

张凌恺, 张 洋, YEK Sambath, 等. BS+DT和BS+SDS复配修饰红壤对Cd²⁺吸附的比较[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2346–2353.

ZHANG Ling-kai, ZHANG Yang, YEK Sambath, et al. Comparison of Cd²⁺ adsorption onto BS+DT and BS+SDS in complex modified red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10): 2346–2353.

BS+DT和BS+SDS复配修饰红壤对Cd²⁺吸附的比较

张凌恺¹, 张 洋², YEK Sambath¹, 孟昭福^{1,3*}, 任 爽¹, 路浩源¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西安市固体废物管理处, 西安 710000; 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: 为了比较两性-阳离子和两性-阴离子复配修饰可变电荷土壤对Cd²⁺吸附的差异, 采用阳离子型表面修饰剂十二烷基三甲基溴化铵(DT)和阴离子型表面修饰剂十二烷基磺酸钠(SDS)分别对十二烷基二甲基甜菜碱(BS)两性修饰红壤进行复配修饰, 以批处理法研究各供试土样的等温吸附及热力学特征, 并对比了修饰比例、温度、pH和离子强度对吸附的影响。结果表明: 阳、阴离子对两性修饰红壤的复配修饰具有相反的效应, BS+DT复配修饰红壤对Cd²⁺吸附量随DT修饰比例的增加而减小, BS+SDS复配修饰红壤对Cd²⁺的吸附量随SDS修饰比例的增加而增加。供试土样对Cd²⁺饱和和吸附量呈现出BS+SDS>BS>CK(红壤)>BS+DT的规律, Sips模型能够较好地描述Cd²⁺在各供试土样上的吸附机制。各供试土样对Cd²⁺的吸附均呈现出吸热、熵增、自发的特征, 低离子强度和高pH有利于Cd²⁺的吸附。可变电荷土壤表面负电荷数量较少是造成阳、阴离子复配修饰对Cd²⁺吸附差异的关键因素。

关键词: 复配修饰; 红壤; Cd²⁺; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)10-2346-08 doi:10.11654/jaes.2019-0296

Comparison of Cd²⁺ adsorption onto BS+DT and BS+SDS in complex modified red soil

ZHANG Ling-kai¹, ZHANG Yang², YEK Sambath¹, MENG Zhao-fu^{1,3*}, REN Shuang¹, LU Hao-yuan¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Xi'an Solid Waste Management Office, Xi'an 710000, 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 difference of cadmium ion (Cd²⁺) adsorption on two amphoteric complex modified red soils, amphoteric-cationic complex modified red soil was prepared with an amphoteric modifier dodecyltrimethyl betaine (BS) and a cationic modifier dodecyltrimethylammonium bromide (DT). Amphoteric-anionic complex modified red soil was also prepared with BS and an anionic modifier sodium dodecyl sulfonate (SDS). The Cd²⁺ adsorption isotherm and its thermodynamic properties was conducted by batch experiments, and the influence of total modifier ratios, temperature, pH and ionic strength was investigated. The results indicated that the cationic complex modifier DT showed an opposite effect against anionic complex modifier SDS, and the Cd²⁺ adsorption capacity decreased when the modifier ratio of DT was increased, while it increased with an increase in the modifier ratio of SDS. The maximum adsorption capacity of Cd²⁺ was ordered by BS+SDS>BS>CK (red soil)>BS+DT. The Sips model was the best model for describing Cd²⁺ adsorption isotherms on different modified soils. The adsorption of Cd²⁺ in both BS-DT and BS-SDS modified red soil increased with an increase of both temperature and pH, but decreased with an increase of ionic strength. The adsorption of Cd²⁺ was a spontaneous process with endothermic and entropy increment characteristics. The low negative charge of variable charge soils is the key factor for deciding the difference of Cd²⁺ adsorption on amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified soil.

Keywords: complex modification; red soil; Cd²⁺; adsorption

收稿日期: 2019-03-18 录用日期: 2019-05-28

作者简介: 张凌恺(1994—), 男, 山东青州人, 硕士研究生, 主要从事环境污染修复研究。E-mail: sddyzkdmc@163.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)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41271244)

近年来,伴随着工业的高速发展,土壤污染问题已引起人们的广泛关注^[1-3]。研究如何强化土壤对污染物的吸附固定能力,控制污染物在土壤中的活动性,降低污染物的生物有效性,对于保护生态环境和人体健康有着重要的意义^[4-6]。

