

李文斌, 邓红艳, 李雪连, 等. 菌粉、两性黏土复合活性硅酸钙对 Cu^{2+} 的吸附和阻滞效应[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 711-717.

LI Wen-bin, DENG Hong-yan, LI Xue-lian, et al. Cu^{2+} adsorption and retardation effect of compound adsorbent by adding bacterium powder and amphoteric modified clay in active calcium silicate[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4): 711-717.

菌粉、两性黏土复合活性硅酸钙对 Cu^{2+} 的吸附和阻滞效应

李文斌^{1*}, 邓红艳¹, 李雪连¹, 刘伟², 雷刚刚¹, 孟昭福^{2,3}, 罗川¹, 王腾²

(1.西华师范大学环境科学与工程学院, 四川南充 637009; 2.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 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:为了探究菌粉、BS黏土复合硅酸钙材料对 Cu^{2+} 的吸附特征及阻滞效果, 分别将啤酒酵母菌粉和 100% CEC 的 BS-12(十二烷基二甲基甜菜碱)修饰膨润土以质量比 10%、25% 和 50% 与硅酸钙(CK)组配, 形成 J-Ca(菌粉+硅酸钙)和 BS-Ca(BS黏土+硅酸钙)两类复合材料。批处理法研究不同 pH 值和温度条件下复合材料对 Cu^{2+} 的等温吸附特征, 并采用运移模型验证两类复合材料对 Cu^{2+} 的阻滞效应。结果表明, 随着菌粉添加比例的增加, J-Ca 材料对 Cu^{2+} 的吸附能力逐渐降低, 而 BS-Ca 材料对 Cu^{2+} 的吸附量随 BS 黏土添加比例的增加而增大; 相同菌粉和 BS 黏土添加比例下, 复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量表现为 BS-Ca>CK>J-Ca。两类复合材料对 Cu^{2+} 的吸附是一个自发、吸热(50%BS-Ca 除外)和熵增的反应过程。10~30 °C 范围内, 温度对 CK 和 10%J-Ca 吸附 Cu^{2+} 的影响不大, 而 25%J-Ca 和 50%J-Ca 对 Cu^{2+} 的吸附量在不同温度处理下差异显著; 当 BS 黏土添加比例达到 50% 时, BS-Ca 吸附 Cu^{2+} 的温度效应开始从增温正效应向增温负效应转变。随着溶液 pH 值的升高, 两类材料对 Cu^{2+} 的吸附量均有不同程度的增加。饱和水土柱运移试验中 Cu^{2+} 穿透的体积数表现为 25%J-Ca<CK<25%BS-Ca, 出流浓度峰值表现为 25%J-Ca>CK>25%BS-Ca; CK、25%J-Ca 和 25%BS-Ca 对 Cu^{2+} 的吸附率均达到了 95% 以上, 且阻滞因子显示出 25%BS-Ca>CK>25%J-Ca。

关键词:啤酒酵母菌; BS黏土; Cu^{2+} ; 吸附量; 阻滞

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)04-0711-07 doi:10.11654/jaes.2017-1478

Cu^{2+} adsorption and retardation effect of compound adsorbent by adding bacterium powder and amphoteric modified clay in active calcium silicate

LI Wen-bin¹, DENG Hong-yan¹, LI Xue-lian¹, LIU Wei², LEI Gang-gang¹, MENG Zhao-fu^{2,3}, LUO Chuan¹, WANG Teng²

(1.College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China; 2.Department of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3.Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: To study the adsorption characteristics and retardation effects of Cu^{2+} under different compound adsorbents mixed by bacterium powder, BS(BS-12, dodecyl dimethyl betaine) modified clay and active calcium silicate, *Saccharomyces cerevisiae* and BS-modified bentonite (Bentonite modified by modified ratio of 100% CEC of Bentonite) were mixed in active calcium silicate(CK), with a mass ratio of 10%, 20%, and 50% as the compound adsorbents (J-Ca and BS-Ca), and batch method was used to analyze the Cu^{2+} adsorption isotherms of the samples under different environmental conditions, such as under different pH and temperature values, also the Cu^{2+} retardation effects of the compound adsorbents were identified. The Cu^{2+} adsorption capacity of the J-Ca gradually decreased as the proportion of bacterium powder increased, whereas the adsorption of Cu^{2+} by the BS-Ca increased as the proportion of BS clay increased. The adsorption of Cu^{2+} by the J-Ca and BS-Ca in the same proportion of bacterium powder and BS clay decreased as follows: BS-Ca>CK>J-Ca. The adsorption of Cu^{2+} by the adsorbents was a spontaneous process that increased both enthalpy (except 50%BS-Ca) and entropy. Temperature had no significant effect on the Cu^{2+} adsorption of either the CK or the 10%J-Ca at 10~30 °C but did significantly affect the 25%J-Ca and 50%J-Ca. As the proportion of BS clay increased to 50%, the effect of temperature on the adsorption of Cu^{2+} by the BS-Ca changed from

收稿日期: 2017-09-26 录用日期: 2017-11-15

作者简介: 李文斌(1985—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为土壤污染治理。E-mail: lwb062@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271244); 四川省教育厅科研项目(18ZB0576)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41271244); The Scientific Research Fundation of the Education Department of Sichuan Province, China(18ZB0576)

positive effect to negative effect. In addition, the adsorption of Cu^{2+} by the two materials increased with increasing pH. (3) In the saturated soil and column migration tests, the volume of penetrated Cu^{2+} increased as follows: 25%J-Ca < CK < 25%BS-Ca. Meanwhile, the outflow concentration peak decreased as follows: 25%J-Ca > CK > 25%BS-Ca. The adsorption rate of the CK, 25%J-Ca, and 25%BS-Ca were all above 95%, and the relative retardation factors of the materials were as follows: 25%BS-Ca > CK > 25%J-Ca.

