谢 婷,李文斌, 孟昭福, 等. BS-12+DTAB 复配修饰膨润土吸附 Cr(\[V])和 Cd²⁺的研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1778-1786. XIE Ting, LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, et al. Studies on Cr(\[V]) and Cd²⁺ adsorption onto bentonite modified by a BS-12+DTAB complex[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1778-1786.

BS-12+DTAB复配修饰膨润土吸附 Cr(VI)和 Cd²⁺的研究

谢 婷¹, 李文斌², 孟昭福^{1,3*}, 路浩源¹, 任 爽¹, YEK Sambath¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院,陕西 杨凌 712100;2.西华师范大学环境科学与工程学院,四川 南充 637009;3.农业部西 北植物营养与农业环境重点实验室,陕西 杨凌 712100)

摘 要:为了探究和比较两性+阳离子复配修饰膨润土对不同类型重金属离子[Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺]的吸附效应及影响机制,采用阳离子型表面修饰剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB 或 DT)复配修饰两性表面修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12 或 BS)修饰膨润土, 批处理法研究各复配修饰土样对 Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺的等温吸附的异同,并对比温度、pH 值和离子强度对吸附的影响。结果表明:各复配 修饰膨润土对 Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺的吸附等温线均符合 Langmuir 模型。供试土样对 Cr(Ⅵ)的平衡吸附量呈现 BS+150DT(150% CEC 的 DTAB 复配修饰膨润土)>BS+100DT>BS+50DT>BS+25DT>BS>CK(膨润土)的趋势,且最大吸附量(*q*_m)为 205.67 mmol·kg⁻¹(BS+ 150DT)。土样对 Cd²⁺的平衡吸附量表现为 BS>CK>BS+25DT>BS +50DT>BS+100DT>BS+150DT,其 *q*_m 值为 232.38 mmol·kg⁻¹ (100BS)。10~40 ℃范围内,CK、BS 修饰土对 Cr(Ⅵ)吸附量为增温正效应,而 BS+DT 复配修饰土对 Cr(Ⅵ)吸附呈现自发、焓减和熵 增的特征;各供试土样对 Cd²⁺的吸附均表现为自发、焓增和熵增的特征。随着 pH 值的升高,各修饰土样对 Cr(Ⅵ)的吸附量均逐渐 降低,而对 Cd²⁺的吸附量逐渐增加。离子强度增加不利于供试土样对 Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺的吸附。BS+DT 复配修饰膨润土表面的电荷类 型、电荷数量是决定 Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺吸附差异的主要因素。

关键词:膨润土;复配修饰;吸附;Cr(VI);Cd²⁺

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)09-1778-09 doi:10.11654/jaes.2017-0279

Studies on Cr(VI) and Cd²⁺ adsorption onto bentonite modified by a BS-12+DTAB complex

XIE Ting¹, LI Wen-bin², MENG Zhao-fu^{1,3*}, LU Hao-yuan¹, REN Shuang¹, YEK Sambath¹

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.College of Environmental Science and engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China; 3.Key Lab of Plant Nutrition and Agro–environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract : In order to compare the discrepancies between Cr(VI) and Cd^{2+} adsorption on bentonite modified by a mixture of amphoteric modifier, dodecyldimethyl betaine(BS-12), and cationic modifier, Dodecyltrimethyl ammonium Bromide(DTAB), batch method was used to study the influence of temperature, ionic strength, pH on discrepancies of adsorption of Cr(VI) and Cd^{2+} on different modified bentonites, and the thermodynamic properties were studied also. The results showed that :The Langmuir model was suited for adsorption isotherms of Cr (VI) and Cd^{2+} on different samples. The equilibrium adsorption capacity of Cr(VI) was ordered by BS+150DT(BS-12+150% CEC DTAB) >BS+100DT>BS+50DT>BS+25DT>BS>CK(unmodified bentonite) and BS+150DT treatment had the maximum adsorption capacity(q_m) 205.67 mmol·kg⁻¹. On the contrary, the sequence of equilibrium adsorption capacity of Cd^{2+} was BS>CK>BS+25DT>BS+50DT>BS+100DT>BS+150DT, and 100BS(100% CEC BS-12) had maximum Cd^{2+} adsorption 232.38 mmol·kg⁻¹. In the range of 10 °C to 40 °C, the adsorption capacity of Cr(VI) on CK and BS modified bentonites were increased with increased temperature, while Cr(VI) adsorption on BS-DT bentonites was a spontaneous process with a decrease in enthalpy and an increase in entropy. The Cd^{2+} adsorption on different samples was a

收稿日期:2017-03-06

作者简介:谢 婷(1993—),女,甘肃定西人,硕士研究生,主要从事环境污染修复研究。E-mail:1335936251@qq.com

^{*} 通信作者: 孟昭福 E-mail: zfmeng1996@263.net

基金项目:国家自然科学基金项目(41271244);陕西省重点研发计划项目(2017SF-385)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41271244); The Key Research–Development Project in Shaanxi Province (2017SF-385)

