# 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究

李朝丽，周立祥*
（南京农业大学资源与环境学院，南京 210095）

**摘要**：采用一次平衡法研究了黄棕壤不同粒级组分（粘粒≤2 μm、粉粒 2～20 μm、细砂粒 20～200 μm、粗砂粒 200～2 000 μm）对镉的吸附动力学与热力学，并采用拉格朗日假一级动力学方程、假二级动力学方程、颗粒内扩散模型对试验数据进行拟合．结果表明，2 种温度下各粒级组分对镉的吸附均可分为快反应和慢反应 2 个阶段，0～15 min 内为快反应阶段，吸附量达到饱和吸附量的 95% 以上，此后为慢反应阶段；随着温度由 25℃升高到 45℃，各组分对镉的饱和吸附量增加了 4.86%～25.3%；各组分对镉的吸附动力学符合拉格朗日假二级动力学方程，吸附过程以化学吸附为主；二级动力学吸附速率常数表明，随着各组分粒级增大，吸附速率降低；在试验温度范围内随着温度升高，吸附速率加快；吸附过程的限速步骤为颗粒间扩散；各粒级组分对镉的吸附为吸热反应，反应能自发进行．

**关键词**：土壤粒级；镉；吸附动力学；热力学
**中图分类号**：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2008)05-1406-06

# Kinetics and Thermodynamics of Cd(Ⅱ) Adsorption onto Particle-Sized Fractions of Yellow-Brown Soil

LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang
(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract**: A batch method was used to investigate the kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption onto different particle-sized fractions (2 000～200 μm, 200～20 μm, 20～2 μm and 2～0 μm, which were named coarse sand, fine sand, silt and clay respectively according to international system) derived from yellow brown soil by using a novel technology combined with wet sieving, sedimentation-siphoning and centrifugation method. The results showed that the reaction of adsorption can be divided into two types: a fast reaction in the first 15min and a slow reaction in the later reaction course. The amounts of $Cd^{2+}$ adsorbed by the fast reaction exceed 95% of the adsorption capacity. As the temperature increased from 25℃ to 45℃, the adsorption capacities of the four fractions increase by 4.86%-25.3%. First-order rate equation and pseudo second-order rate equations were applied to express adsorption kinetics. Adsorption processes for $Cd^{2+}$ onto the four fractions were found to follow pseudo-second order type adsorption kinetics. The pseudo second-order rate constants exhibited that adsorption speed to reach equilibrium decreased with the increase of particle size. Intra-particle diffusion might be the major rate-limiting step. Thermodynamic parameters including $\Delta H^0$, $\Delta S^0$ and $\Delta G^0$ were also calculated from graphical interpretation of the experimental data. Positive $\Delta H^0$ values indicated the adsorption processes to be endothermic. Negative $\Delta G^0$ values implied that adsorption reaction was a spontaneous process.

**Key words**: soil particle fraction; cadmium; adsorption kinetics; thermodynamics

镉是一种对人体和动物危害极大的元素．早在 1993 年，国际癌症研究机构就已将镉列为人类致癌物，联合国环境规划署把镉列入重点研究的环境污染物，WHO 将其列为优先研究的食品污染物．我国每年由工业废弃物排放到环境中的镉总量达 680 余 t，已报道的镉污染区就有 20 余处，涉及十几个省区，镉污染已引起人们的广泛关注．然而过去的众多研究都是将土壤作为一个整体来分析镉的吸附解吸及其动力学、影响因素及其形态[1~5]，而土壤不同粒级组分对镉吸附过程的影响及其贡献研究相对较少．正是由于各粒级组分在土壤中的含量不同及其在理化性质上的显著差异[6]，才导致了镉在不同土壤中的环境行为有较大差异．如土壤粘粒与其它组分相比具有大得多的比表面积、丰富的表面电荷和优越的移动性，在一定情况下可能会作为镉的载体加速其迁移[7~9]．因此研究土壤各粒级组分对镉的吸附动力学有助于进一步揭示镉的吸附机理，并为进一步预测镉的环境行为及镉污染防治工作提供依据．本研究以南京地区典型的地带性土壤黄棕壤为材料，考察了不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学特征，探讨镉在不同粒级组分中的吸附机理，以期为揭示镉的土壤环境行为提供科学依据．