Keywords: *Saccharomyces cerevisiae*; BS modified clay; Cu^{2+} ; adsorption amount; retardation

铜是土壤环境中的重要养分元素,但土壤中铜元素过多也会对动植物产生毒害作用^[1]。近年来,随着畜牧养殖业的高速发展,兽药和饲料中大量的铜元素通过畜禽粪便和养殖废水进入土壤环境,造成了土壤中铜污染的累积和加剧,对农产品和地下水的安全造成了隐患^[2-3]。采用高吸附材料对 Cu^{2+} 进行吸附固定是有效方法之一^[4-5],因此研究 Cu^{2+} 在材料上的吸附特征和反应机制,对于维持农业可持续发展具有重要意义。

目前研究较多的吸附材料有生物炭^[6-7]、改性黏土矿物^[8]、农林废弃物^[9]、菌类藻类^[10]等环境材料,改性黏土矿物由于廉价易得常被用于污染治理工作中。研究显示,铜元素在土壤中主要以阳离子形式存在,其在黏土矿物中的富集量与矿物表面的电荷特征密切相关,且吸附作用主要为离子交换(受电荷量影响)和静电引力(受电荷密度影响)^[11-13]。成杰民等^[8]采用有机(十六烷基三甲基溴化铵)改性膨润土对 Cu^{2+} 进行吸附,结果显示吸附模式为优惠吸附, Cu^{2+} 最大吸附量为 $98.43 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。混合修饰相关研究显示,阴离子+阳离子表面活性剂改性膨润土对电镀废水中 Cu^{2+} 的吸附率也达到了 97.8%^[14],双阳离子改性膨润土对 Cu^{2+} 的吸附量相比未修饰膨润土也有 10~20 倍的提高^[15]。孟昭福等^[16]、Li 等^[17]研究两性修饰膨润土对重金属离子的吸附也具有较好的效果,并证实吸附机制以静电引力为主。

随着环境微生物学的飞速发展,细菌^[18]、真菌^[19]和藻类^[20]等被广泛应用于重金属污染修复工作中。李青彬等^[21]采用芽孢杆菌对 Cu^{2+} 污染废水进行处理发现其处理效果受初始 pH 值、初始 Cu^{2+} 浓度和接触时间影响较大,最佳条件下生物吸附量为 $256.22 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同时有研究显示铜绿假单胞菌对 Cu^{2+} 的吸附效果随处理时间呈先上升后平稳的变化趋势并在 2 h 后达到稳定, Cu^{2+} 投菌量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 5~8 时吸附效果较理想^[22],而采用固定化铜绿假单胞菌处理 Cu^{2+} 可缩短时间至 40 min^[23]。啤酒酵母菌来源丰富,相关研究显示其对 Cu^{2+} 的吸附在 pH 值 4.5、吸附时间 1~1.5 h 和加菌量 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时去除率可达 67.6%^[24]。

活性硅酸钙作为一种用途广泛的功能材料,在重

金属污染处理中具有一定的应用价值^[25],但天然硅酸钙吸附性能较差。研究表明两性膨润土、菌类对 Cu^{2+} 均有较好的去除效果,且不会对土壤环境造成污染,若使用两种材料配合活性硅酸钙去除 Cu^{2+} ,可在很大程度上提高 Cu^{2+} 吸附量,并缓解其对土壤和作物的危害,但目前该方面研究报道鲜见。为了探索复合吸附剂对 Cu^{2+} 的去除效果,采用啤酒酵母菌粉和 100% CEC 的 BS-12(十二烷基二甲基甜菜碱)修饰膨润土以 10%、25%和 50%加入硅酸钙中混合,形成两类复合材料。通过研究复合材料对 Cu^{2+} 的吸附特征及其在不同温度、pH 值条件下的吸附差异,并以复合材料对 Cu^{2+} 的阻滞实验验证吸附效果,以期菌粉、两性修饰土复合硅酸钙材料应用于增强吸附重金属污染研究提供参考价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试活性硅酸钙粒径约为 $15 \mu\text{m}$,长径比为 5:1~15:1,二氧化硅含量为 46%~51%,具有针状晶体结构,不溶于水,购于灵寿县崎峰矿产品加工厂,pH 值为 9.93,TOC 含量为 $1.34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,比表面积为 $114.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

