

羟基磷灰石对铅锌矿区土壤吸附 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响

宋承远¹, 夏建国¹, 李琳佳¹, 李欣雨², 肖欣娟¹

(1.四川农业大学资源学院,成都 611130;2.温江区和盛镇党建办,成都 611130)

摘要: 为探究羟基磷灰石(HAP)对矿区土壤重金属的固化效果,采用吸附试验,研究施加 HAP 的铅锌矿区土壤对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的动力学吸附和等温吸附效果。结果表明:土壤对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 初始浓度的增加而增加;在酸性条件下,其吸附量随 pH 上升而上升;准二级动力学方程能很好地描述两者的吸附过程,土壤吸附能力随 HAP 的添加量增大而增强;在 Zn—Cd 共存体系中,当初始浓度为 $<20 \text{ mg/L}$ 时,土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附无明显差异,2 种金属离子竞争力度小,随着初始浓度上升,竞争明显,对 Zn^{2+} 的最大吸附量能达到单一体系中的 79%~87%,而 Cd^{2+} 的最大吸附量只有单一体系中的 57%~72%, Zn^{2+} 的竞争力优于 Cd^{2+} , Zn^{2+} 对 Cd^{2+} 吸附产生严重的抑制。综上可知,HAP 能提高矿区土壤的吸附性能,在 Zn、Cd 污染土壤中,更能提升土壤对 Zn^{2+} 的吸附固持能力。

关键词: Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; 羟基磷灰石; 吸附

中图分类号: P973.92⁺2; S153.6

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)04-0349-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.04.049

Effect of Hydroxyapatite on Adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} in Lead-Zinc Mine Area Soils

SONG Chengyuan¹, XIA Jianguo¹, LI Linjia¹, LI Xinyu², XIAO Xinjuan¹

(1.College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130;

2.The Office of Party Construction, Hesheng Town, Wenjiang District, Chengdu 611130)

Abstract: To explore the effect of hydroxyapatite (HAP) on the solidification of heavy metals in mining areas, this study conducted the adsorption experiments to study the kinetic adsorption and isothermal adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} in the soil of Pb-Zn mines with HAP. The results showed that the adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} increased with the increase of initial concentrations of Cd^{2+} and Zn^{2+} ; under acidic conditions, the amount of adsorption increased with the increasing pH values; the quasi-second-order kinetic equation could well describe the adsorption process of Zn^{2+} and Cd^{2+} , soil adsorption capacities increased with the addition of HAP. In the Zn—Cd coexistence system, when the initial concentration was $<20 \text{ mg/L}$, the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} in the soil was not significantly different. The competitiveness of the two metal ions was small, and the competition was obvious as the initial concentrations increased. The maximum adsorption capacities of Zn^{2+} reached 79%~87% in a single system, while the maximum adsorption capacities of Cd^{2+} was only 57%~72% in a single system. The competitiveness of Zn^{2+} was better than that of Cd^{2+} , and Zn^{2+} seriously inhibited the adsorption of Cd^{2+} . In summary, HAP could improve the adsorption performance of soil in the mining area, and enhance the adsorption and retention ability of soil to Zn^{2+} in Zn and Cd contaminated soils.

Keywords: Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; hydroxyl apatite; adsorption

在工业化迅猛发展的进程中,一些人类活动,如污水灌溉、施用农药化肥、污泥的土地利用、金属加工和冶炼^[1]使大量的重金属元素(铜 Cu、锌 Zn、铅 Pb、镉 Cd、铬 Cr)进入到土壤中。矿物开采、冶炼往往造成重金

属的复合污染,而且具有污染范围广、持续时间长、污染隐蔽性强、无法被生物降解等特点^[2]。其中铅锌矿区土壤中 Pb、Zn 污染严重,Cd 超过《土壤环境质量标准》^[3]中二级限量值(0.60 mg/kg),造成严重污染,且 Cd

收稿日期:2019-01-22

资助项目:四川省学术和技术带头人培养基金项目(2014);四川农业大学学科建设双支计划项目(2019)

第一作者:宋承远(1993—),男,硕士研究生,主要从事农业资源利用研究。E-mail:464238491@qq.com

通信作者:夏建国(1967—),男,教授,主要从事土壤资源与环境研究。E-mail:xiajianguo@126.com

因具有高毒性、非生物降解性和潜在致癌性,对生态环境和人体健康构成严重威胁^[4];Zn 是生物必需的营养元素,但如果人体锌的摄入量过多会引起恶心、昏迷、肠功能失调、腹泻等不良后果^[5]。因此,矿区 Cd、Zn 重金属污染土壤的修复具有重要现实意义。采用向污染土壤中施加各类固定化试剂,通过其对重金属的吸附、沉淀(共沉淀)、离子交换及络合作用等将重金属固定在土壤中,降低其在环境中的迁移性和生物可利用性,最终达到减少重金属污染环境风险的目标,是修复重金属污染土壤的有效手段之一。羟基磷灰石由于特殊的孔状结构和表面化学性质,已成为修复重金属环境污染的重要材料^[6],并在工业废水治理、废气治理等方面也得到广泛的应用,且显示出极大的利用价值^[7]。它可有效吸附并去除水中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子。但已有研究绝大部分都是针对水环境中重金属污染治理的机理及应用研究,关于运用羟基磷灰石治理重金属污染土壤的研究较少。笔者选择羟基磷灰石,研究其对铅锌矿区土壤吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响,为土壤中重金属污染控制提供试验依据。