**收稿日期**：2007-05-10；**修订日期**：2007-06-07
**基金项目**：国家自然科学基金项目(40571073)
**作者简介**：李朝丽(1979～)，女，博士研究生，主要研究方向为环境污染化学，E-mail: lizhaoli527@163.com
* 通讯联系人，E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

## 1　材料与方法

### 1.1　研究材料

黄棕壤采自江苏句容市，为普通铁质湿润淋溶土类，其基本理化性质见表 1. 土壤的机械组成采用国际制，粘粒、粉粒、细砂粒、粗砂粒对应的粒径分别为 ≤2 μm、2 ~ 20 μm、20 ~ 200 μm、200 ~ 2 000 μm. 其他性质采用常规方法测定[10, 11].

**表 1　供试黄棕壤的基本理化性质**

Table 1　Preliminary physic-chemical properties of the selected yellow-brown soil

| 土壤质地 | pH（水：土 = 1:1） | 有机质 /g•kg$^{-1}$ | CEC /cmol•kg$^{-1}$ | PZC | 各粒级组分含量/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 粘粒 | 粉粒 | 细砂粒 | 粗砂粒 |
| 粉沙质壤土 | 6.05 | 10.9 | 23.6 | 1.83 | 10.2 | 65.3 | 23.4 | 1.08 |

### 1.2　土壤各粒级组分的分离（湿筛法 + 沉降法 + 离心法）[12]

称 200 g 风干土样于塑料袋中，加去离子水 1 L，混匀浸泡过夜后超声 30 min. 用尼龙筛湿法分离出 > 2 000 μm 和 2 000 ~ 200 μm 的组分（即让土样通过连接在一起的 2 mm 筛和 0.2 mm 筛）. 剩下的浊液用沉降虹吸法分离出 200 ~ 20 μm 组分. 再用离心法把剩下的 20 ~ 2 μm 与 < 2 μm 的组分分开. 样品冰冻干燥后过 100 目备用.

### 1.3　土壤各粒级对镉吸附的动力学和热力学试验[13]

在一系列 1 000 mL 不停搅拌的含 1、0.6、0.2、0.4 mmol/L $Cd(NO_3)_2$ 的溶液（支持电解质为 0.01 mol/L $NaNO_3$，pH 4.60）中分别加入 5.000 g 粘粒、粉粒、细砂粒、粗砂粒样品，立刻计时. 分别于 0.5、1、2、3、5、10、15、30、60、90、120、180、240 min 时用注射器取样 10 mL，立即过 0.45 μm 滤膜，滤液用火焰原子吸收法测镉. 用差减法计算镉的吸附量，每处理 3 个重复. 试验设 25℃ 和 45℃ 2 个温度处理. 试验所用器皿均为玻璃器皿，用前均经酸泡处理.

## 2　结果与讨论

### 2.1　镉在不同粒级组分上的吸附动力学特征

由图 1 可看出，在 2 种温度下所有组分对镉吸附动力学曲线具共性：开始阶段，所有组分对镉的吸附量迅速增加，吸附量在短时间内（10 ~ 15 min）就达到饱和吸附量的 95% 以上. 此后呈缓慢增加的趋势，反应 2 ~ 4 h，达到饱和吸附量的 99% 以上. 由此可以把镉的吸附过程分为 2 个阶段：15 min 内的快反应阶段和此后的慢反应阶段. 快反应阶段的吸附量决定了平衡吸附量的多少.

