

李文斌, 孟昭福, 吴 琼, 等. 不同修饰模式高岭土的表征及对 CrO_4^{2-} 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 CrO_4^{2-} adsorption of kaolin with different modification[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):677-683.

不同修饰模式高岭土的表征及对 CrO_4^{2-} 的吸附

李文斌¹, 孟昭福^{1,2*}, 吴 琼¹, 赵云飞¹, 任 爽¹, 余 璐¹, 郭 惠¹, 周春艳¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.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: 为了研究不同修饰模式高岭土对 CrO_4^{2-} 的吸附效果, 并分析外界条件对 CrO_4^{2-} 吸附效果的影响, 采用 DTAB(十二烷基三甲基溴化铵, 简称为 DT) 分别对 15%、30% 和 60% BS-12(十二烷基二甲基甜菜碱, 简称为 BS) 高岭土进行复配修饰, 探索不同 BS-12 和 BS+DT 复配修饰模式高岭土的表面特征及其对 CrO_4^{2-} 的吸附特征, 并对比不同 pH 值和温度条件下的吸附差别。结果表明: 高岭土经 BS-12 和 BS+DT 修饰后, TOC 含量均表现为疏水修饰模式>疏水修饰和离子交换共存模式>离子交换模式; 不同修饰模式高岭土层间距 d_{001} 无显著变化, 但相比原土(CK)均增大; 不同修饰模式高岭土的比表面积 S_{BET} 随疏水修饰的增强而减小。BS+DT 修饰高岭土对 CrO_4^{2-} 的吸附量均比 CK 和 BS-12 修饰的土高, Henry 模型拟合证明疏水修饰模式高岭土对 CrO_4^{2-} 保持着良好的吸附能力, 且随着疏水修饰比例的增强, 土样对于 CrO_4^{2-} 的结合能力增强。温度范围 10~30 °C 内, CK 对 CrO_4^{2-} 吸附量增加 5% 以上, 不同 BS-12 修饰土的吸附量增加了 1.4%~3.7%。15%、30% 和 60% BS+DT 复配修饰土对 CrO_4^{2-} 吸附量降低了 5.4%~7.2%。pH 值在 4~10 范围内, 随着 pH 值增大, 各修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量均逐渐减小。

关键词: 修饰模式; 高岭土; 表征; CrO_4^{2-} ; 吸附量

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2016)04-0677-07 doi:10.11654/jaes.2016.04.010

Surface characteristics and CrO_4^{2-} adsorption of kaolin with different modification

LI Wen-bin¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, WU Qiong¹, ZHAO Yun-fei¹, REN Shuang¹, YU Lu¹, GUO Hui¹, ZHOU Chun-yan¹

(1. Department of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Modified minerals have enhanced surface and thus adsorption. In this study, surface characteristics and CrO_4^{2-} adsorption of kaolin under different modification were examined at various pH and temperature. Dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) was used to modify 15%, 30% and 60% BS-12 (Dodecyl dimethyl betaine) pre-modified kaolin. Results showed that: TOC content was hydrophobic>hydrophobic and ion exchange>ion exchange modifications for BS-12 and BS+DTAB modified samples. The interlayer spacing in different modified kaolin had no significant variation, but was all greater to different extent than that of the original (CK). The specific surface area of different modified kaolin decreased with increasing hydrophobic modification. Adsorption of CrO_4^{2-} on BS-12 kaolin was greatly improved after co-modification with DTAB. Henry model fitting proved that kaolin modified with hydrophobic substance had enhanced adsorption capacity for CrO_4^{2-} , which increased with increasing hydrophobic ratios. When temperature increased from 10 to 30 °C, the adsorption capacity for CrO_4^{2-} was increased by more than 5% on CK and by 1.4%~3.7% on BS-12 modified kaolin, but was reduced by 5.4%~7.2% on 15%, 30% and 60% BS+DTAB modified kaolin. Increasing pH from 4 to 10 decreased the adsorption capacity for CrO_4^{2-} on all modified kaolin.