供试菌粉采用活性啤酒酵母菌粉,黄褐色粉末或颗粒状,每克含活性菌群大于 6000 万个,水分含量低于 10%,购于广州鹏翔农业有限公司。

供试两性黏土采用 100%BS-12 修饰膨润土,以膨润土 CEC 为基础修饰一定比例 BS-12,湿法制得两性黏土(简称为 BS 黏土),样品 pH 值为 8.34,TOC 含量为 $185.23 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,CEC 为 $560.24 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,比表面积为 $6.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,层间距 1.96 nm。

Cu^{2+} 溶液采用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制,试剂为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂。

1.2 实验设计

以下实验设计中,每个处理均设 3 个重复。

1.2.1 复合材料对 Cu^{2+} 的吸附实验

(1)复合材料的组配

将菌粉、BS 黏土和活性硅酸钙的混合材料分别

定义为J-Ca和BS-Ca。

将菌粉、BS黏土分别按添加量10%、25%和50%加入活性硅酸钙中,充分混匀,得到10%、25%和50%J-Ca,10%、25%和50%BS-Ca,以活性硅酸钙(CK)作为对照。

(2)Cu²⁺质量浓度梯度设定

Cu²⁺浓度设0、20、40、60、100、150、200、300 μg·mL⁻¹和400 μg·mL⁻¹9个质量浓度,温度设为25℃,pH值为7。

(3)环境因素的影响

主要考虑的环境条件为温度和pH值。

实验温度设10、25、40℃(此时起始溶液pH值设为7)。

起始溶液pH值设为3、5和7(此时实验温度为25℃)。

1.2.2 复合材料对Cu²⁺的阻滞实验

分别选取CK、25%J-Ca和25%BS-Ca进行阻滞效果实验。

阻滞实验采用饱水土柱运移方法^[26],运移水力压头保持为100 cm。土柱为长度10.0 cm、内径4.0 cm的有机玻璃柱,每个土柱均在下端正中央开一圆形出水孔。土柱中土样高度为8.0 cm。装土时,需在柱子的上下端分别铺2张300目的滤布,以防止土壤颗粒漏出或随着运移溶液流出而损失,并尽可能保证各试验土柱装填条件相同。每个处理重复2次。

1.3 实验方法

1.3.1 Cu²⁺吸附实验

Cu²⁺吸附实验均采用批量平衡法进行,即分别称取0.200 0 g各复合材料于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Cu²⁺溶液。恒温振荡24 h,4800 r·min⁻¹离心10 min,上清液过0.45 μm滤膜,测定上清液中Cu²⁺的质量浓度,差减法确定Cu²⁺的平衡吸附量。

Cu²⁺采用UV-1200紫外可见分光光度计以二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定,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。

1.3.2 阻滞实验

试验首先用0.025 mol·L⁻¹、pH7.0的CaCl₂溶液自下而上反向穿过所有土柱,排出土柱内的气泡,然后调整入流方向,让溶液自上而下正向穿过所有土柱,每10 mL取1次样,测定出口Cl⁻含量。当土柱出流液Cl⁻浓度与入流的Cl⁻浓度相同时,换用反应性溶

液,即用0.01 mol·L⁻¹的Cu²⁺溶液穿过所有土柱,每50 mL取样,测定出口Cu²⁺浓度。当出口Cu²⁺浓度达到入流浓度并保持不变时,Cu²⁺完全穿透,接下来用0.01 mol·L⁻¹、pH7.0的CaCl₂溶液洗脱,每50 mL取样,测定出口Cu²⁺浓度,当出口Cu²⁺浓度为0时,试验结束,得到不同处理的流出曲线。

1.4 数据处理

选择Langmuir模型^[27]对Cu²⁺吸附等温线进行拟合,该式定义为:

$$q = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad (1)$$

式中: q 为供试土样对Cu²⁺的平衡吸附量,mmol·kg⁻¹; c 为溶液中Cu²⁺的平衡浓度,mmol·L⁻¹; q_m 为修饰土对Cu²⁺的最大吸附量,mmol·kg⁻¹; b 为修饰土对Cu²⁺的吸附表观平衡常数,可以衡量吸附的亲合力大小。

吸附热力学参数的计算公式^[28]如下:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (2)$$

$$\ln \frac{b_{T_2}}{b_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

模型拟合采用Curvexpert 1.3拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合;采用Sigmaplot 10.0软件进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同复合材料对Cu²⁺的等温吸附特征

两类复合材料对Cu²⁺的吸附量均随着平衡浓度的增加而增大,呈饱和吸附类型(图1)。对于J-Ca(菌+硅酸钙)材料来说,随着菌粉添加量的增加,各J-Ca材料对Cu²⁺的吸附能力逐渐降低,最大吸附量(q_m)分别相比CK降低了19.17%(10%J-Ca)、25.93%(25%J-Ca)和43.41%(50%J-Ca)。BS-Ca材料对Cu²⁺的最大吸附量为CK的1.23~1.95倍,且增加幅度随BS黏土添加量的增加而增加,表现为50%BS-Ca>25%BS-Ca>10%BS-Ca>CK的趋势。