1779

spontaneous process with an increase in enthalpy and an increase in entropy. With an increase of pH, the adsorption capacity of Cr(VI) decreased gradually, while the adsorption capacity of Cd²⁺ increased gradually. High ionic strength was not conducive to adsorption of Cr(VI) and Cd²⁺. Charge type of BS-DT complex modified bentonite was the crucial factor to difference between Cr(VI) and Cd²⁺ adsorption. Keywords: bentonite; complex modification; adsorption; Cr(VI); Cd²⁺

重金属污染是当今土壤环境面临的一个重要问 题,已经引起人们的高度关注[1-3]。吸附固定法是修复 土壤和地下水的有效方法之一^[4],添加对重金属离子 有较强吸附作用的材料,可增强土壤对重金属污染的 吸附能力,对于保护和改善土壤环境和农业可持续发 展具有重要意义。

Cr(M)、 Cd^{2+} 是土壤环境中常见的重金属污染物。 土壤中 Cr(VI)通常以 Cr₂O²⁻、HCrO₄和 CrO²⁻等阴离子 形式存在,只有 8.5%~36.2%可被吸附固定,但容易被 洗脱而重新进入地下水或被植物吸收^[5];重金属 Cd²⁺ 在土壤中以阳离子形式存在,进入土壤环境后可通过 食物链进入人体或迁移至地下水6。已有研究表明,采 用两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修 饰土壤能使其对有机物和重金属的吸附能力增强[7-8]。 两性复配修饰对于重金属吸附已有研究报道,采用 BS-12 和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)复配修饰高 岭土,其对 CrO4的吸附量比未修饰和 BS-12 修饰的 土高,且随着修饰比例的增大,其对 CrO²-的结合能力 也增强^[19],而采用 BS-12 与十六烷基三甲基溴化 铵(CTMAB)或吐温 20(Tween-20)复配修饰膨润土 对 Cd²⁺的吸附量均随复配修饰比例的增加而降 低[4,10]。以往对两性及其复配修饰土或黏土矿物吸附 重金属离子的研究均以单一重金属为主,而同一两性 及其复配修饰土对于不同电荷的重金属离子的吸附 显然具有不同的机制和特征[11-12],但关于两性复配修 饰土对阴、阳离子重金属吸附的比较及其机制的研究 尚鲜见报道。

本文以两性+阳离子(BS-12+DTAB)复配修饰膨 润土为例,比较研究其对具有不同电荷的两种典型重 金属离子 Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺的吸附,对比了修饰比例、温 度、pH 和背景离子强度对吸附性能的影响,进而探讨 两性+阳离子复配修饰土对不同电荷类型重金属离子 吸附机制的差异,旨在为利用两性复配修饰黏土矿物 治理重金属污染土壤提供理论依据。

材料与方法 1

1.1 实验材料

供试修饰剂:两性表面修饰剂采用十二烷基二甲基

甜菜碱(BS-12,下文用于表示处理名称时简写为BS,分 析纯,天津兴光助剂厂):阳离子型表面修饰剂采用十二 烷基三甲基溴化铵(DTAB,下文用于表示处理名称时简 写为DT,分析纯,天津致远化学试剂有限公司)。

供试黏土矿物为钠基膨润土(河南信阳同创膨润 土公司),使用前水洗提纯[13],表1为提纯后膨润土的 基本理化性质。

供试阴离子型重金属污染物为 Cr(M), 以 $K_2Cr_2O_7$ (分析纯)配制,阳离子型重金属污染物为 Cd²⁺,以 3CdSO4·8H2O(分析纯)配制。

表 1	提纯后膨润土基本理化性质[14]	
ть. ь	1 • 1 1 1 • 1	c

Table 1 The basic physical and chemical properties of bentonite after purification

CEC/ mmol·kg ⁻¹	膨胀容 Swelling volume/ mL·g ⁻¹	рН	TOC/ g∙kg ⁻¹	蒙脱石含量 Montmorillonite content/%
1 000.33	98.50	9.59	4.98	88.60

1.2 修饰土样的制备

采用湿法^[15]分别制备两种修饰比例(50%、100% CEC)的 BS-12 修饰膨润土。以膨润土 CEC(1000.33 mmol·kg⁻¹)为基准,按其 CEC 的不同比例计算并称取 BS-12,加入一定体积的去离子水中(土水比1:10), 搅拌并加热至40℃使其溶解,称取一定质量提纯后 的膨润土,然后边搅拌边将膨润土加入到配制好的 BS-12 水溶液中, 在 40 ℃恒温水浴搅拌反应 3 h,冷 却至室温后,4800 r·min⁻¹ 离心分离 10 min, 弃去水 相,再用去离子水以离心分离的方式洗涤3次,即得 BS-12 修饰土,于60 ℃下烘干、研磨、过 60 目筛备用。 然后按膨润土 CEC 的一定比例称取 DTAB,用去离子 水溶解,加入 BS-12 修饰土,40 ℃恒温水浴搅拌反应 3h, 冷却至室温后,4800 r·min⁻¹ 离心分离 10 min,弃 去水相,再用去离子水洗涤3遍,得到 BS-12+DTAB 复配修饰土样,于60℃下烘干、研磨、过60目尼龙筛 备用。

50BS 和 100BS 表示分别用 50% 和 100% 膨润土 CEC 的 BS-12 修饰制得的两性修饰膨润土。复配修 饰土是在 50BS 或 100BS 后用"+"连接 DT 加数字前缀 1780

表示,	如1(00BS+25E)T 表示用	100%	CEC 自	匀 BS-11	2和
25%CE	C 的	DTAB 复	配修饰制	得的复	配修饰	「膨润」	E.

