,33(1): 78-83．

[23] 白丹丹．Hg在针铁矿上的吸附特性[J]．广州化工,2018,46(15): 87-90+115．

[24] 冯敏．改性针铁矿处理废水中铀(Ⅵ)的试验研究(D)．南华大学,2014,1-68．

[25] 王风．稻壳生物炭对重金属镉的吸附特性及对镉污染土壤的修复效应[D]．沈阳: 沈阳农业大学,2017．

[26] 张启伟,王桂仙．竹炭对水相中镉(Ⅱ)的吸附行为及机理[J]．沈阳化工学院学报,2009,23(1): 4-8．

[27]朱霞萍,白德奎,李锡坤,等．镉在蒙脱石等粘土矿物上的吸附行为研究[J]．岩石矿物学杂志,2009,28(6): 643-648．

[28] 肖萍,袁林,魏世强．针铁矿对重金属Pb2+、Cd2+的吸附特征[J]．四川环境,2009,28(1): 17-19+38．

[29] 郑骁,王学松,陈光,等．离子强度和 pH 对针铁矿吸附水溶液中Cd(Ⅱ)的影响[J]．环境工程,2019,37(7): 119-123．

[30]何豪,朱宗强,刘杰,等．镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中Pb2+的去除[J]．环境科学,2019,40(9): 4081-4090．

He Hao,Zhu Zong-qiang,Liu Jie,et al．Removal of Pb2+ from aqueous solution by magnesium-calcium hydroxyapatite adsorbent[J]．Environmental Science,2019,40(9): 4081-4090．

[31] 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．

[32] 袁,林,肖萍,魏世强,等．针铁矿对 Pb2 +的吸附特征及影响因素研究[J]．环境污染与防治,2009,3(11): 5-8．

[33] 徐楠楠,林大松,徐应明,等．玉米秸秆生物炭对Cd2+的吸附特性及影响因素[J]．农业环境科学学报,2014,33(5): 958-964．

[34] Katayoon K,Mansor B A,Hamid R F M,et al．Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe3O4/montmorillonitenanocomposite using response surface methodology: preparation,characterization,optimization,equilibrium isotherms,and adsorption kinetics study[J]．Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2015,49: 192-198．

[35] Ana-Maria G,Fran9oise N,ValentinZ,et al．Adsorption of lead (Ⅱ) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays[J]．Applied Clay Science,2018,152: 44-50．