相同菌粉和BS黏土添加比例下,复合吸附材料对Cu²⁺的吸附量表现为BS-Ca>CK>J-Ca。且表1显示相同添加量下J-Ca对Cu²⁺的吸附亲和力(b)比BS-Ca高,与吸附等温线的结果成反比,说明吸附量越大,其表面被占据的吸附点位越多,导致吸附亲和力降低。

10℃和40℃条件下,两种复合材料吸附Cu²⁺的表观自由能 ΔG 均小于0,吸附表现为自发反应,且

40 °C时自发性更强。CK、J-Ca 材料对 Cu^{2+} 的吸附焓变 ΔH 均大于 0, 说明 Cu^{2+} 吸附中存在吸热反应, 且随着菌粉添加量的增加, 吸热反应增强。BS-Ca 吸附 Cu^{2+} 的 ΔH 随着 BS 黏土添加比例的增加从大于 0 向小于 0 转变, 反应逐渐由吸热转为放热。CK 和两种复合材料对 Cu^{2+} 的吸附表观熵值 ΔS 均大于 0, 表现为熵增反应, 随着菌粉和 BS 黏土添加比例的增加, ΔS 值分别逐渐增加(J-Ca)和降低(BS-Ca), 显示菌粉的加入增加了 J-Ca 对 Cu^{2+} 吸附的混乱度, 而 BS 黏土的加入使吸附反应更加有序。

硅酸钙表面电荷主要为负电荷, 对于阳离子 Cu^{2+} 的吸附主要靠其表面的离子交换或共沉淀作用^[28], 吸附过程为弱的化学反应。啤酒酵母菌粉主要靠表面还原、络合或积累作用将 Cu^{2+} 固定, 实现对 Cu^{2+} 污染的修复, 该过程为化学作用^[29], 故菌粉的添加均降低了硅酸钙对 Cu^{2+} 的吸附能力, 与吸附焓变 ΔH 逐渐增大(吸热增强)结果相一致。BS 黏土表面修饰的 BS-12 亲水端正电荷与膨润土表面的负电荷通过离子交换结合, 同时其长碳链形成有机相覆盖在黏土表面, 更

多的 BS-12 通过疏水结合模式吸附在黏土有机相表面, 使得 BS-12 亲水端的正、负电荷基团向外, 黏土外表面的负电荷基团可以对 Cu^{2+} 形成电性吸引^[28], 吸附为物理反应过程。所以 BS-Ca 对 Cu^{2+} 的吸附存在不同机制的共同作用, 但随着复合吸附剂中 BS 黏土比例的增加, 其静电吸附作用更大幅度地增强, 促进了硅酸钙对 Cu^{2+} 吸附量的增加, 吸附过程随着温度的升高, 自发性增强, 吸附从吸热向放热转变。

2.2 温度和 pH 值对 J-Ca 和 BS-Ca 吸附 Cu^{2+} 的影响

温度在 10~40 °C 范围内, 供试 J-Ca 和 BS-Ca 材料对 Cu^{2+} 的吸附量见表 2, CK、J-Ca 对 Cu^{2+} 的吸附量在 10~40 °C 范围内均有不同程度升高, 升高幅度(比例)表现为 50%J-Ca(19.32%)>25%J-Ca(12.81%)>10%J-Ca(8.52%)>CK(2.79%)。CK 对 Cu^{2+} 的吸附量在不同温度处理下差异不显著, 而 25%J-Ca 和 50%J-Ca 在不同温度处理下差异显著。说明随着菌粉添加量的增加, J-Ca 材料对 Cu^{2+} 吸附的抑制作用受温度的影响增大。对于 BS-Ca 材料来说, 10%、25%和 50%BS-Ca 在 10~40 °C 范围内对 Cu^{2+} 的吸附分别有

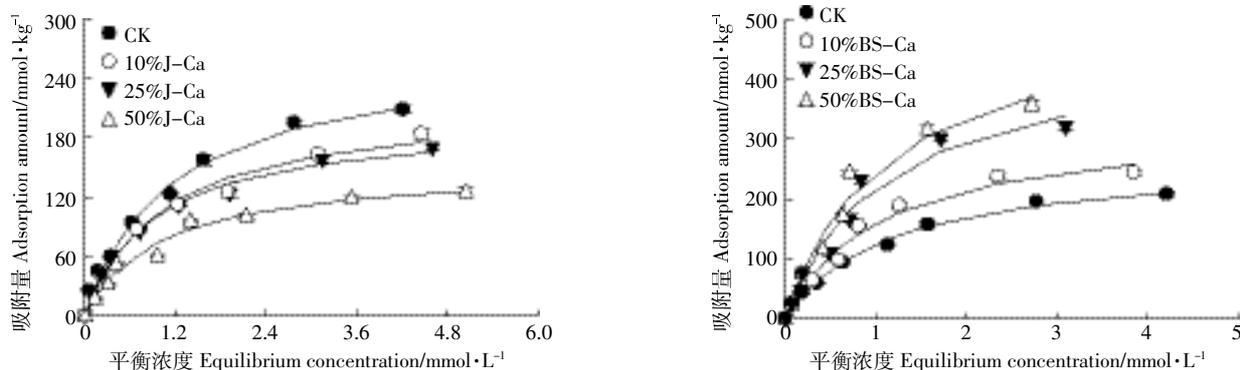


图 1 不同 J-Ca 和 BS-Ca 样品对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of Cu^{2+} on different J-Ca and BS-Ca samples