采用表面修饰剂修饰土壤或黏土矿物能够提高对污染物的吸附能力。有学者利用两性修饰剂同时具有疏水碳链和含有正负电荷的亲水基团的结构特点,修饰土壤或黏土矿物以增强对重金属和有机污染物同时吸附的能力,取得了良好的效果^[7-8]。有学者发现在两性修饰土壤或黏土矿物的基础上使用其他类型的表面修饰剂进行复配修饰可以进一步提高对重金属和有机污染物的吸附能力。本课题组前期研究表明,阳离子表面修饰剂复配修饰两性修饰黄棕壤、膨润土等永久电荷土壤或黏土矿物提高了其对有机污染物的吸附能力^[9-11],但降低了对重金属污染物的吸附能力^[12-14];阴离子表面修饰剂复配修饰两性修饰黄棕壤、膨润土提高了其对重金属污染物的吸附能力^[15-16],但降低了对有机污染物的吸附能力^[14,17-18]。可见,阳、阴离子表面修饰剂由于电荷的差异,对于永久电荷土壤,两性-阳离子复配修饰土与两性-阴离子复配修饰土具有不同的表面特征,对同一污染物的吸附显然也具有不同的机制,但对于表面特征具有差异的可变电荷土壤,不同电荷类型的复配修饰对两性修饰可变电荷土壤吸附污染物有什么样的影响和差异尚未见到报道。探究不同类型复配修饰对两性修饰可变电荷土壤吸附及其机制差异的研究对于建立两性复配修饰土吸附污染物的构效机制有着十分重要的作用^[15]。

本文选用可变电荷土壤——红壤作为研究对象,使用两性修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS)对其进行修饰,比较研究了阳离子表面修饰剂十二烷基三甲基溴化铵(DT)和阴离子表面修饰剂十二烷基磺酸钠(SDS)复配修饰对Cd²⁺的吸附,并探讨不同修饰比例、pH、温度、离子强度条件对吸附性能的影响,进而探讨具有不同电荷特征的复配修饰剂对两性修饰红壤吸附重金属离子机制的差异,为表面修饰剂增强可变电荷土壤对重金属离子吸附的研究及应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样:红壤,采自云南省昆明市北郊(102°45'10"E,25°08'37"N),海拔1983 m。采样深度为10~30 cm,土样采集后风干、去除石块及植物残体,研磨过60目尼龙筛。红壤基本理化性质见表1。

供试修饰剂:两性修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS,天津兴光助剂厂生产,AR),阳离子修饰剂采用十二烷基三甲基溴化铵(DT,天津致远化学试剂有限公司,AR),阴离子修饰剂采用十二烷基磺酸钠(SDS,阿拉丁,CP)。

重金属污染物采用Cd²⁺,使用3CdSO₄·8H₂O(AR)配制。

1.2 实验设计

BS单一修饰红壤,BS+DT两性-阳离子复配修饰红壤以及BS+SDS两性-阴离子复配修饰红壤均采用湿法^[19]制备。各供试土样按修饰比例+修饰剂的方式进行表示,以红壤CEC为修饰的基础,如50BS表示BS按50%CEC对红壤进行单一修饰,50BS+100DT表示BS按50%CEC和DT按100%CEC对红壤进行复配修饰,其余各修饰土样命名类同。供试土样以红壤原土(CK)、50BS和100BS两性单一修饰红壤为对照,复配修饰比例设置50BS+50DT、50BS+100DT、100BS+50DT和100BS+100DT 4种两性-阳离子复配修饰红壤,50BS+50SDS、50BS+100SDS、100BS+50SDS和100BS+100SDS 4种两性-阴离子复配修饰红壤。

等温吸附实验Cd²⁺浓度设5、10、20、50、100、200、300、400、500 mg·L⁻¹ 9个浓度,温度为25℃,pH为6,0.1 mol·L⁻¹ KCl作为背景离子。温度影响实验分别设10、25、40℃,pH为6,0.1 mol·L⁻¹ KCl作为背景离子;pH影响分别设3、4、5、6、7,温度为25℃,0.1 mol·L⁻¹ KCl作为背景离子;离子强度影响实验设KCl背景溶液浓度为0.01、0.1、0.5 mol·L⁻¹,温度为25℃,pH为6。

1.3 实验方法

Cd²⁺的吸附以批处理的方法进行。称取0.500 0 g供试土样于离心管中,加入20.00 mL一定浓度的Cd²⁺

表1 红壤的理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of red soil

pH	TOC/ g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	Cd含量 Cd content/mg·kg ⁻¹	黏土矿物质量分数 Clay mineral content/%			
				高岭石 Kaolinite	三水铝矿 Gibbsite	赤铁矿 Hematite	石英 Quartz
5.05	16.41	10.334	0.062	38	20	13	15

溶液,恒温振荡 24 h, 4000 r·min⁻¹离心 10 min 分离,取上清液过 0.45 μm 的滤膜,测定滤液中 Cd²⁺浓度。Cd²⁺的浓度采用 HITACHIZ-5000 型原子吸收分光光度计以火焰法测定,塞曼效应校正背景吸收。

1.4 数据处理

1.4.1 Cd²⁺吸附量的计算

Cd²⁺的平衡吸附量以差减法计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为 Cd²⁺初始浓度, mmol·L⁻¹; C_e 为 Cd²⁺平衡浓度, mmol·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为土样质量, kg; q_e 为供试土样对 Cd²⁺的平衡吸附量, mmol·kg⁻¹。

1.4.2 等温吸附模型

使用 Langmuir、Freundlich、Sips 和 D-R (Dubinin-Radushkevich) 等温吸附模型对等温吸附实验进行拟合^[20-23]。