另外，各组分对镉的吸附对不同温度的反应也呈现一致性：随着温度的升高，各组分对镉的吸附量增加. 25℃ 时，粘粒、粉粒、细砂粒、粗砂粒对镉的饱和吸附量分别为 88.80、39.34、21.80、25.69 mmol•kg$^{-1}$；当温度升高到 45℃ 时，饱和吸附量分别增加到 96.50、49.29、22.86、28.78 mmol•kg$^{-1}$，分别增加了 8.67%、25.3%、4.86%、12.0%. 显然，提高温度有利于各粒级组分对镉的吸附，对于粉粒尤甚.

各组分对镉的吸附能力也表现出较大差别：粘粒对镉的吸附量最大，其次为粉粒，细砂粒和粗砂粒对镉的吸附相对较少，大致遵循随颗粒增大而减小的趋势. 而对于不遵循这一规律的细砂粒和粗砂粒，可以初步判定是由于其有机质含量的差异引起的，其中细砂粒的有机质含量为 10.10 g/kg，而粗砂粒为 23.06 g/kg. 具体的讨论及各粒级组分对土壤吸附镉的贡献详见文献[12].

### 2.2　吸附动力学过程模拟

吸附过程的控制包括质量转移、扩散控制、化学反应、微粒扩散[14]. 为了定量描述各组分对镉的吸附特征，探讨其吸附机理，分别以拉格朗日假一级动力学方程、假二级动力学方程、颗粒内扩散模型对试验数据进行拟合.

#### 2.2.1　一级动力学模型

拉格朗日一级速率方程[13]的线性模式如下：

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t/2.303 \qquad (1)$$

式中，$q_e$ 与 $q_t$ 分别为饱和吸附量和 $t$ 时刻的吸附量（mmol•kg$^{-1}$），$k_1$ 为吸附速率常数（min$^{-1}$）. 对 $\lg(q_e - q_t)$ 和 $t$ 作图可得直线，直线的斜率即为速率常数 $k_1$. 拉格朗日一级速率方程是基于如下假设：吸附质占据吸附位点的速率与未被占据的位点数目成正比. 图 2 为吸附过程的拉格朗日一级动力学模拟. 只有当由模型计算出的饱和吸附容量值与试验所得的一致时，模型才是有效的. 试验和理论计算的饱和吸附量及其他拉格朗日系数见表 2. 由图 2 及表 2 中的一级动力学线性相关系数可以看出，相关性并不好，而且计算的饱和吸附量与试验所得相去甚远. 因此，各组分对镉的吸附不符合一级反应.