Keywords: modified mode; kaolin; surface characteristics; CrO_4^{2-} ; adsorption capacity

收稿日期: 2015-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271244); 陕西省社会发展攻关项目(2013K13-01-05)

作者简介: 李文斌(1985—), 男, 陕西蒲城人, 博士研究生, 从事土壤污染修复研究。E-mail: lwb062@163.com

* 通信作者: 孟昭福 E-mail: zfmeng@hotmail.com

随着工业技术的高速发展,“三废”的排放日益严重,致使土壤环境遭到严重的重金属污染,而含氧阴离子 CrO_4^{2-} 是土壤污染的关注重点之一^[1]。天然黏土矿物表面大量的负电荷使其对 CrO_4^{2-} 几乎不吸附, CrO_4^{2-} 污染治理研究迫在眉睫^[2]。目前国内外许多学者采用表面修饰的方法增强天然土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附能力^[3-5], 研究显示阳离子修饰黏土矿物相比未修饰黏土对 CrO_4^{2-} 的吸附能力有很大提升^[6-9], 且修饰比例越高吸附效果越佳,静电吸附是其主要吸附方式^[6]。还有学者发现^[10]修饰黏土矿物吸附 CrO_4^{2-} 经 7 h 就可达平衡,且在 pH 为 4 时修饰土对 CrO_4^{2-} 吸附量达到最高, CrO_4^{2-} 吸附率超过 98%。

目前复配修饰黏土矿物对于 CrO_4^{2-} 的吸附也有研究涉及。孟昭福等^[11]以阴阳离子修饰剂修饰壤土耕层、粘化层土样后发现,其对 CrO_4^{2-} 吸附量随 CTMAB (十六烷基三甲基溴化铵)修饰比例的增加而增大,而 20% SDS (十二烷基磺酸钠)复配修饰 100% CTMAB 修饰土样后对 CrO_4^{2-} 的吸附有抑制作用。李静等^[12]和王绍梅等^[13]的研究表明,两种阳离子修饰膨润土对 CrO_4^{2-} 的吸附能力明显提高,且吸附效果随着两种修饰剂的总比例提高而增强。两性修饰剂 BS-12 (十二烷基二甲基甜菜碱)修饰土也可以吸附有机、重金属污染物,具有阴阳离子复合修饰的吸附效果^[14]。李彬^[15]和王建涛^[16]分别采用 CTMAB 和 SDS 对 BS-12 膨润土进行复配修饰,结果显示 CTMAB 复配修饰后的膨润土对 CrO_4^{2-} 的吸附相比 BS-12 修饰土有更大的提高,SDS 以其对 CrO_4^{2-} 的还原作用增强了对 Cr (Ⅲ,Ⅵ) 的吸附。

现有修饰黏土矿物吸附 CrO_4^{2-} 的研究主要应用膨润土、沸石等高比表面积、恒电荷黏土矿物。高岭土属于 1:1 型非膨胀性黏土矿物,广泛存在于南方土壤中,两性和两性复配修饰高岭土可以实现有机、重金属污染物的同时吸附,关于其对 CrO_4^{2-} 的吸附也未有研究涉及。本研究以 DTAB (十二烷基三甲基溴化铵)复配修饰 BS-12 高岭土,在本课题组前期机制研究的基础上制备不同修饰模式的高岭土,通过分析不同修饰模式高岭土的表面特征和其对 CrO_4^{2-} 的吸附效果,建立两性复配修饰机制和 CrO_4^{2-} 吸附效果之间的内在联系,为不同类型土壤吸附 CrO_4^{2-} 污染的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试阳离子型表面修饰剂采用 DTAB (简称为

DT,AR,天津致远化学试剂有限公司);两性表面修饰剂采用 BS-12 (简称为 BS,AR,天津兴光助剂厂)。两种修饰剂结构式如图 1 所示。

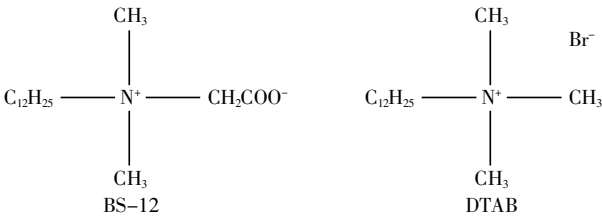


图 1 BS-12 与 DTAB 的结构式

Figure 1 Structural formula of BS-12 and DTAB

供试黏土矿物为高岭土 (3000 目),购自阿里巴巴网广州拓亿贸易有限公司,基本理化性质见表 1。

阴离子型重金属污染物采用 CrO_4^{2-} , 以 K_2CrO_4 (AR) 配制。

表 1 高岭土的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of kaolin

CEC/mmol·kg ⁻¹	pH	TOC/g·kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%
88.69	6.7~7.6	0.12	≤0.3	36±0.5	47±0.5