表 1 培养后不同羟基磷灰石添加量土壤的基本性质

土壤类型	HAP/ %	pH	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	游离氧化铁/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	CEC/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Zn/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
铅锌矿区 土壤	0	7.68	8.26	11.66	13.34	7.11	2887.31
	1.5	8.14	7.84	8.29	11.12	6.98	2794.83
	3.0	7.57	8.47	5.14	9.67	7.01	2745.44
	4.5	8.02	7.36	12.61	13.48	6.72	2657.05
	6.0	8.37	8.35	14.62	13.88	6.68	2698.57
	7.5	7.83	9.08	12.45	12.97	6.74	2703.15

1.2 试验方法

1.2.1 重金属浓度对 HAP 土壤吸附 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的热力学影响 采用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 配制成浓度分别为 0,5,10,20,40,80,120 mg/L 的溶液,另配同浓度 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液,称取培养 15 天后含不同 HAP 添加量的供试土壤 0.20 g 于 50 mL 塑料离心管中,并记录其准确质量,分别加入 25 mL 不同浓度的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液和 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液,于 25 ℃ 条件下恒温振荡 24 h。以 4 000 r/min 速度高速离心 15 min,取上清液。滤液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 含量采用火焰原子吸收分光光度计测定。根据初始液和平衡液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度差计算吸附量。

1.2.2 pH 对 HAP 土壤吸附 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的热力学影响 将 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 配置成混合溶液,称取培养 15 天后含不同 HAP 添加量的供试土壤 0.20 g 于 50 mL 塑料离心管中,以 0.01 mol/L NaNO_3 作为平衡电解质,加入 25 mL 浓度为 120 mg/L Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液和 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液,用 1.0 mol/L HCL 和 1.0 mol/L NaOH

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:铅锌矿区土壤,采自四川省雅安市汉源县。于 2018 年 3 月进行采土工作,取样点按照“S”形路线采集 0—20 cm 表层土壤,采集多个样点土样,均匀混合,用四分法取土,新鲜土样装入无菌塑料袋内带回实验室,大部分鲜土进行土培试验,一部分风干磨碎,过 0.25 mm 筛,备用。称取过 2 mm 孔径筛的风干污染土样 100 g 置于 400 mL 塑料瓶中,将购买的羟基磷灰石(HAP)以质量分数 0,1.5%,3.0%,4.5%,6.0%,7.5%的比例^[8]与土壤均匀混合(表 1),设置 3 次重复。每个烧杯中加入 30 mL 水拌匀(田间持水量的 60%),置于(25±1)℃恒温箱中培养 15 天,期间维持土壤含水率为 30%,15 天后,将土样从塑料瓶中取出放入 60 ℃烘箱中烘至恒重,放入密封袋中备用。

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$):来源于上海瑞永生物科技有限公司。Ca/P 摩尔比为 1.67,密度为 3.16 g/cm³,表面积 26 m²/g(以 N₂ 吸附法测定)。

调节,使得溶液 pH 系列为 2.5,3.5,4.5,5.5,6.5,于 25 ℃ 条件下恒温振荡 24 h。静止 5 min 后离心(4 000 r/min)10 min,过滤提取上清液后采用 ICP—AES 测定吸附后溶液中残留的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 含量。根据初始液和平衡液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度差计算吸附量。每个处理 3 次重复。

1.2.3 HAP 土壤吸附 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的动力学影响 在恒温磁力搅拌器上的 250 mL 锥形瓶中分别加入 40 mg/L 的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 重金属溶液 150 mL,其中均含有 0.01 mol/L NaNO_3 电解质溶液,将锥形瓶小心放入并固定于大烧杯中,恒温水浴,将温度设置为 25 ℃。然后将培养 15 天后的供试土壤 0.2 g(0,3%,6% HAP)快速加入锥形瓶中,并且立即采用秒表计时。分别在搅拌时间为 1,5,10,15,20,40,60,120,240 min 时采用移液枪抽取混合液 5 mL,使用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,稀释,ICP—AES 测定稀释后溶液中的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 含量,每次试验重复 3 次。

1.3 土壤基本性质测定

土壤 pH 测定采用 1 : 2.5 土水比 Mettler—Tledo 电位计测定;土壤有机质含量测定采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 外加热湿氧化法测定;游离氧化铁铝采用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—碳酸氢钠 (DCB) 法测定;土壤阳离子交换量 (CEC) 采用 NH_4OAC 交换法测定。

1.4 数据分析方法

重金属离子的吸附量 Q_m (mg/g) 的计算公式为:

$$Q_m = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V$$

式中: V 为吸附初始溶液体积 (L); C_0 为吸附初始溶液浓度 (mg/L); C_e 为吸附平衡溶液的浓度 (mg/L); M 为土样重量 (g)。

为计算 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在土壤中吸附的相关参数,采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程进行拟合,并选出最佳拟合方程。各拟合方程式为:

Langmuir 方程: $\frac{C}{X} = \frac{C}{X_m} + \frac{1}{K_F X_m}$

Freundlich 方程: $\log X = \frac{1}{n} \log C + \log K_L$

Temkin 方程: $X = A + B \log C$

式中: X 为吸附量 (mg/g); X_m 为最大吸附量 (mg/g); K_L 为吸附能量有关的常数; C 为平衡液浓度 (mg/L); K_F 、 $\frac{1}{n}$ 、 A 、 B 为方程参数。

HAP 土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的动力学过程采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合;

准一级动力学模型: $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_f}{2.303} t$

准二级动力学模型: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q} t$

式中: q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量 (mg/g); q_t 为时间为 t 时的吸附量 (mg/g); k_f 、 k_s 为吸附速率常数。

将所测得的数据用 SPSS 软件进行相关统计分析;采用 Microsoft Excel 进行方程拟合。

2 结果与分析

2.1 羟基磷灰石对土壤吸附 Cd^{2+} 的影响

2.1.1 不同初始溶液浓度对土壤等温吸附 Cd^{2+} 的特征 从图 1 可以看出,不同 HAP 添加量土壤对 Cd^{2+} 的吸附量随初始 Cd^{2+} 浓度的上升而上升,总体变化趋势为先快后慢,在 <40 mg/L 的初始浓度下,其吸附量迅速上升,之后逐渐放缓,趋于平衡,随初始浓度增加,吸附方式由增量大、增速快、结合度不足的非专性吸附为主转变为过程缓慢、稳定性好的专性吸附,