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

$$\text{Sips: } q_e = \frac{q_S (K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (4)$$

$$\text{D-R: } q_e = q_{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (5)$$

式中: K_L (L·mmol⁻¹), K_F 和 K_S 分别为 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型的平衡常数; q_L 、 q_S 和 q_{DR} 分别为 Langmuir、Sips、D-R 模型的饱和吸附容量, mmol·kg⁻¹; n_F 和 n_S 分别为 Freundlich 模型和 Sips 模型的异质性因子; β 为 D-R 模型中表征吸附能量的常数, mol²·J⁻²; ε 为 Polanyi 势, J·mol⁻¹, 由公式(6)计算:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

式中: R 是气体常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 是开尔文温度, K。

通过 D-R 模型按公式(7)计算每个吸附质分子的平均吸附自由能 E_a (kJ·mol⁻¹):

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

1.4.3 吸附热力学

热力学参数吉布斯自由能 ΔG (kJ·mol⁻¹)、吸附焓变 ΔS (J·mol⁻¹·K⁻¹) 和吸附焓变 ΔH (kJ·mol⁻¹), 通过式(8)~式(10)计算^[24-25]:

$$k_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\ln k_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

式中: k_D 是吸附分配系数, L·kg⁻¹; R 是气体常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 是开尔文温度, K; ΔH 和 ΔS 值分别为 $\ln k_D - T^{-1}$ 关系图中直线的斜率和截距。

2 结果与分析

2.1 不同复配修饰红壤对 Cd²⁺的等温吸附

各供试土样对 Cd²⁺的吸附等温线如图 1 所示。CK、BS 两性单一修饰红壤、BS+SDS 两性-阴离子复配修饰红壤对 Cd²⁺的吸附等温线呈 L 型, BS+DT 两性-阳离子复配修饰红壤对 Cd²⁺的吸附等温线则略呈 S 型。在实验浓度范围内, 各供试土样对 Cd²⁺的吸附量均随平衡浓度的增加而增加。

表 2 为模型拟合参数。Sips 模型对于所有供试土样均具有最高的决定系数 (R^2), 是描述 Cd²⁺吸附的最佳模型。此外, Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型对所有土样的 R^2 均达到了极显著水平。

从模型拟合结果来看, 表 2 显示各供试土样 Sips 模型的 q_s 值遵循以下的排序: 100BS+100SDS > 100BS+50SDS > 50BS+100SDS > 100BS > 50BS+50SDS > 50BS >

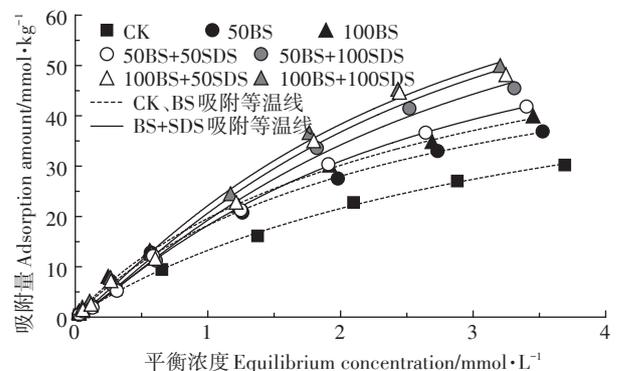
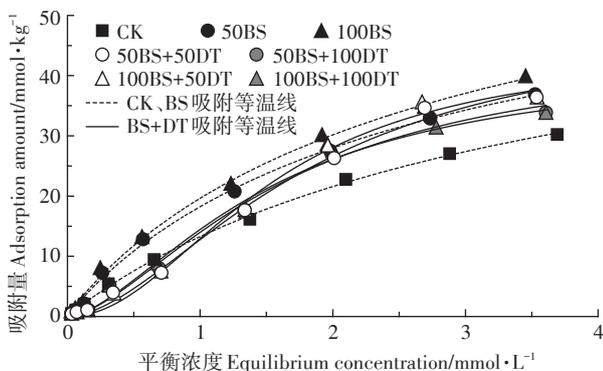


图 1 各土样对 Cd²⁺的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of Cd²⁺ adsorption

表2 Cd²⁺吸附的Langmuir、Freundlich、Sips和D-R模型拟合参数
Table 2 parameters of Langmuir, Freundlich, Sips and D-R models fitted to Cd²⁺ adsorption

土样 Soils	Langmuir模型拟合参数 Fit results of Langmuir model			Sips模型拟合参数 Fit results of Sips model			
	$q_t/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$	R^2	$q_s/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	K_s	$1/n_s$	R^2
CK	58.32	0.30	0.998 8**	61.66	0.26	0.97	0.998 7**
50BS	60.52	0.43	0.997 7**	65.05	0.37	0.96	0.997 8**
100BS	65.62	0.43	0.997 0**	73.90	0.34	0.93	0.996 9**
50BS+50DT	138.03	0.11	0.982 9**	49.31	0.55	1.75	0.993 6**
50BS+100DT	85.58	0.20	0.981 3**	44.76	0.61	1.62	0.989 4**
100BS+50DT	122.32	0.13	0.972 7**	44.30	0.65	2.07	0.991 5**
100BS+100DT	77.12	0.23	0.977 9**	42.52	0.67	1.63	0.986 7**
50BS+50SDS	95.11	0.24	0.997 7**	70.42	0.41	1.17	0.998 6**
50BS+100SDS	125.13	0.18	0.991 9**	82.65	0.38	1.21	0.992 2**
100BS+50SDS	134.72	0.18	0.990 8**	85.58	0.40	1.24	0.991 4**
100BS+100SDS	126.47	0.21	0.995 1**	88.79	0.40	1.19	0.995 7**