1.2 修饰土样的制备

修饰高岭土采用湿法^[17]制备:称取一定质量高岭土,按土水比 1:10 加入预先准备好的 BS-12 溶液中,在不断搅拌下 40℃水浴恒温反应 3 h, 然后 4800 r·min⁻¹ 离心分离 10 min, 弃去上清液, 得到 BS-12 修饰土样。再用去离子水以离心分离的方式洗涤 3 次, 然后按土水比 1:10 加入到预先配制好的 DTAB 水溶液中, 在不断搅拌下 40℃水浴恒温反应 3 h, 离心 (4800 r·min⁻¹, 10 min) 分离, 弃去上清液, 得到 BS+DT 复配修饰土样, 再用去离子水洗涤 3 遍, 60℃烘干, 研磨过 60 目尼龙筛, 备用。

表面修饰剂的用量通过以下公式计算:

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

式中: W 为修饰剂质量, 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 为修饰剂的摩尔质量, g·mol⁻¹; R 为修饰比例; b 为修饰剂产品的含量 (质量分数)。

1.3 实验设计

1.3.1 高岭土修饰比例

根据本课题组 BS-12 修饰高岭土、DTAB 复配修饰 BS-12 高岭土修饰机制研究结果 (高岭土在 BS-12

修饰比例 30%开始出现疏水结合模式;15%、30%和 60%BS-12 修饰高岭土分别在 DTAB 复配修饰比例 20%、10%和 0 时开始出现疏水结合),分别以 1/2 疏水转折点(离子交换修饰模式)、转折点(离子交换和疏水共存修饰模式)和 2 倍转折点(疏水结合修饰模式)作为修饰比例。分别设计:原土(CK);15%、30%和 60%BS-12 修饰土;15%BS+10%DT, 15%BS+20%DT 和 15%BS+40%DT;30%BS+5%DT, 30%BS+10%DT 和 30%BS+20%DT;60%BS+15%DT, 60%BS+30%DT 和 60%BS+60%DT 复配修饰土。共计 13 个土样。

1.3.2 不同修饰模式高岭土对 CrO_4^{2-} 的吸附

CrO_4^{2-} 设置 5、10、20、40、60、80、100、150、200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 9 个浓度,每个处理设 3 个重复。温度设为 20 $^{\circ}\text{C}$, pH 值为 7。

1.3.3 温度、pH 对 CrO_4^{2-} 吸附的影响

实验温度 10、20、30 $^{\circ}\text{C}$ (此时起始溶液 pH 值设为 7); CrO_4^{2-} 溶液起始 pH 值为 4、7、10(此时实验温度为 20 $^{\circ}\text{C}$)。以上处理均设 3 次重复。

1.4 实验方法

1.4.1 表面特征的测定方法

TOC(总有机碳)采用美国 LECO CS-344 碳硫测定仪进行测定, O_2 流量 3.2~3.4 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,C 池温度 46 $^{\circ}\text{C}$,恒温室温度 45 $^{\circ}\text{C}$,催化剂温度 380 $^{\circ}\text{C}$,采用非色散红外吸收检测,进样量为 0.5 g,进样时间为 5 min。

比表面积(S_{BET})采用 V-Sorb2800P 比表面积及孔径分析仪分析,多点 BET 方法测试。

XRD 分析采用日本理学 D/max 2500 型 X 射线衍射仪,Cu 靶 λ 为 0.154 nm, $\text{K}\alpha$ 辐射源,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 80 mA,扫描范围(2θ) 5° ~ 40° ,步长 0.1° ,扫描速度 $8^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 。根据入射光波长 λ 和衍射角 θ 可以计算实验各土样层间距(d_{001}),参照 Bragg 公式: $2d\sin\theta=\lambda$ 。

1.4.2 CrO_4^{2-} 吸附及测定方法

CrO_4^{2-} 吸附采用批量平衡法。分别称取 0.250 0 g 土样于 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,并用移液管加入 20.00 mL 上述不同浓度的 CrO_4^{2-} 溶液。恒温振荡 12 h(前期动力学实验表明,12 h 已达到吸附平衡),4800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,然后测定上清液中 CrO_4^{2-} 的浓度,用差减法确定 CrO_4^{2-} 的平衡吸附量。

CrO_4^{2-} 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。

1.5 数据处理

吸附等温线的拟合采用 Henry 模型,该式定义为:

$$S=Kc$$

式中: S 为吸附平衡时固相吸附剂吸附 CrO_4^{2-} 的量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; c 为平衡时土样上清液中含有的 CrO_4^{2-} 浓度; $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; K 为表征吸附质在固相吸附剂与溶剂中的分配系数,也在一定程度上表征固相吸附剂表面与吸附质的结合能力。

模型拟合通过逐步逼近的方法,采用 Curvexpert

1.3 非线性拟合软件进行,用 Sigmaplot 10.0 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同 BS 和 BS+DT 复配修饰模式高岭土的表征