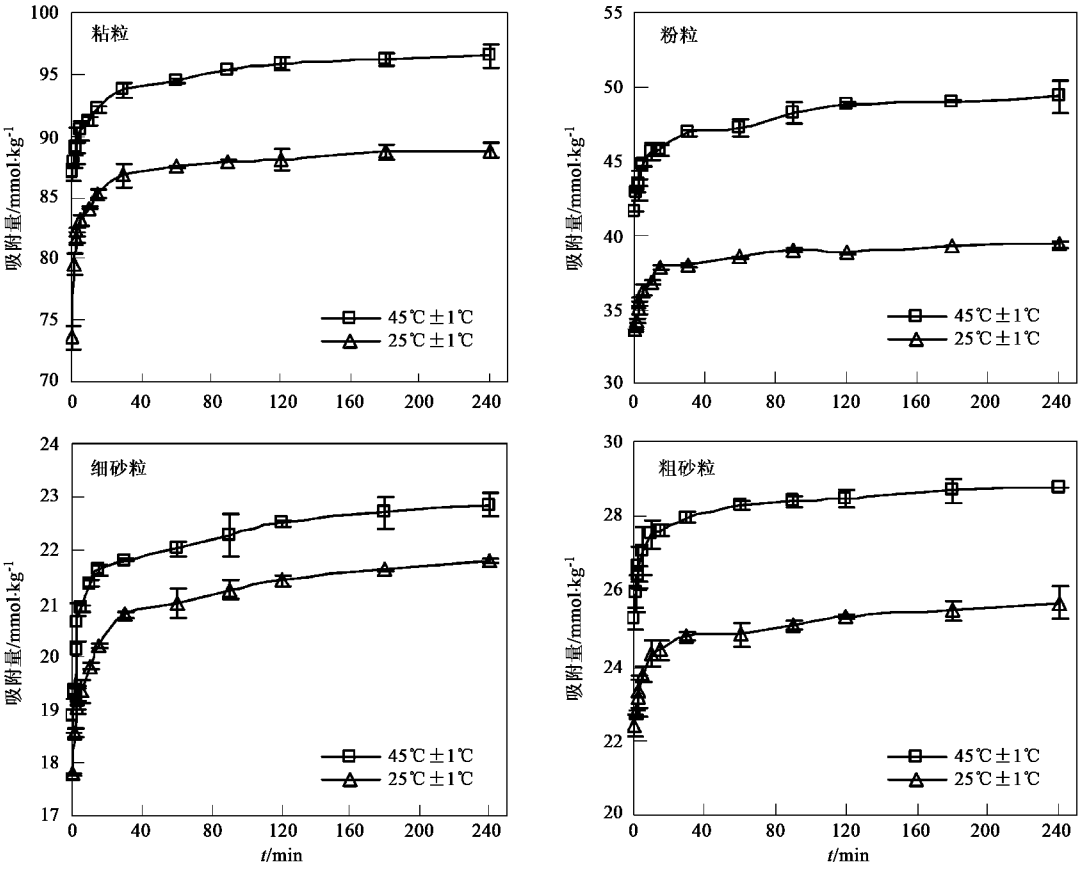


**图 1 4 种粒级组分对镉的吸附动力学曲线**

Fig.1 Kinetic plots of cadmium sorption by the fractions at 25℃ and 45℃

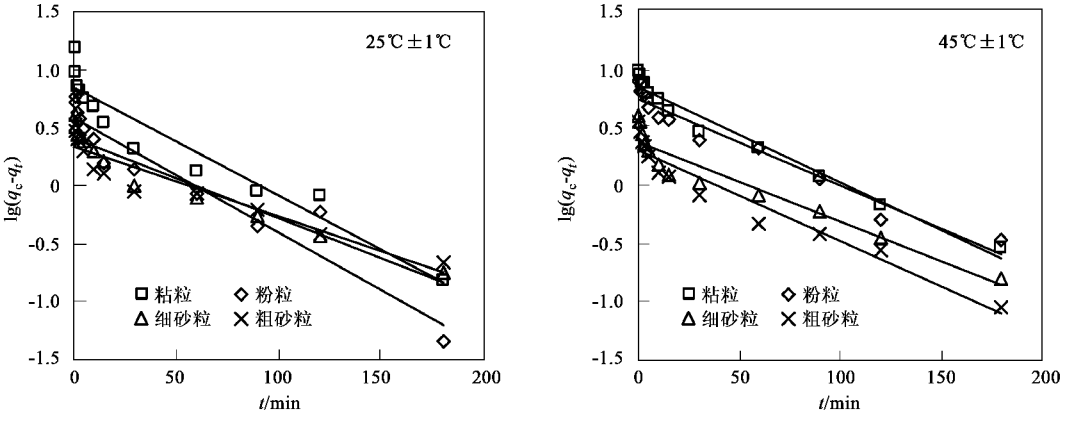


**图 2 拉格朗日假一级动力学方程对 2 种温度下黄棕壤不同粒级组分吸附镉的动力学数据的模拟**

Fig.2 Pseudo first-order kinetic plots for cadmium sorption by the fractions at 25℃ and 45℃

### 2.2.2 二级动力学模型

拉格朗日二级动力学方程[13]的线性模式如下：

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中，$k_2$ 为二级吸附反应速率常数[kg·(mmol·min)$^{-1}$]. 用 $t/q_t$ 对 $t$ 作图，若呈现线性关系，则适用二级动力学模型. 二级动力学模型基于如下假设：吸附质在吸附剂上的吸附为化学吸附. 这一过程也常用来预测整个吸附行为. 图 3 即为吸附过程的拉格朗日二级动力学模拟. 速率常数($k_2$)、相关系数以及模拟得出的饱和吸附量($q_e$)见表 2. 由图 3 及表 2 可