这是因为吸附位点数与吸附剂的量有关, Cd^{2+} 初始浓度较低时,吸附活性位点相对较多,因而吸附量增大较多,随着初始浓度增加,吸附活性位点相对减少,吸附量的增加值减小。

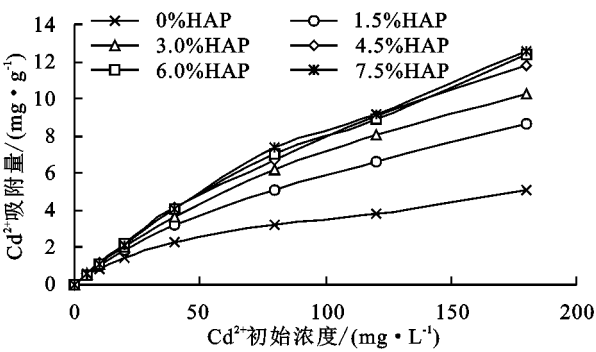


图 1 不同 HAP 添加量土壤对 Cd^{2+} 的吸附曲线

2.1.2 不同羟基磷灰石添加量的土壤对 Cd^{2+} 的等温吸附特征 由图 1 可知,在初始 Cd^{2+} 为 180 mg/L 时,HAP 添加量为 0 的土壤最大吸附量为 5.06 mg/g,7.5% HAP 土壤最大吸附量为 12.52 mg/g,其最大吸附量随 HAP 添加量的上升而上升,这是由于 HAP 土壤对 Cd^{2+} 的固化机理除表面络合外,还有内扩散,且 HAP 添加量为 0~3.0% 间各梯度的最大吸附量变化较为明显,平均每梯度变化为 +1.67 mg/g,4.5%~7.5% 梯度的最大吸附量变化并不明显,平均每梯度变化为 +0.38 mg/g,可知当 HAP 添加量为 7.5% 时,HAP 土壤吸附效果最好,但 6.0% HAP 土壤的吸附量与 7.5% 的无显著差异,说明当 HAP 添加量比例为 6.0% 时,其综合效益比接近最佳。土壤 pH 总体上因受矿业活动影响呈弱碱性 (表 1),pH 为 7.68~8.37,不同 HAP 添加量土壤中的土壤有机质、游离氧化铁以及阳离子交换量之间存在差异,6.0% HAP 土壤中的含量高于其他粒径。可以看出,有机质、游离氧化铁和 CEC 的含量可能对 Cd^{2+} 的吸附产生一定影响,HAP 的施入一定程度上使得土壤基本理化性质发生改变,从而影响其对金属离子的吸附效应。周琴等^[9] 和杨璐等^[10] 的研究表明,CEC 有机质和游离氧化铁促进了 Cd^{2+} 在土壤中的吸附。土壤对重金属的吸附量随土壤有机质和 CEC 交换量的升高而升高,与本次研究结果一致。

Mignardi 等^[11] 总结了磷酸盐矿物降低土壤重金属生物有效性的可能机制:(1)磷酸盐矿物表面产生离子交换;(2)表面络合;(3)结晶形成金属磷酸盐沉淀;(4)重金属通过与 Ca^{2+} 进行离子交换形成重金属磷酸盐共沉淀。而 HAP 土壤对 Cd^{2+} 固定通过 2 步机制发生:首先快速表面络合,随后 HAP 部分溶解和与 Ca^{2+} 交换,导致含 Cd 的 HAP 的形成。综上所述,HAP 确实为土壤吸附固定 Cd^{2+} 带来积极影响。

2.1.3 加入羟基磷灰石后土壤对 Cd^{2+} 等温吸附过程的拟合 采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 3 个方程对试验数据进行拟合, Langmuir、Freundlich 均能描述本试验, Freundlich 方程的拟合参数 R^2 均在 0.98 左右(表 2), 能更好地描述其吸附行为, 即 HAP 土壤吸附 Cd^{2+} 的过程存在不均匀性和多分子层吸附

表 2 加入 HAP 后不同 HAP 添加量对 Cd^{2+} 吸附的等温吸附参数

土壤	HAP 含量/%	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
		Q	K_1	R^2	n	K_2	R^2	A	B	R^2
铅锌矿区 土壤	0	5.13	0.06	0.9338	2.18	0.52	0.9967**	0.01	2.01	0.9076
	1.5	10.00	0.05	0.9288	1.86	0.72	0.9964**	0.09	3.54	0.8967
	3.0	11.36	0.06	0.9490	1.96	1.04	0.9970**	1.01	3.88	0.8809
	4.5	12.20	0.10	0.9440	1.87	1.21	0.9756*	1.34	4.56	0.9257
	6.0	13.04	0.08	0.9280	1.68	1.01	0.9645*	0.68	5.22	0.9363
	7.5	14.29	0.08	0.9380	1.72	1.09	0.9812*	1.00	5.13	0.9173