表 1 各供试样品吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 拟合参数和热力学参数

Table 1 Langmuir and thermodynamic parameters of Cu^{2+} adsorption

| 供试样品 Samples | Langmuir 模型拟合参数 Fitting parameters for Langmuir model | | | | 表观热力学参数 Thermodynamic parameters | | | |
|-----------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|--------|--|---|
| | 相关系数(r) Correlation coefficients | 标准差(S_d) Standard deviations | $q_m/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $b/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| | | | | | 10 °C | 40 °C | | |
| CK | 0.995 7** | 7.367 3 | 267.02 | 875.53 | -15.91 | -17.53 | 0.87 | 59.04 |
| 10%J-Ca | 0.992 4** | 8.272 8 | 215.84 | 963.33 | -16.24 | -17.65 | 4.34 | 71.70 |
| 25%J-Ca | 0.994 0** | 6.911 7 | 197.76 | 1 100.20 | -16.88 | -17.85 | 11.56 | 97.84 |
| 50%J-Ca | 0.989 6** | 6.973 8 | 151.11 | 1 003.75 | -16.88 | -17.68 | 13.97 | 105.79 |
| 10%BS-Ca | 0.992 2** | 12.287 1 | 329.14 | 932.89 | -16.12 | -17.71 | 1.60 | 62.22 |
| 25%BS-Ca | 0.985 2** | 21.933 4 | 459.54 | 900.76 | -16.01 | -17.68 | 0.41 | 57.92 |
| 50%BS-Ca | 0.988 1** | 21.369 0 | 520.04 | 902.95 | -15.96 | -17.74 | -1.24 | 52.28 |

注:**表示在 $P<0.01$ 水平上显著相关;在自由度 $f=8, P=0.01$ 时, $r=0.765$ 。下同。

Note:** indicates significant correlation at $P<0.01$ level; $r=0.765$ when $f=8$ and $P=0.01$. The same below.

2.89%、0.87%和-3.05%的变化,且在不同温度处理下无显著差异。随着BS黏土添加量的增加,温度效应开始从增温正效应向增温负效应转变。

CK、J-Ca对Cu²⁺的吸附为增温正效应,吸附伴随着吸热过程的发生。BS-Ca材料对Cu²⁺的吸附在10%和25%BS黏土添加量下为增温正效应,50%BS-Ca为增温负效应,吸附由吸热转变为放热过程。由前文机制分析可知,CK对Cu²⁺的吸附主要为化学(吸热)反应,菌粉对Cu²⁺的吸附主要为表面还原作用,该过程为化学吸附(吸热反应),BS黏土对Cu²⁺的吸附主要为物理(放热)的静电吸附作用。菌粉的加入促进了硅酸钙对Cu²⁺的化学吸附作用。而Cu²⁺吸附中温度效应的转变是BS黏土放热反应和硅酸钙吸热反应综合作用造成的。

表2显示在pH 3~7范围内,随溶液pH值的升高,各复合材料对Cu²⁺的吸附量均有不同程度的增加。CK和J-Ca对Cu²⁺的吸附量差异不显著,说明pH的变化对其吸附Cu²⁺的能力影响不大,主要是由于啤酒酵母菌的还原作用本身较弱,受pH值的影响整体较小,所以其对J-Ca吸附Cu²⁺的影响较小。对于BS-Ca材料来说,25%BS-Ca对Cu²⁺的吸附量在pH=3和

pH=7处理之间差异显著,而50%BS-Ca在不同pH值下差异显著,说明随着BS黏土添加比例的增大,材料吸附Cu²⁺受pH值的影响逐渐增大。主要是由于高pH值条件下,液相中OH⁻的浓度较高,促进了Cu²⁺的静电引力;同时BS黏土表面的BS-12在等电点(pH=5.1~6.1)以上显负电荷特征,增强了BS-Ca对Cu²⁺的静电吸引作用,促使Cu²⁺的吸附量增加^[30]。

2.3 不同复合材料对Cu²⁺的阻滞

以对流-弥散方程作为Cl⁻和Cu²⁺在土柱中的转移模型,采用美国盐渍土实验室开发的CXTFIT2.1软件对试验所得穿透曲线进行拟合并求取参数。示踪剂Cl⁻和Cu²⁺在3种样品(CK、25%J-Ca和25%BS-Ca)中的穿透曲线见图2。可以看出示踪剂Cl⁻在3种材料中的出流浓度比几乎均等于1,所以其影响可忽略,作为示踪剂比较合适。Cl⁻穿透曲线中出现拐点的时间25%J-Ca最早,25%BS-Ca最晚,主要是由于菌粉的加入使硅酸钙孔隙增多,孔隙水流速增大,拐点时间较早。而BS黏土由于质地较细,且存在有机相,对Cl⁻流动有阻碍作用,故拐点出现晚。