表面修饰剂的用量通过公式(1)计算:

$$W=m\times CEC\times M\times 10^{-6}\times R/b$$

式中:W 为称取表面修饰剂的质量,g;m 为土样质量, g;CEC 为修饰土样的阳离子交换量,mmol·kg⁻¹;M 为 相应表面修饰剂的摩尔质量,g·mol⁻¹;R 为表面修饰 剂的修饰比例;b 为修饰剂产品的含量(质量分数)。

1.3 实验设计

实验均采用吸附等温线方法,Cr(Ⅵ)和 Cd²⁺均设 5、10、20、50、100、200、300、400、500 mg·L⁻¹9个质量 浓度。每个处理均设3个重复。

1.3.1 膨润土修饰比例

供试土样修饰比例设:CK(原土),50BS、100BS (单一修饰土),50BS+25DT、50BS+50DT、50BS+100DT、 50BS+150DT、100BS+25DT、100BS+50DT、100BS+ 100DT、100BS+150DT(复配修饰土),共11个土样。 此时实验温度设为25℃,pH值设为7,以0.1 mol·L⁻¹ KNO₃溶液作为背景离子强度。

1.3.2 温度对吸附 Cr(\I)和 Cd²⁺的影响

实验温度设为 10、25、40 ℃。此时污染物溶液 pH 值设为 7,背景溶液离子强度设为 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液。

1.3.3 pH 对吸附 Cr(\II)和 Cd²⁺的影响

Cr(\I)溶液初始 pH 值设为 2、4、6、7、8, Cd²⁺溶液 初始 pH 值设为 3、4、5、6、7。此时实验温度为 25 ℃, 背景溶液离子强度设为 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液。 1.3.4 离子强度对吸附 Cr(\I)和 Cd²⁺的影响

背景溶液离子强度设为 0.001、0.01、0.1、0.5 mol· L⁻¹ KNO₃ 溶液。此时实验温度为 25 ℃, 污染物溶液 pH 值设为 7。

1.4 实验方法

Cr(**W**)吸附实验和 Cd²⁺吸附实验均采用批量平 衡法进行。即分别称取 0.200 0 g 各修饰土样于 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,并分别加入 20.00 mL 上述 系列浓度的 Cr(**W**)和 Cd²⁺溶液。恒温振荡 24 h(经动 力学预实验证明,24 h 已达到吸附平衡),4800 r·min⁻¹ 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,测定上清液中 Cr(**W**)、Cd²⁺的质量浓度,用差减法确定 Cr(**W**)、Cd²⁺ 的平衡吸附量。

Cr(Ⅵ)采用 UV-1200 紫外可见分光光度计以二 苯碳酰二肼分光光度法测定,试剂空白校正背景吸 收,以上测定均插入标准溶液进行分析质量控制。 Cd²⁺采用 HITACHIZ-5000 型原子吸收分光光度 计以火焰法测定,Zeeman 效应校正背景吸收,以上测 定均插入标准溶液进行分析质量控制。

1.5 数据处理

(1)

1.5.1 平衡吸附量
 平衡吸附量按公式(2)计算^[16]:

$$=\frac{(c_0-c_e)V}{m} \tag{2}$$

式中: c_0 和 c_e 分别为溶液中Cr(\mathbf{M})或Cd²⁺的初始浓 度和平衡浓度,mmol·L⁻¹;V为加入Cr(\mathbf{M})或Cd²⁺溶 液体积,mL;m为修饰土质量,g;q为修饰土对Cr(\mathbf{M}) 或Cd²⁺的平衡吸附量,mmol·kg⁻¹。

1.5.2 吸附等温线的拟合

选择 Langmuir 模型^[17]对 Cr(VI)和 Cd²⁺吸附等温 线进行拟合,该式定义为:

$$q = \frac{q_{\rm m} b c_{\rm e}}{1 + b c_{\rm e}} \tag{3}$$

式中: q_m 为修饰土对 Cr(VI)或 Cd²⁺的最大吸附量。 mmol·kg⁻¹;b 为修饰土对 Cr(VI)或 Cd²⁺的吸附表观平 衡常数,可以衡量吸附的亲和力大小。

模型拟合以逐步逼近法进行非线性拟合,拟合及 绘图均采用 Origin 8.5 软件。

吸附热力学参数的计算公式¹⁴如下:

 $\Delta G = -RT \ln b \tag{4}$

$$\ln \frac{b_{T_2}}{b_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
(5)

 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{6}$

2 结果与分析

2.1 不同修饰土样对吸附的影响

各供试土样对 Cr(\mathbf{M})、Cd²⁺的吸附等温线分别见 图1 和图 2。采用 Langmuir 模型拟合各修饰土样对 Cr (\mathbf{M})、Cd²⁺的吸附等温线(表 2),相关系数均达到极显 著水平(P<0.01),说明修饰土样对 Cr(\mathbf{M})、Cd²⁺的吸 附符合 Langmuir 等温吸附模型。