土样 Soils	Freundlich模型拟合参数 Fit results of Freundlich model			D-R模型拟合参数 Fit results of D-R model			
	K_F	$1/n_F$	R^2	$q_{DR}/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\beta\times 10^{-8}/\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
CK	12.75	0.69	0.993 4**	30.18	2.40	1.44	0.955 7**
50BS	17.02	0.65	0.989 4**	35.23	1.63	1.75	0.956 1**
100BS	18.44	0.65	0.990 4**	38.19	1.71	1.71	0.952 6**
50BS+50DT	13.15	0.87	0.976 1**	42.67	4.24	1.09	0.983 8**
50BS+100DT	13.71	0.78	0.968 3**	38.60	3.49	1.20	0.977 6**
100BS+50DT	13.69	0.86	0.962 6**	43.32	4.12	1.10	0.985 7**
100BS+100DT	13.86	0.76	0.962 5**	37.28	3.16	1.26	0.975 5**
50BS+50SDS	17.30	0.76	0.990 1**	42.47	2.45	1.43	0.970 6**
50BS+100SDS	18.82	0.79	0.986 1**	50.68	3.28	1.24	0.966 3**
100BS+50SDS	20.12	0.80	0.984 6**	54.14	3.27	1.24	0.966 9**
100BS+100SDS	21.38	0.77	0.988 8**	54.36	2.91	1.31	0.970 0**

注:**表示在0.01水平相关显著。

Note:**indicates significance at 0.01 level.

CK>50BS+50DT>50BS+100DT>100BS+50DT>100BS+100DT。结果表明,BS单一修饰提高了红壤对Cd²⁺的吸附能力,且修饰比例增大有利于Cd²⁺的吸附,吸附量是CK的1.05~1.2倍;SDS阴离子复配修饰提高了BS两性修饰红壤对Cd²⁺的吸附能力,吸附量分别为BS两性修饰红壤和CK的1.08~1.27倍和1.14~1.44倍,且随SDS修饰比例增加而增加,但正相反,DT阳离子复配修饰降低了BS两性修饰红壤对Cd²⁺的吸附能力,吸附量仅为BS两性修饰红壤和CK的58%~76%和69%~80%,且随DT修饰比例增加Cd²⁺的吸附量下降。

Freundlich模型中 n_F 的值反映了吸附过程的线性偏离程度。 $n_F=1$ 时,吸附遵循线性函数; $1/n_F>1$,吸附是不利的; $1/n_F<1$,吸附是有利的^[26]。各供试土样 $1/n_F$ 的值均小于1,表明Cd²⁺在各供试土样上的吸附均是有利的。D-R模型中 E_a 的值对应于将1 mol吸附质分

子转移到吸附剂表面的相关自由能。 $E_a<8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表明吸附机制为物理吸附, E_a 的值在8~16 kJ·mol⁻¹之间表明吸附过程受离子交换作用的控制, $E_a>16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表明吸附过程受化学吸附控制^[20,22]。土壤组分复杂,Cd²⁺在土壤中的吸附是化学、物理化学和物理吸附多种机制共存的过程,表2显示各供试土样 E_a 的值均小于8,表明各两性及其复配修饰红壤对Cd²⁺的吸附是以物理吸附为主。

Sips模型中 $1/n_s$ 的值可以反映吸附剂表面的均一性^[27]。 $1/n_s$ 的值越接近1,吸附过程就越符合Langmuir模型^[20],吸附剂表面的均一性就越强。CK和BS两性修饰红壤 $1/n_s$ 的值在0.93~0.97之间,说明Cd²⁺的吸附机制较为符合均匀表面上的单层吸附。BS+SDS两性-阴离子、BS+DT两性-阳离子复配修饰红壤 $1/n_s$ 的值在1.17~1.24、1.62~2.07之间,与CK、BS修饰红壤比较有了一定的提高,说明阴、阳离子表面修饰剂

复配修饰均能够增强两性修饰红壤对 Cd^{2+} 吸附的不均匀性,其中阳离子表面修饰剂复配修饰具有更大的增强作用。

2.2 Cd^{2+} 吸附的温度效应及吸附热力学

图2为10~40 °C范围内 Cd^{2+} 在各供试土样上的吸附量随温度变化而变化的规律,其吸附的热力学参数见表3。由图2可以看出,随温度的升高,各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附量均增大,呈现出增温正效应,具有良好的—致性。由表3可以看出,各供试土样的焓变 ΔH 与熵变 ΔS 均为正值,表明吸附为吸热熵增的过程,升高温度有利于吸附的进行。

