

亚表层土壤修饰改性对镉离子的吸附影响

孟昭福¹, 张一平², 张增强¹, 王朝峰*

(1. 西北农林科技大学生命科学学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:采用室内试验方法,研究了不同比例 CTMAB 单一修饰和 CTMAB + SDS 混合修饰的亚表层对金属镉离子的吸附影响。结果表明,吸附量顺序为 CK> 50% CTMAB > 100% CTMAB ≥120% CS,最佳吸附等温线模型可以用 BET 模型描述。热力学参数的研究表明,吸附自发性与吸附量具有相同的变化规律,反应的熵变对于反应的自发性具有决定作用。土样修饰改性后镉离子吸附的自发性减小,活性增加,淋溶性及对地下水的危害性增大。

关键词:有机修饰改性; 亚表层土壤; 镉离子; 吸附机理; 风险评价

中图分类号:S153. 3 文献标识码:A 文章编号:1672 – 2043(2004)04 – 0705 – 05

Effects of Modification of Sub – Top Lou Soil on Cd²⁺ Adsorption

MENG Zhao-fu¹, ZHANG Yi-ping², ZHANG Zeng-qiang¹, WANG Chao-feng

(1. Life Science College, 2. Resource and Environment College, Northwest Sci – Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China)

Abstract: A study was done to reveal Cd²⁺ adsorption on sub – top Lou soil (clay layer) modified with CTMAB at various ratios and with CTMAB + SDS mixture. The results showed that the order of adsorption amount of Cd²⁺ was CK> 50% CTMAB > 100% CTMAB ≥120% CS, and the adsorbed amounts increased with temperature rise. In addition, the BET model was the best model that can be used to describe the Cd²⁺ adsorption isotherm. The results of thermodynamic parameters indicated that the spontaneity of Cd²⁺ adsorption on modified soils had the same sequence with Cd²⁺ adsorption amount and was mainly manipulated by entropy. The modification resulted in decrease of Cd²⁺ adsorption spontaneity, the enhancement of activity of Cd²⁺, and the increase of both elutriating ability of Cd²⁺ and endangerment for groundwater. The present investigation gives the theoretical evidence for the hazard evaluation of eluviation & transport of heavy metals on modified sub – top soil.

Keywords: organic modification; sub – top soil; cadmium ion; adsorption mechanism; hazard evaluation

近年来,在通过对粘粒矿物或土壤进行修饰改性,增强粘粒矿物或土壤对有机污染物吸附固定方面,国内外进行了较多研究,其主要思路是应用阳离子型表面修饰剂修饰改性粘土矿物或土壤,使阳离子表面活性剂的正电荷端与粘土矿物表面负电荷的吸附点位以静电引力相吸附,使得粘土矿物或土壤表面性质由亲水性改变为亲油性,增大对土壤中有机污染物的吸附能力^[3,7,9]。研究结果表明,利用阳离子型表面活性剂或混合型表面修饰剂修饰粘土矿物或土壤,可以有效的增强土壤吸附有机污染物能力^[1,4~6,8,11~14]。以污

染物在改性修饰土壤中吸附研究为基础,在美国已有人提出向底层土壤注入阳离子表面活性剂,使其形成一个吸附区,用以截留或固定有机污染物,防止有机污染物对地下水污染,从而发展成为一项“现场”防治有机物污染的技术^[15]。

目前修饰改性土对污染物吸附的研究主要集中在有机污染物上,而对于重金属吸附的研究很少,Haggerty 的研究表明,过量 HDTMA 修饰的蛭石可以除去水中铬酸根和硒酸根离子。这主要是由于过量的 HDTMA 以憎水键被吸附在被修饰粘土矿物表面,使其表面带有正电荷,通过静电吸附溶液中的重金属阴离子^[10]。对于阳离子型的重金属污染物的研究至今未见报道。

由于土壤环境、特别是农业土壤环境中的污染形

收稿日期: 2003 – 11 – 20

作者简介: 孟昭福(1968—),男,副教授,主要从事土壤环境化学、废弃物资源化及综合利用等方面研究。

E – mail: zfmeng@126. com

* 王朝峰为西北农林科技大学生物工程专业 99 届毕业生

式主要是有机污染物与重金属污染物的共同污染, 以阳离子型表面修饰剂对粘土矿物或土壤表面进行修饰改性, 一方面粘土矿物或土壤由亲水表面转变为憎水表面, 另一方面, 阳离子型表面修饰剂对粘土矿物或土壤表面的修饰反应, 占据了粘土矿物或土壤表面的负电荷点位, 使得负电荷吸附点位的数量减小, 因此, 表面修饰改性土在增强对土壤中有机污染物吸附的同时, 对于亲水性重金属阳离子的吸附能力可能会减小, 这样就会使土壤中重金属离子的活动性增强, 随土壤水向下迁移造成地下水污染, 使污染物进一步扩散的可能性增大, 从而在更宽的范围内对人体造成危害。亚表层粘化层介于土壤表层和地下含水层之间, 是抵抗表层土壤所接纳的有机、重金属污染物随土壤水向下迁移, 防止地下水污染的重要屏障, 因此研究有机修饰改性对亚表层土壤对重金属的吸附能力变化的影响, 对于探讨和评价重金属污染物在土壤