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 50%相对湿度的条件下,测得供试土样的 TOC,层间距、比表面积见表 2。高岭土(CK)的 TOC 含量很低,仅为 0.12%,经 15%、30%和 60%BS-12 修饰后的土样 TOC 含量较 CK 有不同程度增加,且随 BS-12 修饰比例的增加而提高。基于 15%、30%和 60%BS 的 DTAB 复配修饰土样,其 TOC 含量变化也表现为疏水修饰模式>疏水和离子交换共存模式>离子交换模式,说明疏水修饰对于土样表面修饰剂的修饰量有较大的促进作用。

通过 Bragg 方程计算得到的各供试土样层间距的结果显示,不同 BS-12、BS+DT 复配修饰模式土样的层间距与 CK 层间距 0.712 1 nm 相比,均有较小幅度增加。但对比各修饰模式高岭土和 CK 可以发现,

表 2 各供试土样的 TOC 含量、晶层间距(d_{001})和比表面积(S_{BET})

Table 2 Total organic carbon content, interlayer spacing and specific surface-area of original and amphoteric-cationic modified kaolin

土样 Modified clay	TOC/%	d_{001}/nm	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CK	0.12	0.712 1	11.32
15%BS	0.31	0.715 2	10.65
30%BS	0.48	0.716 4	10.12
60%BS	0.72	0.717 5	8.52
15%BS+10%DT	0.36	0.715 5	10.70
15%BS+20%DT	0.40	0.716 8	10.29
15%BS+40%DT	0.66	0.717 2	10.07
30%BS+5%DT	0.53	0.717 0	10.35
30%BS+10%DT	0.61	0.716 9	10.17
30%BS+20%DT	0.69	0.718 5	9.87
60%BS+15%DT	0.84	0.718 8	9.24
60%BS+30%DT	1.07	0.719 2	8.36
60%BS+60%DT	1.53	0.719 6	8.18

不同修饰模式高岭土之间层间距无显著变化,说明修饰的 BS-12、DTAB 并未通过插层方式进入高岭土层间,而主要通过静电作用和疏水作用吸附在高岭土表面。

BS-12 修饰膨润土样的比表面积从 CK 的 $11.32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $10.65 (15\% \text{BS})$ 、 $10.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} (30\% \text{BS})$ 和 $8.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} (60\% \text{BS})$;疏水修饰作用越强,比表面积下降幅度越大。不同模式 BS+DT 复配修饰土样比表面积均随 BS+DT 总修饰比例增大而减小。

以上结果与李彬^[15]关于 CTMAB 复配修饰 BS-12 膨润土的层间距变化的结果存在差异,这主要归因于高岭土(1:1)和膨润土(2:1)层间结构的差异;以上结果与 OTMA(八烷基三甲基溴化铵)复配修饰 BS-12 高岭土的表面特征变化基本一致^[18]。

2.2 不同 BS 和 BS+DT 复配修饰模式高岭土对 CrO_4^{2-} 的等温吸附

由图 2 可见,不同修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量随 CrO_4^{2-} 平衡浓度的增大均有不同程度的增加,且吸附量最大值分别在 $2.31 \sim 5.49 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,但 CK 对 CrO_4^{2-} 的吸附量保持最低。BS-12 修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量和 CK 相比均有很大程度提高,分别提高了

1.96、1.73、2.38 倍。对于 15%BS+DT 复配修饰土样,15%BS+20%DT、15%BS+40%DT 复配修饰对 CrO_4^{2-} 的吸附量分别是 15%BS 修饰土的 1.31、1.27 倍,而 15%BS+10%DT 修饰土相比 15%BS 修饰土有小幅降低。30%BS+DT 复配修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量分别是 30%BS 修饰土的 1.35、1.37、1.33 倍;60%BS+DT 复配修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量分别是 60%BS 修饰土的 1.17、1.32、1.34 倍。这证明 DTAB 和 BS-12 的修饰均增加了高岭土对 CrO_4^{2-} 的吸附能力。

对于 BS-12 修饰高岭土来说,不同修饰模式高岭土相比 CK 对 CrO_4^{2-} 的吸附均有所提升,但各修饰模式之间无明显差异。对于 15%BS 和 30%BS 基础上的 DTAB 复配修饰,均表现为离子交换和疏水结合共存修饰模式下的 CrO_4^{2-} 吸附量最大。60%BS 基础上的 DTAB 复配修饰均为疏水模式下吸附量最大,疏水模式越强 CrO_4^{2-} 吸附量越大,与李彬^[15]研究两性-阳离子复配修饰膨润土吸附 CrO_4^{2-} 的趋势相似。但因高岭土的比表面积比膨润土小,故 CrO_4^{2-} 的吸附量与其研究结果存在一定差距。