不同温度下各供试土样对 Cd^{2+} 吸附的 ΔG 值均小于0,表明吸附过程均可自发进行。且随着温度的升高, $-\Delta G$ 的值增加,表明温度升高有利于 Cd^{2+} 的吸附。 ΔG 的值在 $-20\sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时吸附过程为物理吸附, ΔG 的值在 $-80\sim -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时物理吸附与化学吸附同时存在, ΔG 的值在 $-400\sim -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时,吸附过程为化学吸附^[28-29]。各供试土样在不同温度下的 ΔG 值在 $-7.52\sim -4.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,表明 Cd^{2+} 在各供试土样上的吸附均以物理吸附为主,这与D-R模型拟合的结果相一致。

2.3 pH 和离子强度对吸附的影响

由图3(a)(限于篇幅,仅给出CK、50BS、100BS、50BS+100DT、100BS+100DT、50BS+100SDS、100BS+100SDS的结果)可知,随着pH的增加,各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附量均增加,酸性环境不利于各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附。在pH为3~7的范围内,CK、BS两性修饰红壤、BS+DT两性-阳离子复配修饰红壤和BS+SDS两性-阴离子复配修饰红壤对 Cd^{2+} 的吸附量分别增加了44%、18%~19%、27%~30%、21%~26%。pH的变化对 Cd^{2+} 在CK上的吸附影响最为显著,说明两性及其复配修饰具有降低pH对吸附 Cd^{2+} 的影响的效应。同时,pH对BS+DT两性-阳离子复配修饰红壤上的吸附影响的显著程度要高于BS两性修饰红壤和BS+SDS两性-阴离子复配修饰红壤,显示较之于BS两性修饰红壤和BS+SDS两性-阴离子复配修饰红壤具有更高的pH敏感度。

由图3(b)可知,在离子强度为0.01~0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内,随着离子强度的增加,各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附量均减小,CK、BS两性修饰红壤、BS+DT两性-阳离子复配修饰红壤和BS+SDS两性-阴离子复配修饰红壤对 Cd^{2+} 的吸附量分别下降了76%、67%~72%、73%~79%、63%~66%。证实增大离子强度不利

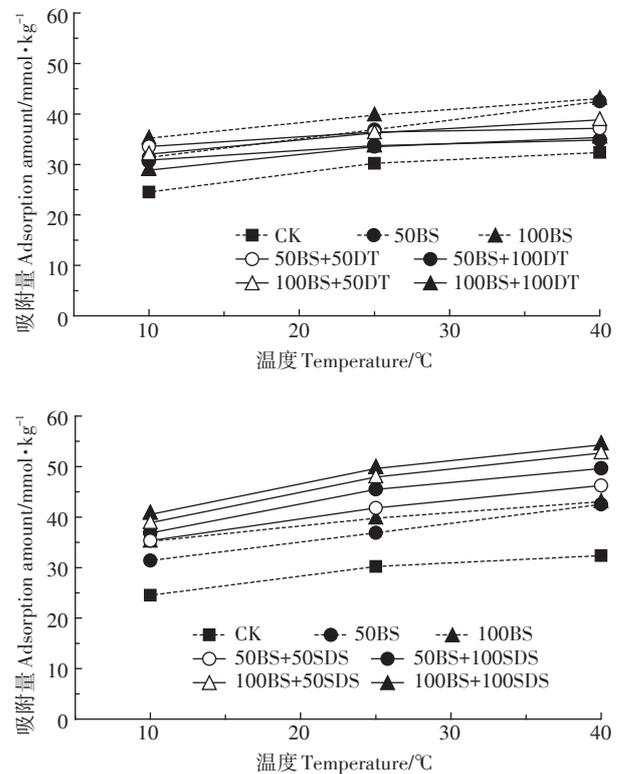


图2 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

Figure 2 Effect of temperature on Cd^{2+} adsorption

表3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters

土样 Soils	$\Delta H/$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
			283 K	298 K	313 K
CK	8.17	44.50	-4.42	-5.09	-5.76
50BS	9.40	51.07	-5.05	-5.82	-6.58
100BS	6.34	41.50	-5.40	-6.03	-6.65
50BS+50DT	3.13	29.71	-5.28	-5.72	-6.17
50BS+100DT	3.69	30.80	-5.03	-5.49	-5.95
100BS+50DT	5.92	39.07	-5.14	-5.72	-6.31
100BS+100DT	6.09	38.69	-4.86	-5.44	-6.02
50BS+50SDS	8.57	49.44	-5.42	-6.16	-6.90
50BS+100SDS	9.67	53.88	-5.58	-6.39	-7.19
100BS+50SDS	10.08	55.86	-5.73	-6.57	-7.40
100BS+100SDS	9.84	55.47	-5.86	-6.69	-7.52