注: * 表示参数检验在 $p<0.05$ 水平上差异显著; ** 表示参数检验在 $p<0.01$ 水平上差异极显著。下同。

2.1.4 不同 pH 影响下羟基磷灰石土壤对 Cd^{2+} 的吸附特性 由图 2 可知, 酸性条件下, HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附量随 pH 的上升而增加, 在 pH 为 6.5 时达到最大值, 其吸附量分别为 4.87, 5.89, 6.59, 7.95, 8.97, 9.18 mg/g。当 pH 较低($\text{pH}<6.5$)时, HAP 部分溶解, 溶液中有大量 H^+ , H^+ 可改变可逆离子交换方向, 并与 Cd^{2+} 竞争吸附剂表面的吸附点位, 因此不利于 HAP 对 Cd^{2+} 的吸附, 导致吸附量较低。当 pH 为 8.0 时(表 1), 其不同 HAP 添加量土壤对 Cd^{2+} 的吸附量均略小于 pH 为 6.5 时的吸附量, 所以在 pH 为 6.5~8.0 时, 吸附量存在 1 个最大值。总体来说, 酸性条件下其 pH 上升, 有利于 HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附。

在 pH 的影响下, 不同 HAP 添加量土壤对 Cd^{2+} 的吸附量变化明显, 其吸附量随 HAP 添加量的上升而上升, 其中 HAP 添加量为 0 时土壤和 1.5% HAP 土壤间的吸附量变化梯度最大, 6% HAP 土壤和 7.5% HAP 土壤间的吸附量变化梯度最小。说明在酸性条件下, HAP 的施入有利于土壤吸附的进行。

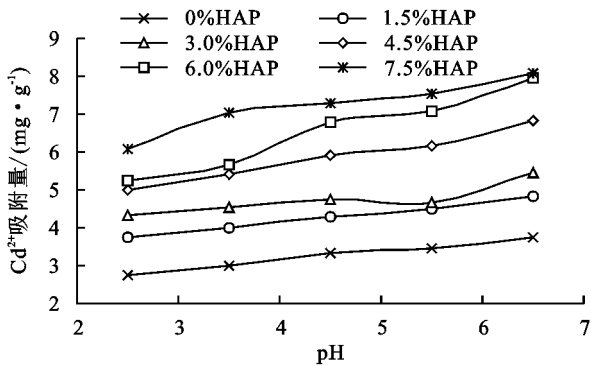


图 2 HAP 土壤在不同 pH 下对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线

2.2 羟基磷灰石对土壤吸附 Zn^{2+} 的影响

2.2.1 不同初始溶液浓度对土壤等温吸附 Zn^{2+} 的特

的现象^[12]。 在 Freundlich 方程中, $1/n$ 反映土壤对重金属的吸附能力, $1/n$ 介于 0.1~0.5 说明吸附剂特性良好, 吸附易于进行, 土壤对 Cd^{2+} 吸附的 $1/n$ 均处于 0.1~0.5, 且加入 HAP 后的土壤 $1/n$ 更小, 说明 HAP 土壤易吸附 Cd^{2+} , 以专性吸附为主。

2.2.2 不同羟基磷灰石添加量的土壤对 Zn^{2+} 的等温吸附特征 由图 3 可知, 不同羟基磷灰石含量土壤对 Zn^{2+} 的吸附量随初始浓度的上升而上升, 总体变化趋势为先快后慢, 在初始 Zn^{2+} 浓度达到 80 mg/L 时, 趋势变缓逐渐达到平衡, Zn^{2+} 吸附量随平衡浓度的增大而增大, 但达到一定平衡浓度后, 吸附量的增幅逐渐减小。吸附率呈先增大后减小趋势, 主要是由于吸附点位被占据, 吸附趋于饱和。在低浓度范围内, 当 Zn^{2+} 进入土壤中时, 快速络合, 迅速占据较高亲和力的吸附点位, 导致吸附量快速增长, 而随着初始 Zn^{2+} 浓度的升高, 吸附点位被大量占据, 导致吸附速度有所降低, 这时候的低亲和力吸附位点开始作用, 使得吸附仍旧处在上升中, 但趋向饱和, 因此增速放缓, 趋于平衡。

不同 HAP 添加量土壤对 Zn^{2+} 的吸附能力不同(图 3), 按照对 Zn^{2+} 吸附能力划分, 随 HAP 施用量的增加而增加, 其中 7.5% HAP 土壤最大吸附量为 6.96 mg/g, HAP 添加量为 0 土壤最大吸附量为 4.63 mg/g, 相同 Zn^{2+} 初始浓度下, 0~3.0% 梯度的最大吸附量变化较大, 4.5%~7.0% 梯度的变化平缓, 在初始 Zn^{2+} 浓度为 180 mg/L 时, 0~3.0% HAP 土壤的最大吸附量平均变化为 +0.68 mg/g, 4.5%~7.0% HAP 土壤的最大吸附量平均变化量为 +0.11 mg/g, 其中 HAP 添加量为 0 土壤和 1.5% HAP 土壤之间吸附量的变化最为明显, 其最大吸附量变化为 +0.90 mg/g, 当 HAP 添加量达到 6% 时, 其吸附率趋于稳定, 说明在 HAP 加入达到 6% 时, 趋于饱和。同时 HAP 土壤对 Zn^{2+} 的固定以表面络合为主, 并未发生离子之间的类质替换, 所以加入 HAP 后的土壤吸附络合能力虽有提升, 但其吸附率上升幅度并不大。