从不同材料中Cu²⁺的穿透洗脱曲线可以看出,Cu²⁺穿透的体积数分别为1.22(25%J-Ca)、1.70(CK)

表2 不同温度和pH值条件下供试样品对Cu²⁺的吸附量(mmol·kg⁻¹)

Table 2 The Cu²⁺ adsorption amount under different values temperature and pH values

| 处理 Treatments | CK | 10%J-Ca | 25%J-Ca | 50%J-Ca | 10%BS-Ca | 25%BS-Ca | 50%BS-Ca |
|---------------|---------|----------|---------|---------|----------|----------|----------|
| t=10 °C | 262.25a | 209.31b | 188.05c | 135.52c | 322.20a | 456.01a | 531.41a |
| t=25 °C | 267.02a | 215.84ab | 197.76b | 151.11b | 329.14a | 459.54a | 520.04a |
| t=40 °C | 269.57a | 227.15a | 212.14a | 161.70a | 331.51a | 459.98a | 515.22a |
| pH=3 | 265.04a | 211.52a | 195.27a | 150.28a | 327.22a | 441.24b | 502.39c |
| pH=5 | 267.02a | 215.84a | 197.76a | 151.11a | 329.14a | 459.54ab | 520.04b |
| pH=7 | 271.22a | 216.27a | 197.98a | 155.24a | 334.58a | 469.31a | 549.20a |

注:不同小写字母代表处理在0.05水平差异显著。下同。

Note: Different letters indicate significant differences at 0.05 level among treatments. The same below.

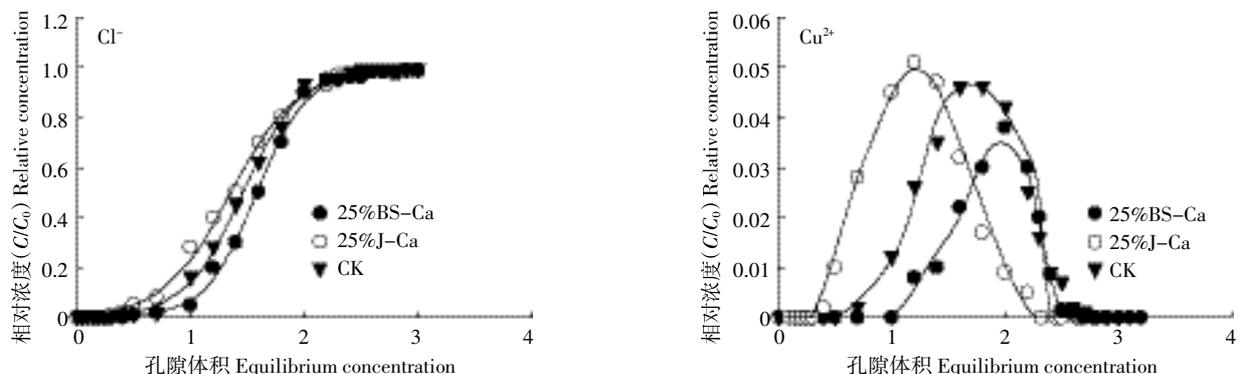


图2 不同材料中Cl⁻和Cu²⁺的穿透曲线
Figure 2 Break-through curve for Cl⁻ and Cu²⁺

和 2.05(25%BS-Ca), 表现为 J-Ca<CK<BS-Ca 的趋势。出流浓度峰值在 3.8%~5.0%范围内, 25%J-Ca 最高, CK 次之, 25%BS-Ca 最低。可以看出在 0.01 mol·L⁻¹ Cu²⁺ 穿透时, 3 种材料对 Cu²⁺ 的吸附率均达到了 95% 以上, 只有少量 Cu²⁺ 发生迁移, 以上结果均证实 BS 黏土的加入促进了硅酸钙对 Cu²⁺ 的吸附。

比较 3 种材料拟合结果(表 3), 平均孔隙水流速保持与穿透曲线出流峰值相同的趋势, 孔隙水流速越小, 出流越慢, 吸附的 Cu²⁺ 越多。材料的机械弥散作用也与材料的孔隙度有关, 孔隙度低, 机械弥散作用弱, 故 25%BS-Ca 的弥散系数相比 CK 和 25%J-Ca 低。阻滞因子直接反映材料对 Cu²⁺ 的吸附能力, 阻滞因子越大, 溶质越难穿透, 材料对 Cu²⁺ 的吸附量越大。3 种材料对 Cu²⁺ 的阻滞因子表现为 25%BS-Ca>CK>25%J-Ca, 与 Cu²⁺ 吸附量的结果完全相符。

综上所述, 活性硅酸钙对 Cu²⁺ 具有一定的吸附能力, 最大吸附量为 267.02 mmol·kg⁻¹, 研究显示啤酒酵母菌对 Cu²⁺ 的吸附量在 100~120 mmol·kg⁻¹ 左右^[31], 本研究中啤酒酵母菌的加入降低了硅酸钙对 Cu²⁺ 的吸附能力, 啤酒酵母菌容重较小、孔隙度高, 故样品对 Cu²⁺ 的阻滞能力降低, 但对于实际污染修复过程中改善微生物生境有利。BS 黏土对 Cu²⁺ 的吸附量在 400 mmol·kg⁻¹ 左右^[8, 14], BS 黏土的加入会对硅酸钙吸附 Cu²⁺ 有促进作用, BS 黏土表面含有机相, 且颗粒小、孔隙度低, 对于 Cu²⁺ 的阻滞能力最高。