**表 2　2 种方程对黄棕壤不同粒级组分动力学数据的拟合结果**

Table 2　Kinetic parameters for cadmium adsorption by the fractions at 25℃ and 45℃

| 粒级 | 温度 /K | 试验饱和吸附量 /mmol·kg$^{-1}$ | 一级动力学常数 | | | 二级动力学常数 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $q_e$/mmol·kg$^{-1}$ | $k_1$/min$^{-1}$ | $R^2$ | $q_e$/mmol·kg$^{-1}$ | $k_2$/kg·(mmol·min)$^{-1}$ | $R^2$ |
| 粘粒 | 298 | 88.80 | 6.894 | 0.021 4 | 0.915 5 | 88.50 | 0.074 6 | 1 |
| | 318 | 96.50 | 7.026 | 0.028 9 | 0.970 8 | 96.15 | 0.122 2 | 1 |
| 粉粒 | 298 | 39.34 | 3.850 | 0.022 8 | 0.921 6 | 39.37 | 0.050 9 | 1 |
| | 318 | 49.30 | 5.449 | 0.021 7 | 0.952 2 | 49.26 | 0.057 2 | 0.999 9 |
| 细砂粒 | 298 | 21.80 | 2.574 | 0.016 1 | 0.936 2 | 21.74 | 0.020 4 | 0.999 9 |
| | 318 | 22.86 | 2.356 | 0.015 7 | 0.910 2 | 22.83 | 0.023 4 | 0.999 9 |
| 粗砂粒 | 298 | 25.69 | 2.153 | 0.013 8 | 0.897 5 | 25.64 | 0.018 3 | 0.999 9 |
| | 318 | 28.78 | 2.035 | 0.018 2 | 0.925 | 28.74 | 0.023 8 | 1 |

知，二级动力学相关系数达到 1 或接近 1，而且模拟得出的饱和吸附量与试验所得非常相似．这些结果说明，黄棕壤各粒级组分对镉的吸附遵循二级动力学反应，而且吸附过程为化学吸附．

由表 2 中 $k_2$ 值可知，随着吸附剂粒径增大，吸附速率降低．这与 Agrawal 等[14]的研究结果相吻合．吸附现象中吸附剂与液相的表面接触起着重要的作用．当颗粒粒径减小时，其比表面积呈指数增大，从而固液接触的机会也大大增加．可见大颗粒的吸附剂要达到吸附平衡所要进行的颗粒间扩散要比小颗粒的多得多．因此，吸附剂粒径对吸附速率有着重要影响．可以预见，当土壤面临镉污染时，镉将优先快速地吸附到土壤粘粒上．