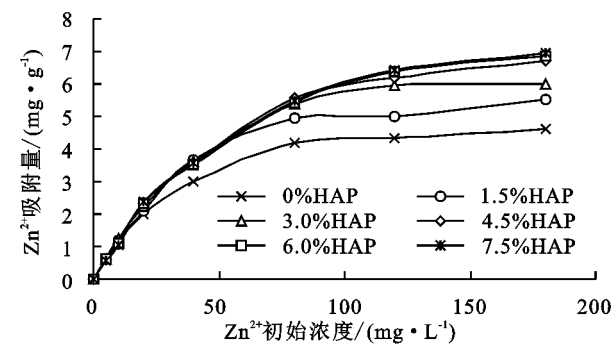


图3 不同 HAP 添加量土壤对 Zn²⁺ 的吸附曲线

表3 加入 HAP 后不同 HAP 添加量对 Zn²⁺ 吸附的等温吸附参数

土壤	HAP 添加量/%	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
		Q	K ₁	R ²	n	K ₂	R ²	A	B	R ²
铅锌矿区 土壤	0	4.70	0.23	0.9964 **	2.93	1.02	0.9671 *	1.79	0.89	0.9356
	1.5	5.52	0.31	0.9957 **	3.03	1.29	0.9454	1.90	1.45	0.8890
	3.0	6.09	0.36	0.9965 **	3.03	1.44	0.9331	2.03	1.75	0.8761
	4.5	6.83	0.22	0.9924 **	2.66	1.29	0.9346	2.42	1.47	0.8974
	6.0	7.01	0.18	0.9898 **	2.53	1.20	0.9274	2.58	1.27	0.9124
	7.5	7.15	0.16	0.9895 *	2.43	1.14	0.8661	1.09	5.13	0.9028

2.2.4 不同 pH 影响下 HAP 土壤对 Zn²⁺ 的吸附特性 H⁺ 是影响重金属离子在土壤无机和有机界面上吸附的重要因素。由图 4 可知,在酸性条件下,其吸附量呈上升趋势,变化幅度先缓慢后快速,在 pH 为 2.5~5.5 的范围内,其吸附量上升缓慢,pH 超过 5.5 后,其上升幅度变大。在 pH 为 6.5 时,达到最大,0~7.5% HAP 土壤对 Zn²⁺ 的吸附量分别为 5.93,6.92,7.43,7.65,7.82,7.97 mg/g,因为其初始 pH 均在 8.0 左右(表 1),且在初始 Zn²⁺ 浓度为 120 mg/L 时,不同 HAP 添加量土壤对 Zn²⁺ 的吸附量均小于 pH 为 6.5 时的吸附量,可以推测其吸附量在 pH 为 6.5~8.0 时会有 1 个峰值,且说明不同 HAP 添加量土壤对 Zn²⁺ 的吸附作用最佳 pH 范围为 6.5~8.0。Sheha^[13] 研究了钙羟基磷灰石和钡羟基磷灰石上对 Zn²⁺ 的吸附,pH 为 6~8 时,Zn²⁺ 吸附量高达 98%,与本试验所得结论相似。

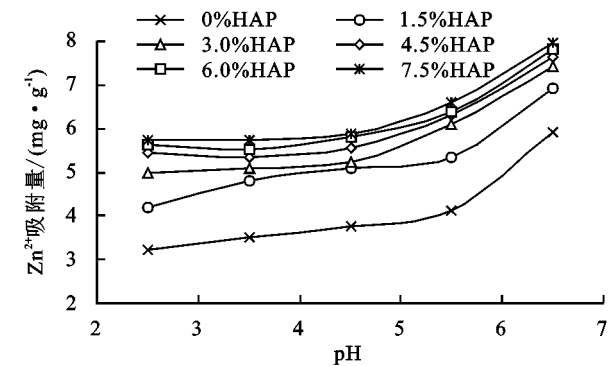


图4 HAP 土壤在不同 pH 下对 Zn²⁺ 的等温吸附曲线

同时,HAP 添加量为 0 土壤在不同 PH 时的吸附量均小于 HAP 土壤,且吸附量与 HAP 添加量呈

2.2.3 加入羟基磷灰石后土壤对 Zn²⁺ 等温吸附过程的拟合 采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程对试验数据进行拟合,不同 HAP 添加量土壤对 Zn²⁺ 的等温吸附过程拟合效果以 Langmuir 方程最佳,说明其吸附以单分子层吸附为主,Freundlich 和 Temkin 方程的拟合效果次之。Langmuir 方程拟合参数 R² 为 0.989 5~0.996 5,Freundlich 和 Temkin 方程的拟合参数 R² 分别为 0.866 1~0.967 1 和 0.876 1~0.935 6(表 3)。

正相关关系。综上说明,HAP 的添加确实有利于土壤对 Zn²⁺ 的吸附,且在一定添加范围内,HAP 对重金属离子的吸附性能与添加量呈正相关关系。

2.3 HAP 土壤吸附 Zn²⁺、Cd²⁺ 的动力学吸附特性

2.3.1 HAP 土壤吸附 Zn²⁺ 的动力学吸附特性 由图 5 可知,不同 HAP 添加量土壤在反应初始阶段,即反应时间<40 min 时,反应较快,吸附能力强,随着时间的增加,对 Zn²⁺ 的吸附在吸附反应开始 60 min 左右达到平衡,这是由于反应初期首先与表面的吸附位点相结合,吸附过程在其表面进行,随着时间的延长,表面的吸附位点逐渐饱和,吸附过程逐渐转移至颗粒的内部,所以其吸附速率变慢,平衡时吸附量增加。对 Zn²⁺ 吸附量分别达到 3.10,3.53,3.62 mg/g,6.0% HAP 土壤对 Zn²⁺ 吸附量在各时间节点均大于其余 2 种土壤,说明加入 HAP 后土壤对 Zn²⁺ 的吸附性能有显著提升,吸附速度变快且吸附量变大,这可能与 CEC、有机质含量等有关。