3 结论

(1) BS-Ca 和 J-Ca 对 Cu²⁺ 的吸附均为饱和吸附类型。J-Ca 材料对 Cu²⁺ 的吸附能力随着菌粉添加量的增加逐渐降低, 而 BS-Ca 材料对 Cu²⁺ 的吸附能力随 BS 黏土添加比例的增加而增加。相同菌粉和 BS 黏土添加比例下, 复合吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附量表现为 BS-Ca>CK>J-Ca。CK 和两类复合材料对 Cu²⁺ 的吸附均表现为自发和熵增反应, 除 50%BS-Ca 以外, 其余材料对 Cu²⁺ 的吸附均为吸热反应。

(2) CK、J-Ca 对 Cu²⁺ 的吸附量在 10~40 °C 范围内

均有不同程度降低, 且 25%J-Ca 和 50%J-Ca 在不同温度处理下差异显著。随着 BS-Ca 材料中 BS 黏土比例的增加, 温度效应开始从增温正效应向增温负效应转变。溶液 pH 值的升高有利于复合材料对 Cu²⁺ 的吸附。

(3) Cu²⁺ 的穿透体积数和出流浓度峰值呈相反的结果。在 0.01 mol·L⁻¹ Cu²⁺ 穿透时, 复合材料对 Cu²⁺ 的吸附率均达到了 95% 以上, 且其对 Cu²⁺ 的阻滞因子表现为 25%BS-Ca>CK>25%J-Ca。

参考文献:

- [1] Radziemska M, Jeznach J, Mazur Z, et al. Assessment of the effect of re-active materials on the content of selected elements in Indian mustard grown in Cu-contaminated soils[J]. *Journal of Water & Land Development*, 2016, 28(1): 53-60.
- [2] 朱亦君, 郑袁明, 贺纪正, 等. 猪粪中铜对东北黑土的污染风险评价[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(12): 2751-2756.
ZHU Yi-jun, ZHENG Yuan-ming, HE Ji-zheng, et al. Risk assessment of pig manure Cu-contamination of black soil in northeast China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12): 2751-2756.
- [3] Neilson S, Rajakaruna N. Phytoremediation of agricultural soils: Using plants to clean metal-contaminated arable land[M]//Ansari A A, Lanza G, Giu S S. Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants. Berlin: Springer International Publishing, 2015: 159-168.
- [4] Wang X S, Miao H H, He W, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) ions on wheat-residue derived black carbon[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 56(3): 444-449.
- [5] Ye X X, Kang S H, Wang H M, et al. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289: 210-218.
- [6] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4): 1190-1198.
XIE Chao-ran, WANG Zhao-wei, ZHU Jun-min, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4): 1190-1198.
- [7] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3): 19-33.
- [8] 成杰民, 赵丛, 解敏丽. 两种有机物改性膨润土对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附-解吸研究[J]. *离子交换与吸附*, 2012, 28(2): 126-134.
CHENG Jie-min, ZHAO Cong, XIE Min-li. Adsorption and desorption

表 3 固定 v 和 D 条件下非平衡模型拟合 Cu²⁺ 的参数

Table 3 Parameters for Cu²⁺ fitted using a non-equilibrium convection-dispersion equation with fixed v and D

| 样品 Samples | 平均孔隙水流速(v)/cm·min ⁻¹ Pore water velocitys | 弥散系数(D)/cm ² ·min ⁻¹ Dispersion coefficients | 阻滞因子(R) Retardation coefficients | 相关系数(r) Correlation coefficients |
|---------------|---|---|---|---|
| CK | 0.015 | 0.031 | 624.2 | 0.990 6** |
| 25%J-Ca | 0.028 | 0.031 | 422.6 | 0.988 7** |
| 25%BS-Ca | 0.008 | 0.029 | 1 754.1 | 0.985 5** |