### 2.2.3　颗粒内扩散模型

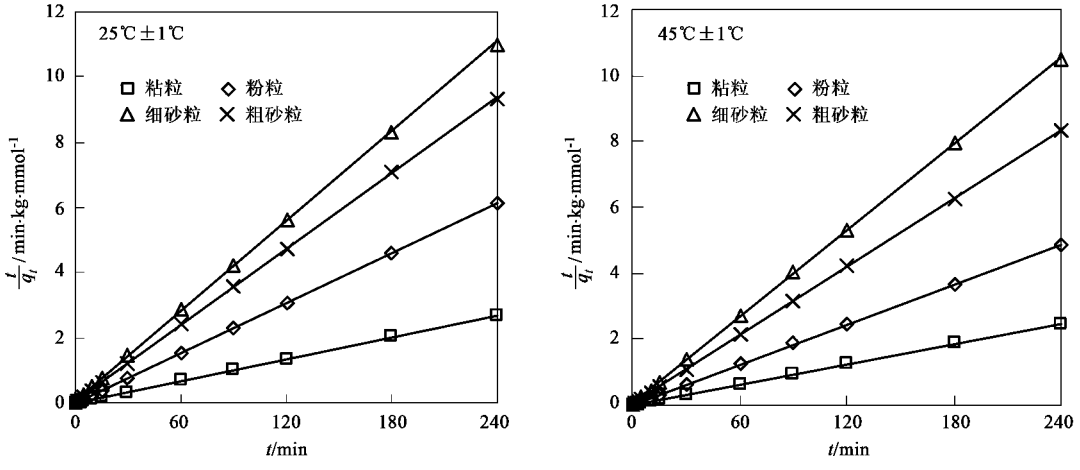


**图 3　拉格朗日假二级动力学方程对 2 种温度下黄棕壤不同粒级组分吸附镉的动力学数据模拟**

Fig.3　Pseudo second-order kinetic plots for cadmium sorption by the fractions at 25℃ and 45℃

多孔介质上的吸附过程通常可以分为 4 步[15]：容积扩散、膜扩散、颗粒间扩散、溶质在表面的吸附，其中的一步或几步可能决定着整个吸附速率及吸附容量．通常认为容积扩散与吸附过程速率非常快，从而限速步骤只可能为膜扩散或颗粒间扩散．当混合不均匀、吸附质浓度低、吸附剂颗粒细小、吸附质对吸附剂有很高的亲和力时，膜扩散成为限速步骤．反之，则颗粒间扩散成为限速步骤．为了进一步探明不同粒级组分对镉的吸附机理，对数据进行了颗粒间扩散模型拟合．颗粒间扩散模型方程[15, 16]表示如下：

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + I \tag{3}$$

式中，$q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量（mmol·kg$^{-1}$），$k_{id}$ 为颗粒间扩散速率常数[mmol·(kg·min$^{1/2}$)$^{-1}$]，$I$ 为与边界层厚度有关的常数．若 $q_t$-$t^{1/2}$ 图呈现线性关系，则吸附过程仅被颗粒间扩散控制，否则吸附过程由 2 个或多个步骤控制．图 4 即为吸附过程的颗粒间扩散模拟．从图 4 可以看出，$q_t$ 与 $t^{1/2}$ 间并不存在线性关系，各粒级组分的表现也有区别．如 25℃下粘粒对镉的吸附，在 0～3 min 内呈曲线，接着出现直线（3～30 min），然后出现平台期；25℃下细砂粒对镉的吸附，在 0～1 min 内呈陡峭的直线，接着出现直