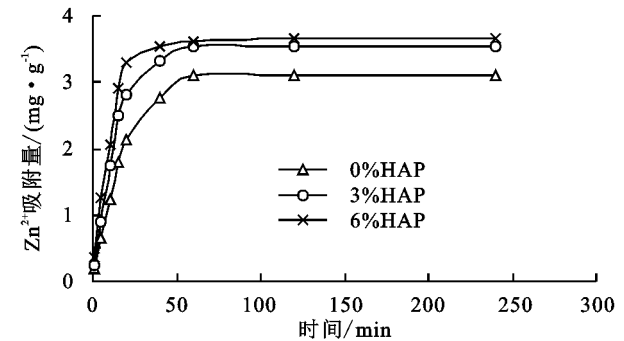


图5 吸附时间对 HAP 土壤吸附 Zn²⁺ 的影响

由表 4 可知,准二级动力模型拟合效果较好,能较好地描述其吸附过程(R² 分别为 0.995 6,0.997 2,

0.998 5),其计算平衡速率常数 K_2 分别为 1.40,1.76,2.64 g/(mg · min),随 HAP 添加量的增大而增大,说明其吸附速度的快慢与 HAP 添加呈正相关,HAP 不仅能增大其吸附量,更能加速对 Zn^{2+} 的吸附.其动力学试验数据采用准二级动力学模型拟合最好,准一级动力学模型次之(R^2 分别为 0.996 9,

表 4 HAP 土壤对 Zn^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数

土壤	HAP 含量/%	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
铅锌矿区土壤	0	0.05	3.14	0.9969**	1.40	3.33	0.9956**
	3.0	0.07	3.56	0.9935**	1.76	3.73	0.9970**
	6.0	0.09	3.68	0.9900**	2.64	3.79	0.9985**

2.3.2 HAP 土壤吸附 Cd^{2+} 的动力学吸附特性 由图 6 可知,不同 HAP 添加量土壤在反应初始阶段,在吸附过程中可以提供大量吸附位点,因此快速反应阶段内获得了较大的吸附量,在时间达到 40 min 时,HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附量已达到 2.33,2.85,3.45 mg/g,分别完成了整个吸附过程的 78%,80%,87%;在慢速反应阶段内,随着时间的延长,吸附位点逐渐趋于饱和,吸附曲线逐渐趋于平缓,达到吸附平衡,最终在 60~120 min 时间段内趋于平衡,之后其吸附量不再明显增加,其最大吸附量为 2.98,3.54,3.99 mg/g,其吸附平衡时间略大于 HAP 土壤对 Zn^{2+} 的吸附时间,主要是因为 HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附有后续阶段,在吸附点位饱和后, Cd^{2+} 通过与 Ca^{2+} 进行离子交换形成重金属磷酸盐共沉淀,其反应时间略微滞后,也有可能是后期吸附剂表面吸附的 Cd^{2+} 扩散进入吸附剂内部,其平衡时吸附量大于对 Zn^{2+} 的吸附量。

由表 5 可知,本试验所使用的准一级、二级动力

表 5 HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数

土壤	HAP 含量/%	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
铅锌矿区土壤	0	0.04	3.00	0.9971**	0.90	3.29	0.9948**
	3	0.04	3.50	0.9970**	0.82	3.87	0.9962**
	6	0.05	3.98	0.9951**	1.02	4.27	0.9972**

2.4 羟基磷灰石对土壤竞争吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

由图 7 可知,在 Cd—Zn 共存体系中,不同 HAP 添加量土壤对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随初始溶液浓度的上升而上升,在混合溶液浓度 <40 mg/L 时,吸附量上升迅速,之后变缓,但整体趋于平衡所需求的初始浓度加大,且最大吸附量有所降低,这是由于金属离子竞争的结果。相比较于 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的最大吸附量下降幅度较小,能达到单一体系中的 79%~87%,而 Cd^{2+} 只有 57%~72%。在其他离子共存时,HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附量比单一 Cd^{2+} 存在时的小 63%左右^[14],说明与本试验结果相近。

0.993 5,0.990 0)。

对于 HAP 土壤,均可用 2 种动力学模型拟合,但以准二级动力学模型拟合最佳。从模型参数来看,HAP 土壤对 Zn^{2+} 的吸附过程可能受反应速率和扩散因子的综合控制。其 Q_e 值与平衡时的吸附量相近,说明误差在极小的范围内。

模型所求得的对 Cd^{2+} 的吸附动力学拟合的 R^2 均高于 0.994 8。一般来讲,准一级动力学模型的局限性体现在其与吸附初始阶段的动力学贴合性较高,而对全过程的描述不是太准确;准二级动力学模型包含了吸附的所有过程,如表面吸附等,与 Cd^{2+} 的吸附过程契合度更高。其 K_2 值分别为 0.90,0.82,1.02 g/(mg · min),说明随 HAP 添加量的上升,HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附反应速度也随之上升。

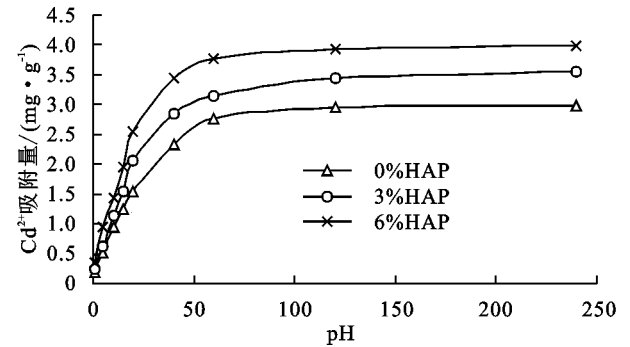


图 6 吸附时间对 HAP 土壤吸附 Cd^{2+} 的影响

经过对比分析(图 8),可以看出在初始浓度为 <20 mg/L时,共存体系中土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附与单一体系相比无明显差异,2 种金属离子竞争力度小,可能是因为低浓度时,吸附位点较多,竞争不明显,而当金属离子浓度高于 20 mg/L 时,明显可以看出其各浓度最大吸附量下降,金属离子竞争吸附现象明显,Saha 等^[15]在对 Cd、Zn、Pb 竞争吸附的研究中指出,在低浓度的条件下,吸附主要是专性吸附,不存在离子对吸附位的竞争;高浓度时由于竞争吸附位点的重叠,从而使各离子的吸附量降低,存在着竞争吸附。同时在初始浓度低于 10 mg/L 时,发现 HAP 土壤对