于 Cd^{2+} 的吸附,离子强度的变化对 Cd^{2+} 在各供试土样上的吸附有着较为显著的影响,阳、阴离子复配具有类似的结果。

3 讨论

红壤主要组分有高岭石、石英、三水铝矿和赤铁矿,以1:1型黏土矿物和铁铝氧化物为主,是一种可

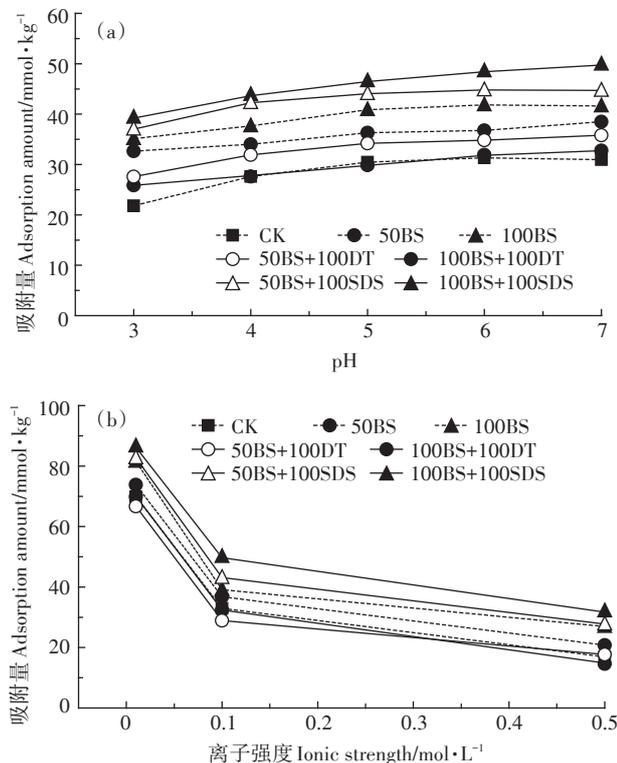


图3 pH(a)和离子强度(b)对Cd²⁺吸附的影响

Figure 3 Effect of pH(a) and ionic strength(b) on Cd²⁺ adsorption

变电荷土壤,表面电荷主要为铁铝氧化物所带的可变电荷,永久电荷数量较少,主要来自高岭石中的晶格替换^[30],Cd²⁺的吸附主要来自于红壤表面的负电荷点位。BS-12通过电性引力和疏水结合的方式吸附在红壤的表面,通过其亲水端上负电荷产生的静电引力或是与Cd²⁺形成五元络合结构增强了对Cd²⁺的吸附能力^[8]。由于静电引力在两性修饰红壤对Cd²⁺的吸附中占主导作用,故Cd²⁺在两性修饰红壤上的吸附是化学、物理化学和物理吸附多种机制共存,以物理吸附为主的过程。

阳离子表面修饰剂对两性修饰红壤进行复配修饰时,一部分阳离子表面修饰剂通过静电引力结合在两性修饰红壤的表面,占据了一定量的吸附点位,增强了两性修饰红壤的疏水性,并降低了表面负电荷数量,而另一部分阳离子表面修饰剂则通过疏水结合的方式吸附在两性修饰红壤的表面,其亲水端向外,增加了两性修饰红壤表面正电荷的含量^[12]。由于阳离子复配修饰增强了红壤表面疏水性和正电荷的量,使红壤呈现正、负电荷和疏水基团共存的表面,表面不均匀性增强,对Cd²⁺吸附的阻力也随之增强,使Cd²⁺难以被吸附,这种阻碍作用显然随阳离子复配修饰比例增加而增大。由质量作用定律可知^[16],初始浓度较

低时,Cd²⁺难以克服红壤表面疏水相所产生的阻力以及正电荷对其的静电斥力而被吸附^[6],初始浓度的增加使Cd²⁺更易于突破红壤表面的阻力被吸附,而初始浓度增加到一定程度时吸附达到饱和,故Cd²⁺在两性-阳离子复配修饰红壤表面的吸附等温线呈S型。

阴离子表面修饰剂对两性修饰红壤进行复配修饰时,其亲水基团受到红壤表面以及BS亲水端上负电荷的斥力而难以通过静电引力的方式被吸附^[5],更容易通过疏水键结合到红壤表面,此时其亲水端向外伸展,增加了红壤表面负电荷的种类和数量,疏水性也有所增加。因此,红壤表面由于负电荷和疏水基团的存在也会导致表面不均匀性有所增强,但由于吸附机制依然以负电荷电性引力为主,因此并不影响Cd²⁺在两性-阴离子复配修饰红壤表面的吸附等温线呈L型。由于负电荷的量增加,Cd²⁺吸附位点的密度也随之增加,这种静电引力的吸附形式进一步增强了土样对Cd²⁺的吸附能力^[16]。在两性修饰红壤的基础上,阴离子复配修饰剂的修饰比例越大,红壤表面负电荷的量就越多,对Cd²⁺的吸附能力就越强。