采用 Henry 模型对不同修饰模式高岭土吸附

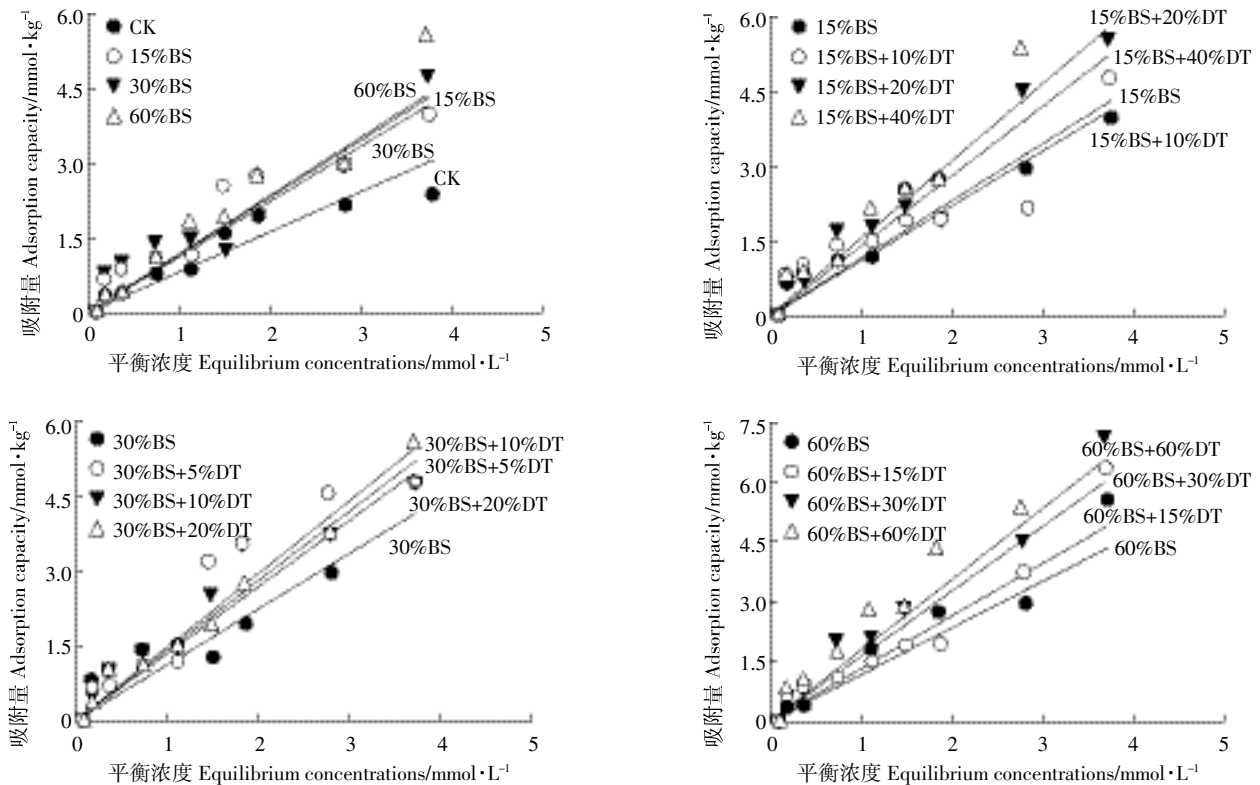


图 2 不同 DT+BS 复配修饰高岭土对 CrO_4^{2-} 的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm of CrO_4^{2-} on different DT+BS modified kaolin

CrO_4^{2-} 的等温线进行拟合(表 3),相关系数在 $P=0.01$ 水平上均极显著相关,吸附结合能力 K 和吸附量比(K_r)的数值大小顺序也基本上表现为疏水结合模式>疏水结合和离子交换共存模式>离子交换模式。这进一步证实了拟合结果的可靠性和合理性,表明用 K 值来表征修饰土吸附能力的结果具有良好的实际意义。

表 3 CrO_4^{2-} 吸附的 Henry 模型拟合结果Table 3 Fitting results of Henry model to CrO_4^{2-} adsorption

土样 Samples	处理 Treatment	相关系数 Correlation coefficient	K	K_r
	CK	0.921 3**	0.81	—
BS-12	15%BS	0.932 9**	1.15	1.42
	30%BS	0.938 1**	1.11	1.37
	60%BS	0.951 4**	1.17	1.44
15%BS+DT	15%BS+10%DT	0.896 7**	1.10	1.36
	15%BS+20%DT	0.964 7**	1.40	1.73
	15%BS+40%DT	0.968 5**	1.55	1.91
30%BS+DT	30%BS+5%DT	0.934 3**	1.39	1.72
	30%BS+10%DT	0.952 8**	1.46	1.80
	30%BS+20%DT	0.983 2**	1.33	1.64
60%BS+DT	60%BS+15%DT	0.950 8**	1.32	1.63
	60%BS+30%DT	0.962 6**	1.63	2.01
	60%BS+60%DT	0.930 4**	1.78	2.20