不同修饰土样对 Cr(\mathbf{M})的吸附量随 Cr(\mathbf{M})平衡 浓度的增大均有不同程度增加,在相同平衡浓度下, 两个修饰比例 BS-12(50BS、100BS)基础上的 BS-12+ DTAB 复配修饰土的吸附量与复配修饰土中 DTAB 比例成正比(图 1)。表 2 中各修饰土样对 Cr(\mathbf{M})的最 大吸附量(q_m)介于 8.82~205.67 mmol·kg⁻¹之间,各修 饰土样的最大吸附量与图 1 中的平衡吸附量表现出 相同的大小顺序,对 Cr(\mathbf{M})的平衡吸附量均呈现BS+ 150DT>BS+100DT>BS+50DT>BS+25DT>BS>CK 的趋 势。50BS 和 100BS 修饰土样对 Cr(\I)的最大吸附量与 CK 相比均有很大程度提高,分别提高 1.40、5.16 倍; 50BS+25DT、50BS+50DT、50BS+100DT 和 50BS+150DT 复配修饰土对 Cr(\I)的最大吸附量分别是50BS 修饰 土 的 1.29、1.76、3.08、3.95 倍;100BS+25DT、100BS+ 50DT、100BS+100DT 和 100BS+150DT 复配修饰土对 Cr(\I)的最大吸附量分别是 100BS 修饰土的 1.05、 2.60、2.99、3.79 倍。以上结果说明 DTAB 和 BS-12 的 修饰均增加了膨润土对 Cr(\I)的吸附能力。

图 2 表明,各修饰土对 Cd²⁺吸附等温线均呈 L 型,在实验浓度范围内吸附均未达到最大值。各修饰 土样对 Cd²⁺的平衡吸附量随 DTAB 修饰比例的增加 而降低,呈现 BS>CK>BS+25DT>BS +50DT>BS+ 100DT>BS+150DT 的趋势,与不同修饰土样对 Cr(VI) 吸附趋势正好相反。表 2 中 Langmuir 等温吸附模型 拟合的最大吸附量可以看出,各供试土样对 Cd²⁺最大 吸附量的高低顺序与图 2 吸附等温线所得结论一致。 50BS 和 100BS 两性修饰土的最大吸附量分别为 CK 的 1.01、1.08 倍;50BS+DT 复配修饰土最大吸附量为 相应 BS 两性修饰土的 0.74~1.03 倍,为 CK 土样的 0.75~1.04 倍;100BS+DT 复配修饰土最大吸附量为相 应 BS 两性修饰土的 0.74~0.89 倍,为 CK 土样的 0.80~0.96 倍。以上结果说明 BS-12 两性修饰膨润土 提高了膨润土对 Cd²⁺的吸附能力,BS-12 修饰比例增 大有利于对 Cd²⁺的吸附,而 DTAB 修饰比例增大对两 性修饰土吸附 Cd²⁺具有抑制作用。

对比 BS-12+DTAB 复配修饰土样对 Cr(\mathbf{M})、Cd²⁺ 的吸附,BS-12 两性修饰土对吸附 Cr(\mathbf{M})、Cd²⁺的吸 附能力均强于原土,而且均呈现 100BS>50BS>CK 的 趋势,具有一致性;而 BS-12+DTAB 复配修饰土对 Cr(\mathbf{M})、Cd²⁺的吸附存在明显的差异,对 Cr(\mathbf{M})的吸 附量随 DTAB 修饰比例的增加而增加,但对 Cd²⁺的吸

2

平衡浓度/mmol・L⁻¹

Equilibrium concentrations

С

2

平衡浓度/mmol·L⁻¹ Equilibrium concentrations

-V-50BS+50DTAB -V-50BS+100DTAB -V 50BS+150DTAB

1

0

1

-0-100BS

-D- 50BS

3

3

-2-100BS+25DTAB

4

4

249

166

83

0

279

186

0

-C-CK

Adsorpation amount of Cd²⁺

Cd²⁺吸附量/mmol·kg⁻¹

0

-D-CK

Adsorpation amount of Cd²⁺

Cd²⁺吸附量/mmol·kg⁻¹



图 2 不同 BS-12+DTAB 复配修饰膨润土对 Cd²⁺吸附等温线 Figure 2 Adsorption isotherms of Cd²⁺ on BS-12+DTAB modified bentonite

-V-100BS+50DTAB -0-100BS+100DTAB -100BS+150DTAB

表 2 不同修饰土样对 Cr(VI)、Cd²⁺吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Cr(VI) and Cd²⁺ adsorption isotherms on different modified bentonites

十代	处理 - Treatments	Cr(V	[)	Cd ²⁺			
山中 Soil samples		相关系数 r Correlation coefficients r	$q_{ m m}$ /mmol • kg ⁻¹	b/L·mol ⁻¹	相关系数 r Correlation coefficients r	$q_{ m m}/ m mmol \cdot kg^{-1}$	b/L·mol ⁻¹
单一修饰 Single	СК	0.918 0**	8.82	177.07	0.924 2**	215.66	1 774.00
modification	50BS	0.923 4**	21.18	162.07	0.979 0**	218.79	4 420.85
	100BS	0.954 4**	54.29	120.73	0.973 6**	232.38	5 623.87
复配修饰 Combined	50BS+25DT	0.983 3**	27.26	392.85	0.952 9**	225.30	1 326.72
modification	50BS+50DT	0.935 1**	37.34	276.12	0.948 9**	209.80	1 069.05
	50BS+100DT	0.971 0**	65.25	150.42	0.965 6**	184.04	807.61
	50BS+150DT	0.984 4**	83.57	94.92	0.950 5**	161.16	780.46
	100BS+25DT	0.982 0**	57.14	123.27	0.945 3**	206.17	1 326.94
	100BS+50DT	0.992 0**	141.31	51.98	0.978 8**	196.08	841.39
	100BS+100DT	0.988 0**	162.25	57.04	0.962 8**	194.84	506.84
	100BS+150DT	0.969 2**	205.67	61.19	0.936 1**	171.65	538.80