由于两性及阳、阴离子复配对Cd²⁺的吸附机制是以电荷引力为主,pH降低,溶液中H⁺的浓度增加:一方面H⁺会与Cd²⁺争夺土样、修饰剂表面的负电荷吸附点位;另一方面铁铝氧化物的表面会更容易得到质子^[31],使得负电荷数量减少而正电荷数量增加,减少了红壤表面的负电荷吸附点位,且增加了对Cd²⁺的电荷斥力。同时两性及其复配修饰由于疏水碳链的疏水性影响,会在一定程度上阻碍H⁺的竞争作用,因此总体上各土样呈现出pH降低、吸附量下降的一致性,但下降程度两性及复配修饰土样均低于CK,这一点上两性-阳离子和两性-阴离子复配修饰红壤具有共性。两性修饰剂和阴离子修饰剂对红壤修饰增加了红壤表面负电荷吸附点位,铁铝氧化物表面的可变电荷占总吸附点位的比重也随之降低,因此pH敏感性下降。而阳离子表面修饰剂复配修饰减少了负电荷吸附点位,且增加了土样表面正电荷的量,因此,H⁺的竞争作用更加显著,其受pH影响的显著程度要高于两性和两性-阴离子复配修饰红壤。

与永久电荷土壤-黄棕壤在不同pH的条件下对Cd²⁺的吸附进行对比,发现未修饰的黄棕壤、两性修饰黄棕壤以及两性-阳离子和两性-阴离子两种复配修饰黄棕壤在pH为3~7的范围内对Cd²⁺吸附量的变化范围为1.1%~5.3%^[14],而同等条件下红壤对Cd²⁺吸附量的变化范围为17%~44%,远大于黄棕壤。由于

黄棕壤的表面电荷数量(CEC=18.47~20.108 cmol·kg⁻¹)远高于红壤(CEC=10.334 cmol·kg⁻¹),因此H⁺的竞争性吸附作用被弱化,故pH的变化对两性及复配修饰黄棕壤吸附Cd²⁺所产生的影响较小,这一结果支持了我们上述的分析。

离子强度对Cd²⁺吸附的影响显然主要来源于溶液中K⁺浓度增加,增强了K⁺对Cd²⁺的竞争吸附,这一点和前人的结果相一致^[12,14-15]。

综上所述,对于可变电荷红壤来说,由于负电荷数量较少,因此对其两性及复配修饰后对Cd²⁺吸附的影响较大,这一因素显然是造成阳、阴离子复配修饰对Cd²⁺吸附差异的关键因素。

4 结论

(1)BS两性修饰能够提高红壤对Cd²⁺的吸附能力;DT阳离子复配修饰增强了两性修饰红壤表面的不均匀性,降低了其对Cd²⁺的吸附能力,且吸附能力随修饰比例升高而降低;SDS阴离子修饰剂对两性修饰红壤进行复配修饰会提高其对Cd²⁺的吸附能力,且吸附能力随修饰比例的升高而升高。Sips模型是描述两性及阳、阴离子复配修饰两性红壤对Cd²⁺吸附的最佳模型。

(2)各供试土样对Cd²⁺的吸附均以物理吸附为主,呈现出增温正效应,升高温度有利于Cd²⁺的吸附,吸附是熵增决定的自发过程。

(3)高pH和低离子强度有利于Cd²⁺在各供试土样上的吸附。

(4)两性及其复配修饰有助于降低pH对Cd²⁺吸附的影响,但pH对两性-阳离子复配修饰红壤吸附Cd²⁺影响的显著程度要高于两性及两性-阴离子复配修饰红壤。

(5)可变电荷红壤的负电荷数量较少是造成阳、阴离子复配修饰对Cd²⁺吸附差异的关键因素。

参考文献:

[1] 吴志能, 谢苗苗, 王莹莹. 我国复合污染土壤修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2250-2259.
WU Zhi-neng, XIE Miao-miao, WANG Ying-ying. Remediation of soils with combined pollution in China: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2250-2259.

[2] 樊广萍, 仓龙, 徐慧, 等. 重金属-有机复合污染土壤的电动强化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1098-1104.
FAN Guang-ping, CANG Long, XU Hui, et al. Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals-organic pollutants compound contaminated red soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6):

1098-1104.

[3] Fonseca B, Pazos M, Figueiredo H, et al. Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1): 84-90.

[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]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6): 1309-1316.

[5] 刘伟, 张洋, 孟昭福, 等. 两性-阴离子复配修饰对黄棕壤吸附Cd²⁺的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(12): 4620-4629.
LIU Wei, ZHANG Yang, MENG Zhao-fu, et al. Effect of amphoteric-anionic surfactant combined modification on Cd²⁺ adsorption of yellow brown soil[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(12): 4620-4629.

[6] 李文斌, 李雅, 邓红艳, 等. 有机-重金属污染物同时吸附的前沿态势文献计量分析[J]. 生态环境学报, 2017, 26(12): 2177-2184.
LI Wen-bin, LI Ya, DENG Hong-yan, et al. A bibliometrical analysis of the exploration research of simultaneous adsorption of organic pollutants and heavy metal ions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(12): 2177-2184.

[7] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q, et al. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 492-498.

[8] 李婷. 两性修饰膨润土对苯酚和Cd(II)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 University, 2012.

[9] 李彬, 孟昭福, 王建涛, 等. BS-CTMAB复配修饰膨润土对苯酚的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1131-1138.
LI Bin, MENG Zhao-fu, WANG Jian-tao, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(6): 1131-1138.