Zn^{2+} 的吸附量略高于 Cd^{2+} , 随浓度上升, Cd^{2+} 的吸附量始终高于 Zn^{2+} , 这是由于共存体系中先被吸附的 Zn^{2+} 与 HAP 土壤表面结合力较弱而部分发生解

吸, 也因为水合半径 Zn^{2+} (0.430 nm) > Cd^{2+} (0.426 nm), 使得 Zn^{2+} 的固持水平总体弱于 Cd^{2+} 。但整体上 Zn^{2+} 的下降幅度低于 Cd^{2+} 。

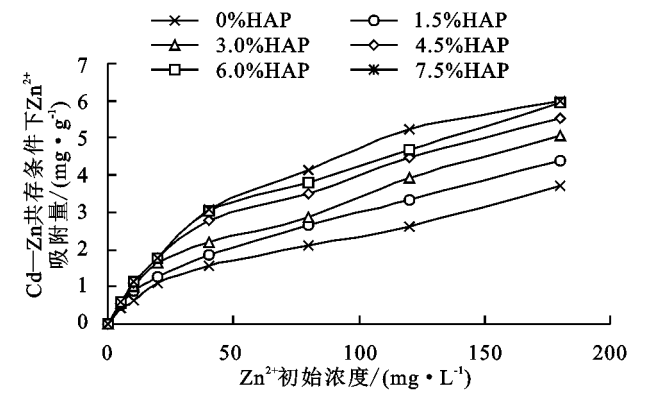
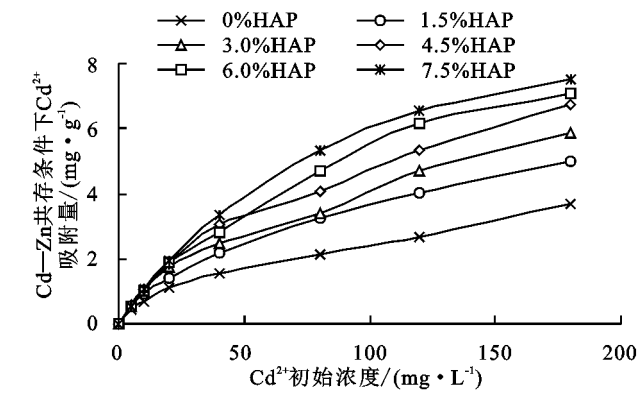
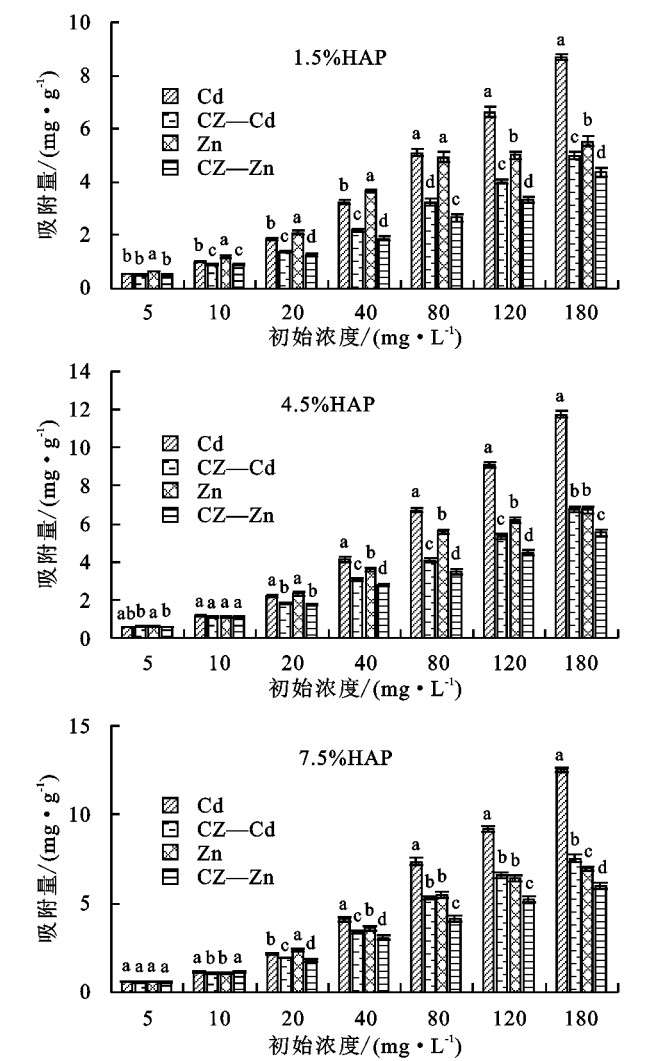
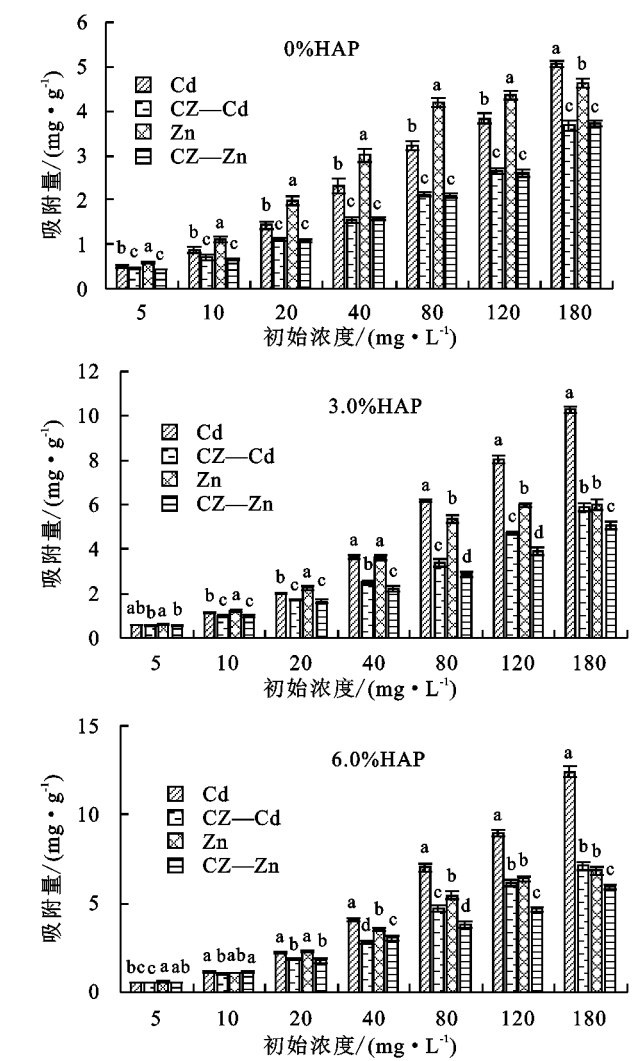