- of Cu(II) and Zn(II) on Na-bentonite modified by hexadecyl trimethyl ammonium bromide and degradation products of pig dejecta[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2012, 28(2):126-134.
- [9] 章菁熠, 梁晶, 方海兰, 等. 不同改良材料对铜的吸附-解吸特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2):274-281.
ZHANG Jing-yi, LIANG Jing, FANG Hai-lan, et al. Adsorption-desorption of Cu²⁺ by several amelioration materials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(2):274-281.
- [10] Fomina M, Gadd G M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160(5):3-14.
- [11] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对Cu²⁺、Pb²⁺的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1):102-109.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu²⁺ and Pb²⁺ electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1):102-109.
- [12] Ashana A, Verma R, Singh A K, et al. Glycine functionalized magnetic nanoparticle entrapped calcium alginate beads: A promising adsorbent for removal of Cu(II) ions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2):1985-1995.
- [13] 刘铮, 白英, 刘琴, 等. 熟污泥改性黄土对铜的吸附解吸特征[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9):2306-2312.
LIU Zheng, BAI Ying, LIU Qin, et al. Sorption and desorption of copper in loess improved by composted sludge[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(9):2306-2312.
- [14] 罗成玉, 司友斌, 刘小红, 等. 改性膨润土对废水中Cu²⁺、Zn²⁺去除效果的研究[J]. 安徽农业大学学报, 2007, 34(1):34-39.
LUO Cheng-yu, SI You-bin, LIU Xiao-hong, et al. Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from wastewater by modified bentonite[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2007, 34(1):34-39.
- [15] 孙洪良, 朱利中, 朱建喜. 双阳离子复合改性膨润土的吸附性能与构效关系[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(8):1825-1831.
SUN Hong-liang, ZHU Li-zhong, ZHU Jian-xi. Correlation of structure and sorption behavior of modified bentonite[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(8):1825-1831.
- [16] 孟昭福, 李婷, 杨淑英, 等. BS-18两性修饰膨润土对Cd(II)的吸附[J]. 土壤学报, 2013, 50(6):1236-1240.
MENG Zhao-fu, LI Ting, YANG Shu-ying, et al. Cd(II) adsorption of BS-18 modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(6):1236-1240.
- [17] Li W B, Meng Z F, Liu Z, et al. Chromium(VI) adsorption characteristics of bentonite under different modification patterns[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2016, 25(3):1075-1083.
- [18] Lei D Y, Liu Z, Peng Y H, et al. Biosorption of copper, lead and nickel on immobilized *Bacillus coagulans* using experimental design methodologies[J]. *Annals of Microbiology*, 2014, 64(3):1371-1384.
- [19] Bazrafshan E, Zarei A A, Mostafapour F K. Biosorption of cadmium from aqueous solutions by *Trichoderma* fungus: Kinetic, thermodynamic, and equilibrium study[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(31):14598-14608.
- [20] Kariuki Z, Kiptoo J, Onyancha D. Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass '*Lepiota hystrix*'[J]. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2017, 23:62-70.
- [21] 李青彬, 褚松茂, 徐伏, 等. 芽孢杆菌生物吸附处理含铜废水研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(5):89-91.
LI Qing-bin, CHU Song-mao, XU Fu, et al. Biosorption of Cu(II) from wastewater by *Bacillus* sp.[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(5):89-91.
- [22] 史广宇, 程媛媛, 史绮, 等. 铜绿假单胞菌对铜和铅的吸附[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6):2107-2113.
SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Qi, et al. Study of the biosorption of copper and lead by *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(6):2107-2113.
- [23] 罗晓虹, 戴松林, 李雪芳. 固定化铜绿假单胞菌吸附Cu²⁺的特性[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(11):41-44.
LUO Xiao-hong, DAI Song-lin, LI Xue-fang. Biosorption properties of Cu²⁺ onto immobilized *P. aeruginosa*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(11):41-44.
- [24] 张爱茜, 刘伟, 吴海锁, 等. 酿酒酵母对Cu²⁺生物吸附机制的研究[J]. 环境化学, 2005, 24(6):675-677.
ZHANG Ai-qian, LIU Wei, WU Hai-suo, et al. Study on copper biosorption mechanism of waste yeast[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(6):675-677.
- [25] 朱新华, 张昭, 沈俊. 高比表面纳米线网状硅酸钙吸附材料的制备[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12):114-116.
ZHU Xin-hua, ZHANG Zhao, SHEN Jun. Preparation of high specific surface area calcium silicate adsorption materials with nanowires reticulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(12):114-116.
- [26] 狄鑫, 孟昭福, 杨淑英, 等. 改性壤土对土壤有机污染物苯酚迁移的阻滞模拟[J]. 农业工程学报, 2015, 31(11):249-255.
DI Xin, MENG Zhao-fu, YANG Shu-ying, et al. Soil organic polluted matter phenol migration characteristics in modified loessial soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(11):249-255.
- [27] Petrović M, Šoštarić T, Stojanović M, et al. Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.)[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 99:83-90.
- [28] 李文斌, 刘伟, 孟昭福, 等. DTAB修饰不同模式两性膨润土的热力学和表征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10):1937-1944.
LI Wen-bin, LIU Wei, MENG Zhao-fu, et al. Thermodynamics and surface characteristics of DTAB and BS-12 co-modified bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10):1937-1944.
- [29] 张毓平. 硅酸钙对土壤Cd、Pb、Cu、Zn复合污染修复效应初探[D]. 广州: 中山大学, 2010:4-10.
ZHANG Yu-ping. Remediation effect of calcium silicate on the compound contamination of cadmium, lead, copper and zinc in the soil[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2010:4-10.
- [30] 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 Ai-zhen, et al. Effects of ionic strength and pH on interaction between Cu²⁺ and variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6):845-851.
- [31] 陈灿, 周芸, 胡翔, 等. 啤酒酵母对废水中Cu²⁺的生物吸附特性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2008(12):2093-2095.
CHEN Can, ZHOU Yun, HU Xiang, et al. Characteristics of Cu²⁺ biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2008(12):2093-2095.