[10] 刘伟, 孟昭福, 任爽, 等. BS+CTMAB复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 3036-3044.
LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, et al. Application of amphoteric-cationic combined modification on phenol adsorption of yellow brown soil[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 3036-3044.

[11] 王腾, 孟昭福, 任爽, 等. 苯酚、菲在BS-12/DTAB复配修饰膨润土上吸附的差异[J]. 环境科学学报, 2017, 37(10): 3951-3958.
WANG Teng, MENG Zhao-fu, REN Shuang, et al. The discrepancies between phenol and phenanthrene adsorption on BS-12/DTAB combined modified bentonite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(10): 3951-3958.

[12] 谢婷, 李文斌, 孟昭福, 等. BS-12+DTAB复配修饰膨润土吸附Cr(VI)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(VI) and Cd²⁺ adsorption onto bentonite modified by a BS-12+DTAB complex[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1778-1786.

[13] 李彬. BS-12和CTMAB复配修饰膨润土对苯酚、Cd²⁺和CrO₄²⁻平

- 衡吸附的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2012.
- LI Bin. Studies on the equilibrium adsorption of amphoteric-cationic modified bentonites to Cd²⁺, CrO₄²⁻ and phenol[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012.
- [14] 刘 伟. 两性-阴(阳)离子复配修饰在黄棕壤吸附苯酚和Cd²⁺上的应用[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2018.
- LIU Wei. Application of amphoteric-cationic and amphoteric-anionic combined modification on phenol and Cd²⁺ adsorption of yellow brown soil[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [15] 谢 婷, 孟昭福, 路浩源, 等. BS+DAS 复配修饰膨润土吸附Cr(VI)和Cd²⁺的研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(7): 2833-2841.
- XIE Ting, MENG Zhao-fu, LU Hao-yuan, et al. Studies on Cr(VI) and Cd²⁺ adsorption on BS-12+DAS complex modified bentonite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(7): 2833-2841.
- [16] 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 等. SDS对两性修饰膨润土吸附Cd²⁺的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2596-2603.
- WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, et al. Effect of SDS on the adsorption of Cd²⁺ onto amphoteric modified bentonites[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2596-2603.
- [17] 王建涛. BS-SDS复配修饰膨润土对Cd(II)、苯酚和Cr(VI)的吸附特征[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014.
- WANG Jian-tao. Adsorption Characteristic of Cd(II), Cr(VI), and phenol on complex modified bentonites with BS-12 and SDS[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [18] 王 腾, 孟昭福, 谢 婷, 等. BS-12+DAS复配修饰膨润土对苯酚、菲的不同吸附模式和机理[J]. 土壤学报, 2018, 55(3): 683-694.
- WANG Teng, MENG Zhao-fu, XIE Ting, et al. Different models and mechanisms of BS-12+DAS modified bentonite adsorbing phenol and phenanthrene[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(3): 683-694.
- [19] 李文斌, 孟昭福, 刘 泽, 等. 两性与两性复配修饰膨润土增强壤土吸附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.
- [20] Stanciu M C, Nichifor M. Influence of dextran hydrogel characteristics on adsorption capacity for anionic dyes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 75-83.
- [21] Tolmacheva V V, Yarykin D I, Serdiuk O N, et al. Adsorption of catecholamines from their aqueous solutions on hypercrosslinked polystyrene[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 131: 56-63.
- [22] Ahmad Z U, Yao L G, Wang J, et al. Neodymium embedded ordered mesoporous carbon(OMC) for enhanced adsorption of sunset yellow: Characterizations, adsorption study and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 814-826.
- [23] Priyanka M, Saravanakumar M P. Ultrahigh adsorption capacity of starch derived zinc based carbon foam for adsorption of toxic dyes and its preliminary investigation on oil-water separation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 511-524.
- [24] Feng Y J, Zhang Z H, Gao P, et al. Adsorption behavior of EE₂(17 α -ethynylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 970-976.
- [25] Liu G H, Zhang Z H, Yan C, et al. Adsorption of estrone with few-layered boron nitride nanosheets: Kinetics, thermodynamics and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 534-542.
- [26] Lima H C, Maniezzo R S, Kupfer V L, et al. Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(6): 7054-7061.
- [27] Mahmoudi E, Behnajady M A. Synthesis of Fe₃O₄@NiO core-shell nanocomposite by the precipitation method and investigation of Cr(VI) adsorption efficiency[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 538: 287-296.
- [28] Raghav S, Kumar D. Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 203: 430-440.
- [29] Chaari I, Fakhfakh E, Medhioub M, et al. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1179: 672-677.
- [30] 朱浩文. 可变电荷土壤与阴阳离子的相互作用及能量关系研究[D]. 南京:南京农业大学, 2016.
- ZHU Hao-wen. Interaction and energy relationships between ions and clay fractions of variable charge soil[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural university, 2016.
- [31] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京:科学出版社, 1996.
- YU Tian-ren, JI Guo-liang, DING Chang-pu, et al. Electrochemistry of variable charge soil[M]. Beijing: Science Press, 1996.