注:** 表示在 0.01 水平上相关显著,在自由度 f=8、P=0.01 时,r=0.765。

Note: ** indicates significance at 0.01 level(r=0.765 at P=0.01 when the degree of freedom f=8).

附量却随DTAB 修饰比例的增加而降低。比较两种重 金属最大吸附量的大小,Cd²⁺的最大吸附量分别是 Cr(VI)的24.45(CK)、10.33(50BS)、4.28(100BS)、8.26 (50BS+25DT)、5.62(50BS+50DT)、2.82(50BS+100DT)、 1.93(50BS+150DT)、3.61(100BS+25DT)、1.39(100BS+ 50DT)、1.20(100BS+100DT)、0.83(100BS+150DT)倍, CK 对 Cd²⁺的吸附量远远高于对 Cr(VI)吸附量,两性 及其复配修饰降低了对两种重金属吸附的差异性,而 且这种差异随修饰比例的增大而减小。这显然是随修 饰比例上升,对 Cd²⁺的吸附量下降而对 Cr(VI)吸附量 上升的结果,在高修饰比例下,对 Cr(VI)吸附量甚至 超过了对 Cd²⁺的吸附量。

2.2 温度对吸附的影响

各供试土样在 10~40 ℃范围内对 Cr(VI)和 Cd²⁺ 的吸附变化见图 3。以 Langmuir 模型拟合的参数 *b* 值 (取 10 ℃和 40 ℃条件下)计算出对 Cr(VI)和 Cd²⁺吸 附的热力学参数,结果见表 3。各土样对 Cr(VI)和 Cd²⁺吸 附的热力学参数 ΔG <0 且 ΔS >0,说明该吸附过 程均呈现为熵增并自发进行。随温度的升高,CK、 50BS 和 100BS 修饰土对 Cr(VI)的吸附量由 10 ℃至 40 ℃分别增加了 64.90%、22.59%和 10.95%,呈现增 温正效应, ΔH >0 说明吸附过程吸热;而 50BS+50DT、 50BS+150DT、100BS+50DT 和 100BS+150DT 复配修 饰土对Cr(VI)的吸附量由 10 ℃至 40 ℃分别降低了 3.80%、12.04%、16.53%和 6.01%,呈现增温负效应, 其 ΔH <0 表明吸附过程放热,显示出在对 Cr(VI)吸 附过程中 BS-12 单一修饰与 BS-12+DTAB 复配修饰 具有相反的温度效应。

随着温度的升高,CK、50BS 和 100BS 修饰土对 Cd²⁺的吸附量由 10 ℃至 40 ℃分别增加了 15.86%、 13.12% 和 6.17%,且 50BS+50DT、50BS+150DT、100BS+ 50DT 和 100BS+150DT 复配修饰土对 Cd²⁺的吸附量 由 10 ℃至40 ℃分别增加了 23.91%、36.04%、29.84% 和 40.27%。两性及其复配修饰土样对 Cd²⁺的吸附具 有相同的增温正效应,且各土样对 Cd²⁺吸附的热力学 参数 Δ*H* 均大于 0,吸附呈现吸热过程,BS-12+DTAB 复配修饰对 Cd²⁺、Cr(VI)的吸附差异较大,显示两者 吸附机制的较大差异。

2.3 pH 对吸附的影响

对比不同 pH 值条件下各供试土样对 Cr(VI)和 Cd²⁺的吸附变化(图 4),可以看出两种重金属的吸附 呈现相反的变化趋势,随溶液 pH 值的升高,各修饰 土样对 Cr(VI)的吸附量均逐渐降低,且均在 pH=2 时 最大,但对 Cd²⁺的吸附量逐渐增加,对 Cd²⁺的吸附均 在 pH=7 时最大。以上结果显示 pH 的变化对土样吸 附 Cr(VI)和 Cd²⁺的影响较大,酸性环境有利于土样对 Cr(VI)吸附,而不利于其对 Cd²⁺的吸附。

2.4 离子强度对吸附的影响

各供试土样在不同的离子强度范围内对 Cr(VI) 和 Cd²⁺的吸附变化见图 5。离子强度对修饰土吸附 Cr(VI)和 Cd²⁺均具有较大影响,随着离子强度增加, 各土样对 Cr(VI)和 Cd²⁺的吸附量均降低。随离子强度



different modified bentonites

Figure 4 Effect of pH on Cr($\ensuremath{\mathrm{VI}}$) and Cd^2+ adsorption on different modified bentonites