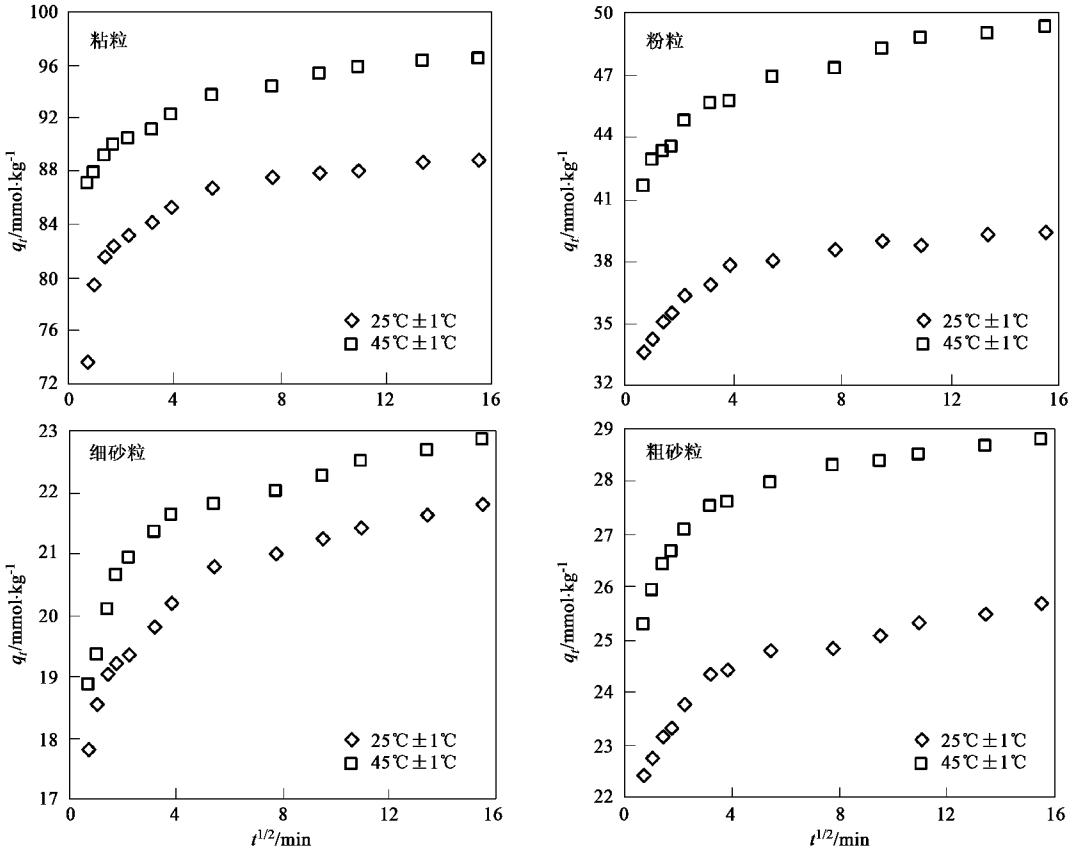


**图 4 颗粒间扩散模型对黄棕壤不同粒级组分吸附动力学的模拟**

Fig.4 Plot of $q_t$ vs. $t^{1/2}$ for the intraparticle transport of $Cd^{2+}$ on the fractions at 25℃ and 45℃

线,然而没有明显的平台.早期出现的曲线或陡峭的直线部分代表容积扩散或者非常高的表面吸附速率,接着出现的直线被认为是颗粒间扩散,而平台期表示吸附平衡状态[15].粘粒 45℃下 15 min 内、粉粒 2 种温度下 15 min 内、细砂粒 25℃下 2 ~ 30 min、粗砂粒 25℃下 15 min 内、45℃下 3 ~ 15 min 内都呈直线.因此,本试验中各组分对镉的吸附过程的限速步骤可能以颗粒间扩散为主.

不少文献中计算了 $k_{id}$值[14, 15].笔者认为在图 4 等复杂情况下,对颗粒间扩散控制步骤的区间选择人为因素影响较大,由此即使计算出了 $k_{id}$值,也没有多大的比较意义.

### 2.3 吸附热力学

图 1 表明各组分对镉的吸附量随温度的升高而增大.这是因为随着温度的升高,吸附剂的活性吸附表面中心也随之增加.另外比较表 2 中 2 种温度下的 $k_2$ 值可以看出,随着温度升高,反应速率加快,这是因为颗粒间孔隙随温度升高而增大,从而导致颗粒间扩散速率升高[14].通过下列公式可以计算出各组分的吸附热力学参数[14]:

$$K_c = c_a / c_e \tag{4}$$

式中,$K_c$ 为平衡常数,$c_e$ 为平衡浓度(mg•L$^{-1}$),$c_a$ 为吸附剂浓度(mg•L$^{-1}$).由 $K_c$ 可以计算出其它热力学参数:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = \Delta H^0 - \Delta S^0 T \tag{5}$$

式中,$\Delta G^0$、$\Delta H^0$、$\Delta S^0$ 分别为自由能变、焓变、熵变,$R$ 为气体常数,$T$ 为绝对温度(K).用 $\ln K_c$ 对$1/T$ 作图,由直线的斜率和截距即可求得 $\Delta H^0$ 和 $\Delta S^0$.具体热力学参数结果见表 3.$\Delta G^0$ 为负值说明各组分对镉的吸附是自发进行的.$\Delta H^0$ 为正值说明吸附过程为吸热反应.$\Delta S^0$ 为正值暗示镉被吸附的过程中混乱度增加.这可能是由于镉在离子交换位点上交换下了更活泼的离子[15],或者是由于吸附水分子的置换所引起的熵的增加大于离子吸附所引起的熵值降低[14].