图7 不同 HAP 添加量土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的竞争吸附

在 HAP 添加量为 0 土壤中, Cd^{2+} 吸附率为单一体系中的 72%, 而在加入 HAP 后的土壤中, 则降至 57% 左右, 而 Zn^{2+} 因为未发生金属离子类质替换, 受 HAP 影响较小, 吸附量率下降较少, 且 Zn^{2+} 在 HAP 添加量为 0 土壤中的吸附量只有单一体系中的 80%, 而在加入

HAP 后, 逐渐上升至 86%, 说明在 Zn—Cd 体系中, HAP 的加入有助于土壤吸附 Zn^{2+} 。综上可知, Zn^{2+} 的竞争力胜于 Cd^{2+} , Zn^{2+} 对 Cd^{2+} 吸附的抑制更为严重。因此, 高浓度的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在土壤中共存时的活性远高于单独存在时的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} , Cd 的危害将更为严峻。



注:图中不同字母表示在同一浓度下吸附量差异显著($P \leq 0.05$)。

图8 不同溶液初始浓度在单一或 Zn—Cd 共存体系下对土壤吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

3 结 论

(1)土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力随 HAP 添加量的上升而上升,HAP 土壤对 Cd^{2+} 的吸附符合 Freundlich 方程,主要是以静电吸附、离子交换为主的多层吸附,对 Zn^{2+} 的吸附符合 Langmuir 方程,属于单层吸附, Zn^{2+} 在 HAP 土壤中的固持能力低于 Cd^{2+} 。

(2)在酸性条件下,土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量随 pH 的上升而增大,在 pH 为 6.5~8.0 吸附量均会出现 1 个峰值;HAP 的施入显著提升土壤的吸附性能。准二级动力模型(R^2 均高于 0.99)能很好地描述两者的吸附过程。

(3)在 Zn—Cd 共存体系中,初始浓度 $<20\text{ mg/L}$ 时,HAP 土壤对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附无明显差异,2 种金属离子竞争力度小,随着初始浓度上升, Zn^{2+} 的竞争力胜于 Cd^{2+} ;6.0% HAP 土壤与 7.5% HAP 土壤吸附性能无显著差异,可适当调节其施入配比,让 HAP 性价比达到最优,缓解土壤污染。

参考文献:

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

[2] 李洪达,李艳,周薇,等.稻壳生物炭对矿区重金属复合污染土壤中 Cd、Zn 形态转化的影响[J].农业环境科学学报,2018,37(9):1856-1865.

[3] 国家环境保护局科技标准司.GB 15618—2008 土壤环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2008.

[4] 沈旭阳,吕纪康,徐慧婷,等.羟基磷灰石、骨炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能的差异研究[J].湖北农业科学,2018,57(9):47-51.

[5] 马志广,刘梦超,宋怡楠,等.壳聚糖/羟基磷灰石对 Zn(Ⅱ)的吸附动力学及热力学研究[J].河北大学学报(自然科学版),2014,34(3):267-272.

[6] 刘燕.纳米羟基磷灰石在重金属污染土壤治理中的应用[J].科技与企业,2015(7):218-218.

[7] 叶炜宗,代银平,王雪莹,等.羟基磷灰石的制备及其吸附性能的研究进展[J].环境污染与防治,2016(9):111.

[8] Ramírezpérez A M, Paradelo M, Nóvoamuñoz J C, et al. Heavy metal retention in copper mine soil treated with mussel shells: Batch and column experiments[J].Journal of Hazardous Materials,2013,248/249(1):122-130.

[9] 周琴,姜军,徐仁扣. Cu(Ⅱ) 、 Pb(Ⅱ) 和 Cd(Ⅱ) 在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较[J].土壤学报,2018,55(1):131-138.

[10] 杨璐,张智,李余杰.西南地区典型农田土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J].土壤通报,2018,49(4):235-242.

[11] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn[J].Chemosphere,2012,86(4):354-360.

[12] 兰兴梅,王昌全,李冰,等.碳羟基磷灰石的合成对水中 Cd^{2+} 的去除特性研究[J].化学研究与应用,2018,30(4):478-484.

[13] Sheha R R . Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites[J].Journal of Colloid and Interface Science,2007,310(1):18-26.

[14] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Removal of lead, copper, zinc and cadmium from water using phosphate rock[J].Acta Geologica Sinica,2008,82(6):1223-1228.

[15] Saha U K, Iwasaki, Kōzō, Sakurai K. Desorption behavior of Cd, Zn And Pb sorbed on hydroxy aluminum and hydroxy aluminosilicate-montmorillonite complexes[J].Clays and Clay Minerals,2003,51(5):481-492.