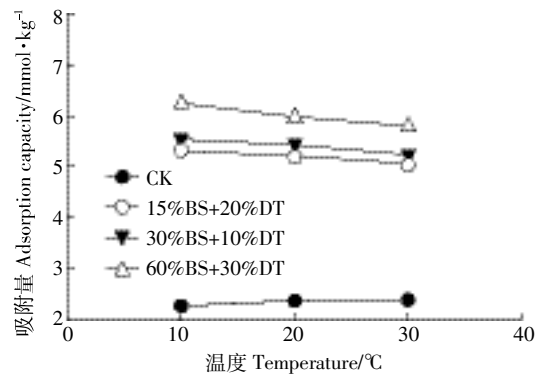
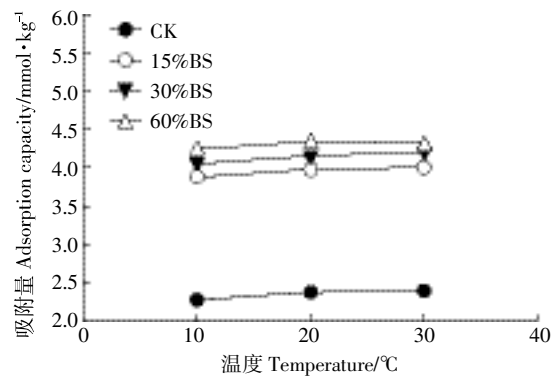
注:**表示在 $P=0.01$ 水平上相关显著,在自由度 $f=8$, $P=0.01$ 时, $r=0.765$ 。

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

2.3 温度对 BS 和 BS+DT 复配修饰高岭土吸附 CrO_4^{2-} 的影响

由图 3 可见,CK 对 CrO_4^{2-} 的吸附量随温度升高而增加,在 10~30 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,CK 对 CrO_4^{2-} 的吸附量增加了 5.3%,15%、30%和 60%BS 修饰土对 CrO_4^{2-} 的吸附量分别增加了 3.1%、3.7%和 1.4%。表明 CK、BS-12 修饰土对 CrO_4^{2-} 吸附量呈现增温效应,其对 CrO_4^{2-} 的吸附属化学吸附,该反应伴随着吸热发生。

15%、30%和 60%BS+DT 复配修饰土对 CrO_4^{2-} 的吸附量在 10~30 $^{\circ}\text{C}$ 均有所降低,降低幅度分别为 5.4%、5.6%和 7.2%。BS-12 高岭土经过 DTAB 复配修饰后, CrO_4^{2-} 吸附量呈现出增温负效应现象。这也与 DTAB 对 BS-12 高岭土表面的覆盖作用有关^[17]。一方面修饰剂的疏水碳链抑制 CrO_4^{2-} 与修饰土样表面的化学吸附,减弱了吸热反应;另一方面高岭土表面 BS-12 和 DTAB 的正电荷基团,均对 CrO_4^{2-} 产生电性吸

图 3 温度对不同修饰高岭土吸附 CrO_4^{2-} 的影响Figure 3 Effect of temperature on CrO_4^{2-} adsorption on modified kaolin

附,为物理吸附(放热反应)。这导致了 CrO_4^{2-} 的吸附增温正效应向负效应的转变^[19]。

2.4 pH 值对 BS 和 BS+DT 复配修饰高岭土吸附 CrO_4^{2-} 的影响

pH 值对不同修饰土样吸附 CrO_4^{2-} 的影响如表 4 所示,在 pH4~10 范围内,随溶液 pH 值的升高,各修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量均逐渐降低。CK、15%BS、30%BS 和 15%BS+20%DT 修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量在不同 pH 处理下均无显著差异;60%BS 和 30%BS+10%DT 修饰土在 pH4~10 之间对 CrO_4^{2-} 的吸附量差异显著;60%BS+60%DT 修饰土在不同 pH 处理下差异显著。