温度/℃ Temperature	处理 - Treatments	Cr(VI)			Cd ²⁺				
		$b/L \cdot mol^{-1}$	表观热力学参数			1/I 1-1	表观热力学参数		
			$\Delta G/\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	$\Delta H/\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	$\Delta S/J \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$	0/L•mol	$\Delta G/\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	$\Delta H/\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	$\Delta S/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
10	СК	136.87	-11.57	7.87	68.71	939.66	-16.11	12.02	99.40
	50BS	98.03	-10.79	8.96	69.77	2779	-18.66	25.33	155.42
	100BS	102.95	-10.90	13.69	86.91	3 428.45	-19.15	26.11	159.93
	50BS+50DT	230.39	-12.80	-9.83	10.49	1 072.66	-13.99	13.76	98.08
	100BS+50DT	61.88	-9.71	-7.30	8.52	812.73	-13.99	10.50	86.53
40	СК	188.6	-13.63	7.87	68.71	1 533.43	-17.26	12.02	103.47
	50BS	141.2	-12.88	8.96	69.77	7 797.21	-21.09	25.33	164.00
	100BS	179.83	-13.51	13.69	86.91	9 931.32	-21.65	26.11	168.78
	50BS+50DT	154.36	-13.11	-9.83	10.49	670.39	-15.31	13.76	102.74
	100BS+50DT	45.97	-9.96	-7.30	8.52	586.91	-15.00	10.50	90.09

表 3 热力学参数 Table 3 Thermodynamic parameters

(在 0.001~0.1 mol·L⁻¹之间)的增大,各修饰土样对 Cr(VI)和 Cd²⁺的吸附量均下降,且下降趋势明显;离 子强度在 0.1~0.5 mol·L⁻¹之间,各修饰土样对Cr(VI) 的吸附量几乎不再变化,而对 Cd²⁺的吸附量仍呈递减 趋势。

3 讨论

膨润土的矿物组成以蒙脱石为主,其对 Cd²⁺的吸 附主要依靠层间及外表面的负电荷吸附点位。膨润土 表面存在的负电荷,因对 Cr(VI)的电性斥力减弱了





对 Cr(M)的吸附作用,但 Cr(M)可以通过共价键专 性吸附与膨润土结合,化学吸附是膨润土对 Cr(Ⅵ) 离子的主要吸附机制¹⁹。BS-12 对膨润土的修饰是通 过分子链正电荷端与膨润土表面的负电荷位点通过 离子交换模式结合,同时 BS-12 的长碳链形成有机 相覆盖在土样表面,更多的 BS-12 能以疏水结合 模式吸附在土样有机相表面,使得亲水性的正负电 荷基团向外,其通过外表面的正电荷基团与阴离子 Cr(\I)形成电性吸引,故对 Cr(\I)的吸附量高于未 修饰膨润土[18-19],且随修饰比例的增加这种吸附的趋 势增大。而土样表面外端存在的负电荷基团对阳离子 Cd²⁺形成电性吸引,同时 BS-12 分子上的负电荷及其 可能形成的五元环络合结构的作用同样也增强了对 Cd²⁺的吸附能力。因此,随着 BS-12 修饰比例的增大, BS-12 修饰土样均增强了对 Cr(VI)和 Cd²⁺的吸附能 力,二者具有一致性。应该指出的是,由于 BS-12 两 性修饰土表面疏水性的增加,一定程度上增强了对亲 水性 Cr(II)、Cd²⁺吸附的阻力,因而需要从外界吸收 能量克服这种阻力。这也就是BS-12单一修饰膨润 土对 Cr(VI)、Cd²⁺吸附均呈现增温正效应的原因。

农业环境科学学报 第36卷第9期

DTAB 复配 BS-12 修饰土样后,DTAB 的正电荷 端与 BS-12 的负电荷基团以及未被 BS-12 覆盖的膨 润土表面的负电荷的吸附点位通过静电引力相吸附, 促使土样表面疏水性进一步增强,同时 DTAB 的疏水 长碳链以疏水作用吸附在 BS-12 修饰土表面的有机 相,使得正电荷端向外,增强了复配修饰土样对阴离 子 Cr(VI)的吸附能力,相应增强了对 Cd²⁺的静电排斥 力,进而降低了对 Cd²⁺的吸附能力^[10,14]。这也就解释了 BS+DTAB 复配修饰土对 Cr(VI)、Cd²⁺的不同温度效 应。故 BS-DT 复配修饰膨润土表面的电荷类型及电 荷数量的多少,是决定 Cr(VI)和 Cd²⁺吸附差异的主要 因素。