## 3 结论

(1)2 种温度下各粒级组分对镉的吸附可分快

**表 3　黄棕壤各粒级组分吸附镉的热力学参数**

Table 3　Thermodynamic parameters for the adsorption of $Cd^{2+}$ on fractions

| 粒级 | 温度/K | $K_c$ | $-\Delta G^0$ /kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta H^0$ /kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta S^0$ /J·(mol·K)$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 粘粒 | 298 | 76.97 | 10.72 | 2.75 | 45.34 |
| | 318 | 82.53 | 11.63 | | |
| 粉粒 | 298 | 107.0 | 11.54 | 4.58 | 54.20 |
| | 318 | 120.1 | 12.62 | | |
| 细砂粒 | 298 | 447.8 | 15.08 | 2.32 | 58.54 |
| | 318 | 475.0 | 16.25 | | |
| 粗砂粒 | 298 | 117.3 | 11.77 | 1.70 | 45.32 |
| | 318 | 122.5 | 12.67 | | |

反应和慢反应 2 个阶段.0 ~ 15 min 内为快反应阶段,吸附量达到饱和吸附量的 95% 以上;此后为慢反应阶段.另外,随着温度由 25℃升高到 45℃,各组分对镉的饱和吸附量增加了 4.86% ~ 25.3%.

(2)各组分对镉的吸附动力学更符合拉格朗日假二级动力学方程,说明吸附过程以化学吸附为主.二级动力学吸附速率常数表明,随着各组分粒级增大,吸附速率降低;在试验温度范围内随着温度升高,吸附速率加快.吸附过程的限速步骤为颗粒间扩散.

(3)热力学研究表明各粒级组分对镉的吸附为吸热反应,反应自由能变为负,反应能自发进行.

**参考文献:**


[1] 陈同斌,陈志军.水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J].应用生态学报,2002,**13**(2):183-186.

[2] 魏世强,木志坚,青长乐.几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究[J].土壤学报,2003,**40**(1):110-117.

[3] 郭观林,周启星.镉在黑土和棕壤中吸附行为比较研究[J].应用生态学报,2005,**16**(12):2403-2408.

[4] 李程峰,刘云国,曾光明,等.pH 值影响 Cd 在红壤中吸附行为的实验研究[J].农业环境科学学报,2005,**24**(1):84-88.

[5] 郭观林,周启星.重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较[J].环境科学,2006,**27**(5):1013-1019.

[6] 邓时琴,徐梦熊.中国土壤颗粒研究Ⅲ.赣中丘陵旱地红壤及其各级颗粒的理化特性[J].土壤学报,1990,**27**(4):368-376.

[7] McCarthy J F. Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Groundwater: Mobilization of Transuranic Radionuclides from Disposal Trenches by Natural Organic Matter [J]. Physics and Chemistry of the Earth,1998,**23**(2):171-178.

[8] Karathanasis A D. Subsurface Migration of Copper and Zinc Mediated by SoilColloids [J]. Soil Science Society of America Journal,1999,**63**(7-8):830-838.

[9] Karathanasis A D, Johnson D M. Subsurface transport of Cd, Cr, and Mo mediated by biosolid colloids [J]. Science of the Total Environment,2006,**354**(2-3):157-169.

[10] 南京农业大学.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,1986.33-36.

[11] 李学垣.土壤化学及实验指导[M].北京:中国农业出版社,1997.251-252.

[12] 李朝丽,周立祥.我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究[J].农业环境科学学报,2007,**26**(2):516-520.

[13] Rakhshaee R, Khosravi M, Ganji M T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Ni(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) from aqueous solution using dead and living Azolla filiculoides [J]. Journal of Hazardous Materials,2006,**134**(1-3):120-129.

[14] Agrawal A, Sahu K K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue [J]. Journal of Hazardous Materials,2006,**137**(2):915-924.

[15] Unlu N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials,2006,**136**(2):272-280.

[16] Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA[J]. Journal of Hazardous Materials,2006,**134**(1-3):257-267.