高 pH 值条件下,各修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附效果较差。这归因于碱性环境下平衡液中 OH^- 的浓度较高,修饰高岭土易与 OH^- 产生竞争吸附,从而对 CrO_4^{2-} 的静电吸附产生阻碍作用^[10]。而在 pH 值较低的情况下,一方面平衡液中 OH^- 的浓度降低,对 CrO_4^{2-} 的竞争吸附减弱,同时溶液中 H^+ 的增加促使土样表面正电荷增加,增强了土样与 CrO_4^{2-} 之间的吸附。这与 Akar^[10] 和曹福等^[20] 的结果(pH 值为 4 时修饰土对 CrO_4^{2-} 去除率达到最高)完全相符。

表 4 pH 值对不同修饰高岭土吸附 CrO₄²⁻的影响
Table 4 Effect of pH on CrO₄²⁻ adsorption on modified kaolin

处理 Treatment	吸附量 Adsorption capacity/mmol·kg ⁻¹						
	CK	15%BS	30%BS	60%BS	15%BS+20%DT	30%BS+10%DT	60%BS+30%DT
pH4	2.47±0.04a	4.11±0.06a	4.25±0.09a	4.44±0.02a	5.34±0.08a	5.71±0.05a	6.20±0.06a
pH7	2.37±0.03a	3.97±0.04a	4.14±0.02a	4.34±0.02ab	5.19±0.05a	5.44±0.02ab	5.98±0.05b
pH10	2.30±0.12a	3.88±0.10a	4.12±0.06a	4.20±0.06b	5.15±0.06a	5.34±0.12b	5.67±0.04c

注:不同小写字母表示处理在 0.05 水平差异显著。
Note: Different lowercase letters indicate significant difference between treatments at 0.05 level.

2.5 BS、BS+DT 复配修饰模式和 CrO₄²⁻吸附机制的分析

高岭土表面存在负电荷,对 CrO₄²⁻的电性斥力可减弱对 CrO₄²⁻的吸附作用^[17,21],但 CrO₄²⁻可以通过共价键专性吸附与高岭土结合,化学吸附是高岭土对 CrO₄²⁻离子的主要吸附机制^[21]。BS-12 的正电荷端与高岭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 可以通过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,可以通过外表面的正电荷基团来与阴离子 CrO₄²⁻形成电性吸引,所以对 CrO₄²⁻吸附量高于 CK 土样^[20-21]。但是土样表面外端存在的负电荷基团同时对阴离子 CrO₄²⁻存在排斥作用,即土壤表面形成了局部正电荷和局部负电荷共存的形式^[15-16]。因此,随着 BS-12 修饰比例的增大,BS 修饰土样对 CrO₄²⁻的吸附量并没有较大幅度的增加。

DTAB 与 BS-12 修饰土样复配后,DTAB 的正电荷端可以与 BS-12 的负电荷基团和未被 BS-12 覆盖的高岭土表面的负电荷结合,同时 DTAB 的疏水长碳链通过疏水作用在高岭土表面形成有机相,使得正电荷端向外,进一步增强了复配修饰土样对阴离子 CrO₄²⁻的静电吸附^[15,22]。因此,BS+DT 复配修饰高岭土样对 CrO₄²⁻的吸附能力高于 CK 和 BS-12 修饰土样,从而说明了 DTAB 对 BS-12 修饰土样吸附 CrO₄²⁻的促进作用。

3 结论

各修饰土样的 TOC 含量均随着 BS-12 和 DTAB 修饰比例的增加而增大,比表面积随疏水修饰的增强而减小,层间距 *d*₀₀₁ 相比 CK 均有不同程度增加,但在各修饰土之间无显著变化;BS-12 修饰高岭土对 CrO₄²⁻的吸附量分别为 CK 的 1.73~2.38 倍;BS+DT (除 15%BS+10%DT)复配修饰土对 CrO₄²⁻的吸附量较相应 BS 修饰土有 1.17~1.37 倍的提升,且 60%BS+DT 复配修饰土对 CrO₄²⁻的吸附量较大;CK 和 BS-12

修饰土对 CrO₄²⁻的吸附呈增温正效应,BS+DT 复配修饰土对 CrO₄²⁻的吸附为增温负效应;随溶液 pH 值的升高,各供试土样对 CrO₄²⁻的吸附量均逐渐降低。

参考文献:

[1] 闫旭,李亚峰.含铬废水的处理方法[J].辽宁化工,2010,39(2):143-146.
YAN Xu, LI Ya-feng. Treatment methods of chromic wastewater[J]. Liaoning Chemical Industry, 2010, 39(2):143-146.

[2] 范树景,王春梅,封孝信.天然及改性沸石对水中 Cr⁶⁺的吸附研究[J].非金属矿,2006,29(2):56-57.
FAN Shu-jing, WANG Chun-mei, FENG Xiao-xin. Study on adsorption of Cr⁶⁺ in water by natural zeolite and modified zeolite[J]. Non-Metallic Mines, 2006, 29(2):56-57.