pH 主要影响的是各修饰土样表面的电荷特征及 其 Cr(M)和 Cd^{2+} 的存在形态,进而影响 Cr(M)和 Cd²⁺的吸附特征。从土壤表面电荷特征上看,低 pH 值 (酸性环境)条件下,土样表面正电荷增多,负电荷减 少,有利于吸附阴离子型的 Cr2O²7和 CrO²4,而对于阳 离子 Cd²⁺的吸附不利;随 pH 升高,平衡溶液中 OH 浓 度增加, 土样表面负电荷增强以及 BS-12 亲水基团 存在的部分可变负电荷,均对 Cd²⁺的吸附产生促进作 用,但同时对 Cr(M)的电性吸附产生排斥作用,不利 于 CrO²-吸附,结果使 Cr(VI)离子的吸附能力下降。这 与 Akar 等^[20]和 Brum 等^[21]所发现的低 pH 值时对 Cr(VI)去除率较高完全相符。从Cr(VI)和Cd²⁺的存在 形态上看,较高的 pH 值有利于 Cd²⁺的水解,因为羟基 阳离子(MOH⁺)在土壤表面吸附靠近时所需克服的能 障较低^[22],土壤和黏土矿物对 MOH⁺的吸附亲和力大 于自由金属离子 M²⁺,所以较高的 pH 值有利于土壤 对 MOH⁺的吸附。低 pH 条件下,Cr(VI)主要以 HCrO₄ 形态存在,随着 pH 的升高,将逐渐向 CrO4 转变,增强 土壤对 Cr 的排斥力^[23]。

离子强度增大一定程度上导致双电层被压缩,静 电引力距离减小^[24-25],同时 K⁺大量占据土壤表面的负 点位电荷,NO₅大量占据土壤表面的正点位电荷,使 得电性吸附点位吸附的离子趋于饱和,因此降低了 土壤对 Cr(VI)和 Cd²⁺的电性吸附作用;同时离子强 度的增大使得体系中离子间的相互作用增强,离子 活度系数的减少也导致 Cr(VI)和 Cd²⁺的有效浓度降 低^[22,26-27]。因此,离子强度增大不利于对 Cr(VI)和Cd²⁺ 的吸附。

4 结论

(1)BS-12 修饰膨润土增加了其对 Cr(\I)和 Cd²⁺

2017 年 9 月 谢 婷,等: BS-12+DTAB 复配修饰膨润土吸附 Cr(VI)和 Cd²⁺的研究

的吸附能力。

(2)BS-12+DTAB 复配修饰膨润土对 Cr(VI)的 吸附能力随 DTAB 复配修饰比例的增大而增强,而 DTAB 修饰比例增大对两性修饰土吸附 Cd²⁺具有抑制作用,使 Cd²⁺吸附能力减弱。

(3)温度对修饰后的膨润土吸附 Cr(\I)和 Cd²⁺两 种离子具有不同的影响特征,BS-12+DTAB 修饰土对 Cr(\I)吸附呈现增温负效应,反应是自发进行的放热 现象,而对 Cd²⁺的吸附为增温正效应特征,反应是自 发进行的吸热反应。

(4)溶液初始 pH 值的升高有利于各修饰土样对 Cd²⁺的吸附,不利于对 Cr(**N**)的吸附。

(5)离子强度的增加使各修饰土样对 Cr(VI)和 Cd²⁺的吸附量降低。

(6)BS-12+DTAB 复配修饰膨润土表面的电荷类型和电荷数量是决定其吸附量的主要原因。

参考文献:

[1] 杨萃娜, 丁述理. 膨润土对废水中 Cu²⁺的吸附性能研究[J]. 河北工业 大学学报(自然科学版), 2011, 28(2):75-78.

YANG Cui-na, DING Shu-li. Study on adsorption of Cu²⁺ in wastewater with bentonite[J]. *Journal of Hebei University of Engineering(Natural Science Edition)*, 2011, 28(2):75–78.

[2] 许秀云, 蔡玉曼. 改性沸石对重金属离子竞争吸附特性研究[J]. 地质 学刊, 2010, 34(1):92-97.

XU Xiu-yun, CAI Yu-man. Study on competitive absorption propenies for heavy metal ions by modified zeolite[J]. *Journal of Geology*, 2010, 34 (1):92–97.

- [3] 周建兵, 吴平霄, 朱能武, 等. 十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对 Cu^{2*}、Cd^{2*}的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(1):88-96. ZHOU Jian-bing, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu, et al. Adsorption of Cu^{2*} and Cd^{2*} by SDS-modified montmorillonite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(1):88-96.
- [4] 马麟莉, 孟昭福, 杨淑英, 等. BS-Tween20 复配修饰膨润土对 Cd²⁺吸附的研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(6):1309-1316.
 MA Lin-li, MENG Zhao-fu, YANG Shu-ying, et al. Cd²⁺ adsorption of BS-Tween20 compounded modified bentonite[J]. *Journal of Soil Science*, 2014, 51(6):1309-1316.
- [5] 宋 玄, 李 裕, 张 茹. 铬污染土壤修复技术研究[J]. 山西化工, 2014(1):86-88.
 SONG Xuan, LI Yu, ZHANG Ru. Technical study of chromium contami-

nated soil remediation[J]. Shanxi Chemical Industry, 2014(1):86–88.

- [6] 刘 俐,高新华,宋存义,等. 土壤中镉的赋存行为及迁移转化规律研究进展[J]. 能源环境保护, 2006, 20(2):6-9.
 LIU Li, GAO Xin-hua, SONG Cun-yi, et al. Progress in the study of cadmium occurrence and transportation in soils[J]. *Energy Environmental Protection*, 2006, 20(2):6-9.
- [7] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol

and cadmiumon amphoteric modified soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159(2/3):492-498.