[3] 高欢,高湘.改性膨润土的制备及其对 Cr⁶⁺的吸附研究[J].环保科技,2011,17(1):32-36.
GAO Huan, GAO Xiang. Preparation of modified bentonite and its adsorption on Cr⁶⁺[J]. Environmental Technology, 2011, 17(1):32-36.

[4] 张宏华,林建伟.HDTMA 改性沸石对铬酸盐的吸附作用研究[J].浙江工业大学学报,2010,38(5):494-498.
ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei. Adsorption of Cr(VI) on hexadecyltrimethyl-ammonium modified zeolite[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2010, 38(5):494-498.

[5] Haggerty G M, Bownmn R S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(3):452-458.

[6] Krishna B S, Murty D S R, Prakash B S J. Thennodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229(1):230-236.

[7] 卢晓岩,朱琨,梁莹,等.改性沸石对水中铬酸盐的吸附和解吸性能研究[J].兰州交通大学学报,2005,24(4):72-74.
LU Xiao-yan, ZHU Kun, LIANG Ying, et al. Study of sorption and desorption of chromate in solutions with modified zeolite[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2005, 24(4):72-74.

[8] Li Z H, Bowman R S. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals[J]. Environmental Engineering Science, 1998, 15(3):237-245.

[9] Li Z H, Bowman R S. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite[J]. Water Research, 2001, 35(16):3771-3776.

- [10] 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):97-108.
- [11] 孟昭福, 张一平, 龚宁. 有机修饰壤土对 CrO_4^{2-} 吸附特征的初步研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(1):104-110.
MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping, GONG Ning. CrO_4^{2-} adsorption characteristic of Lou soils modified with organic substances[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1):104-110.
- [12] 李静, 岳钦艳, 李倩, 等. 阳离子聚合物改性膨润土对六价铬的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6):1738-1743.
LI Jing, YUE Qin-yan, LI Qian, et al. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution on bentonite modified by cationic polymers[J]. *Environment Science*, 2009, 30(6):1738-1743.
- [13] 王绍梅, 李惠云, 郭金福. 有机膨润土制备及其对铬酸根离子吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(5):56-58.
WANG Shao-mei, LI Hui-yun, GUO Jin-fu. Study on preparation of organo bentonite and its adsorption property of chromate[J]. *Non-Metallic Mines*, 2006, 29(5):56-58.
- [14] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3):492-498.
- [15] 李彬. BS-12 和 CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚、 Cd^{2+} 和 CrO_4^{2-} 平衡吸附的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014:39-45.
LI Bin. Studies on the equilibrium adsorption of amphoteric-cationic modified bentonites to Cd^{2+} , CrO_4^{2-} and phenol[D]. Yangling: Northwest A&F University of China, 2014:39-45.
- [16] 王建涛. BS-SDS 复配修饰膨润土对 $\text{Cd}(\text{II})$ 、苯酚和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特征[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014:37-40.
WANG Jian-tao. Adsorption characteristics of $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{VI})$ and phenol on complex modified bentonites with BS-12 and SDS[D]. Yangling: Northwest A&F University of China, 2014:37-40.
- [17] 孟昭福, 李荣华, 张一平, 等. 有机修饰壤土对苯胺的吸附[J]. 土壤通报, 2008, 39(1):143-149.
MENG Zhao-fu, LI Rong-hua, ZHANG Yi-ping, et al. Adsorption of aniline on an organic modified Lou soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1):143-149.
- [18] 杨亚莉. BS-12 与 OTMA 复配修饰膨润土和高岭土的性能表征及其对 Cd^{2+} 、苯酚的吸附[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2015:10-20.
YANG Ya-li. Characterization of bentonites and kaolinite complex modified with BS-12 and OTMA and its adsorption of Cd^{2+} and phenol [D]. Yangling: Northwest A&F University of China, 2015:10-20.
- [19] 孟昭福, 张一平. 有机修饰壤土中铬酸根吸附热力学特征及机理[J]. 中国环境科学, 2006, 26(增刊):68-72.
MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping. Adsorption thermodynamic characteristics and mechanism of chromate in organic modified Lou soil[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(Suppl):68-72.
- [20] 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]. *J Jiangsu University Sci Technol(Natural Science Edition)*, 2011, 25(4):387-389.
- [21] Sarkar B, Xi Y F, Megharaj M, et al. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad[®] 2HT-75 organo-clays[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/2/3):87-97.
- [22] 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 thier adsorption for phenanthrene[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1722-1729.