- [8] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(2):235–245.
- [9] 李文斌, 孟昭福, 吴 琼, 等. 不同修饰模式高岭土的表征及对 CrO² 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):677-683.
 LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, et al. Surface characteristics and CrO²₄ adsorption of kaolin with different modification[J]. *Journal of A gro-Environment Science*, 2016, 35(4):677-683.
- [10] 李 彬. BS-12 和 CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚、Cd²⁺和 CrO²⁺平 衡吸附的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014.
 LI Bin. Studies on the equilibrium adsorption of amphoteric-cationic modified bentonites to Cd²⁺, CrO²⁺₄ and phenol[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [11] 李文斌, 孟昭福, 刘 泽, 等. 两性与两性复配修饰膨润土增强塿土 吸附 Cr(VI)的研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(10):3810–3817.
 LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, LIU Ze, et al. Enhanced absorption of Cr(VI) on Lou soil by amphoteric and amphoteric-cationic modified bentonite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10):3810–3817.
- [12] 李文斌, 孟昭福, 刘 泽, 等. 添加复合吸附剂对土吸附菲和 Cr(\I) 的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 37(11):4419-4427.
 LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, LIU Ze, et al. Effect of adding compound adsorbent on phenanthrene and Cr(\I) absorption by Lou soil[J]. A cta Scientiae Circumstantiae, 2016, 37(11):4419-4427.
- [13] 王泽民,周凤岐,马小凡,等. 膨润土的提纯及应用研究[J]. 非金属 矿, 1999, 22(3):19-20.
 WANG Ze-min, ZHOU Feng-qi, MA Xiao-fan, et al. Purification and application of bentonite[J]. *Non-Metallic Mines*, 1999, 22(3):19-20.
- [14] 李文斌,杨淑英,孟昭福,等.DTAB 对两性膨润土的复配修饰机制和吸附菲的影响[J].农业环境科学学报,2015,34(9):1722-1729. LI Wen-bin, YANG Shu-ying, MENG Zhao-fu, et al. Composite modification mechanism of different BS-12 bentonite with DTAB and their adsorption for phenanthrene[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(9):1722-1729.
- [15]李 婷.两性修饰膨润土对苯酚和 Cd²⁺的平衡吸附特征[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.

LI Ting. Equilibrium adsorption characteristics of amphoteric modified bentonites to Cd(II) and phenol[D]. Yangling: Northwest A&F Uni-versity, 2012.

- [16] Chen Y G, Ye W M, Yang X M, et al. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(2):329–336.
- [17] Mouton J, Mercier G, Blais J F. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 197(1/2/3/4):381-393.
- [18] 曹 福,刘 瑾. 有机改性膨润土对铬的吸附特性研究[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2011, 25(4): 387-389.
 CAO Fu, LIU Jin. Study on adsorption characteristic of chromium by organic modified bentonite[J]. Journal of Jiangsu University of Science

and Technology(Natural Science Edition), 2011, 25(4): 387-389.

1786

- [19] Sarkar B, Xi Y F, Megharaj M, et al. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad [®] 2HT-75 organoclays[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1/2/3):87-97.
- [20] Akar S T, Yetimoglu Y, Gedikbey T. Removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: Effect of activation and modification[J]. *Desalination*, 2009, 244(1/2/3):97– 108.
- [21] Brum M C, Capitaneo J L, Oliveira J F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(3):270–272.
- [22] 孙莹莹, 徐绍辉. 不同 pH 值和离子强度下土壤 Zn²⁺/Cd²⁺/NH; 的运移特征[J]. 农业工程学报, 2013, 29(12):218-227. SUN Ying-ying, XU Shao-hui. Characteristic of Zn²⁺/Cd²⁺/NH; transport in soils with different pH value and ionic strength[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(12):218-227.
- [23] 王 强, 刘双营, 黄玉明, 等. 水钠锰矿对 Cr(Ⅲ)离子的吸附解吸 及氧化行为[J]. 土壤学报, 2010, 47(1):64-70.

WANG Qiang, LIU Shuang-ying, HUANG Yu-ming, et al. Cr(III) adsorption, desorption and oxidation by birnessite[J]. Acta Pedolog-

ica Sinica, 2010, 47(1):64-70.

[24] 王 强, 宋娇艳, 曾 微, 等. 紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸 持特征及影响因素[J]. 环境科学, 2016, 37(2):726-733.
WANG Qiang, SONG Jiao-yan, ZENG Wei, et al. Characteristics of adsorption leaching and influencing factors of dimethyl phthalate in pur-

ple soil[J]. Enviromental Science, 2016, 37(2):726–733.
[25] 宋娇艳, 袁 林, 杨志丹, 等. 铁锰复合氧化物对铅离子的吸附特征

及影响因素研究[J]. 西南大学学报, 2014, 36(7):135-142. SONG Jiao-yan, YUAN Ling, YANG Zhi-dan, et al. On adsorption of leed ions on Fe-Mn composite oxide and its influencing factor[J]. *Journal of Southwest University*, 2014, 36(7):135-142.

[26] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. 土壤学报, 2003, 40(6):845-851.
ZOU Xian-zhong, XU Jian-min, ZHAO An-zhen, et al. Effect of ionic strength and pH on interaction between Cu²⁺ and variable charge soils
[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6):845-851.

[27] Li J, Hu J, Sheng G, et al. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite[J]. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering A spects, 2009, 349(1):195–201.