中向下淋溶迁移可能性和风险性具有重要的意义。

本文通过以十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)以不同修饰比例单一修饰和以十六烷基三甲基溴化铵+十二烷基磺酸钠(CTMAB+SDS)混合修饰亚表层, 研究亚表层土壤的修饰改性对于阳离子型重金属污染物 Cd²⁺的吸附能力的变化, 并从热力学角度对其吸附机理进行了探讨, 为亚表层土壤修饰改性后重金属的淋溶迁移的风险评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土样为壤土粘化层土样, 采自西北农林科技大学西农校区北校门外 200 m 处, 采样深度 1.0~1.3 m, 风干, 过 1 mm 尼龙筛。供试土样基本理化性质见表 1。

土壤表面修饰剂采用阳离子型的十六烷基三甲

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil used

土壤	pH	粘粒($<0.01\text{ mm}$) $/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM $/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC $/\text{mmol} \cdot 100\text{ g}^{-1}$ 土	CaCO_3 $/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
壤土粘化层	8.24	530.4	8.80	28.09	3.20

基溴化铵(CTMAB, AR), 阴离子型的十二烷基磺酸钠(SDS, AR)。表面修饰改性土样采用湿法制备^[4,5,7]。

重金属污染物采用 Cd²⁺溶液, 以 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR)配制。试验设 1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Cd²⁺浓度梯度。

1.2 试验设计

按土样 CEC 进行土样表面修饰, 设 CTMAB 以 50% CEC、100% CEC 2 个比例单一修饰(分别以 50% CTMAB 和 100% CTMAB 表示)和 CTMAB 100% CEC + SDS 20% CEC 比例混合修饰(以 120% CS 表示), 以未修饰原土(以 CK 表示)为对照。试验温度设 20 °C、40 °C, 每个处理设 4 个重复。

1.3 试验方法

以 Batch 法进行。各称取 2 g 土壤于 7 只 50 mL 具塞塑料离心管中, 以移液管加入 20.00 mL 上述不同浓度梯度的 Cd²⁺溶液, 控制温度, 水浴恒温振荡 24 h, 2500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离, 取上清液测定平衡液中 Cd²⁺浓度, 同时测定 pH 值。

Cd²⁺测定采用日立 Z-5000 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。以上测定均以插入标准法进行分析质量控制。

1.4 数据处理

1.4.1 数据拟合

Cd²⁺吸附等温线的拟合采用 CurveExpert 1.3 曲线非线性拟合软件。

1.4.2 BET 吸附等温线模型^[2]:

$$\frac{c}{S(c_0 - c)} = \frac{1}{q_m b} + \frac{b-1}{q_m b} \cdot \frac{c}{c_0}$$

式中: S 为土壤吸附量, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 为液相中吸附质的平衡浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; b 为吸附反应表观平衡常数, 可反映吸附过程吸附热大小; c_0 为吸附物形成拟固态沉淀时, 所需吸附物的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4.3 热力学参数的计算

$$\Delta G = -RT\ln b$$

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

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T}$$

2 结果与讨论

2.1 有机修饰改性粘化层土样对重金属 Cd²⁺的吸附

粘化层土样修饰改性后对 Cd²⁺吸附的等温线见

图1、图2。

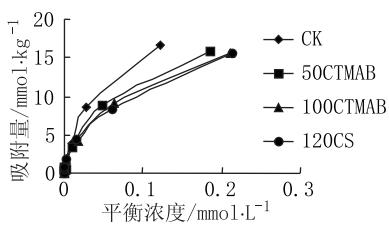
图1 20℃有机修饰改性粘化层壤土中Cd²⁺吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm of Cd²⁺ at 20 °C on lou clay layer soil modified with organic modifier

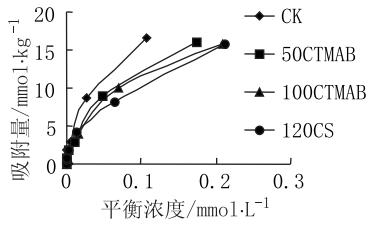
图2 40℃有机修饰改性粘化层壤土中Cd²⁺吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm of Cd²⁺ at 40°C on lou clay layer soil modified with organic modifier

由图可见,Cd²⁺在粘化层修饰改性土样中的吸附等温线均呈L型等温线形式,在2个温度下供试土样对Cd²⁺的吸附均呈现CK>50%CTMAB>100%CTMAB≥120%CS的顺序,在图1、图2中共有的最大平衡浓度下,50%CTMAB、100%CTMAB、120%CS对Cd²⁺的平衡吸附量在20℃时分别比未修饰CK土样下降了23.1%、28.8%、31.9%,40℃时分别比未修饰CK土样下降了25.3%、29.5%、36.3%,表明土样表面修饰减小了粘化层土样对Cd²⁺的吸附能力,并且修饰改性比例越大,对Cd²⁺吸附能力影响就越大。证实表面修饰剂对粘化层土样修饰改性确实使得土壤中重金属Cd²⁺的活性增加,在土壤中向下淋

溶的危险性增大。

在不同温度下,相同的改性比例的土壤对Cd²⁺的平衡吸附量,40℃均高于20℃,表明其对镉离子的吸附量均随温度的升高而升高,呈现温增效应。

进一步以BET、Freundlich、Temkin、Langmuir、Henry方程对吸附等温线结果进行拟合,结果见表2。

从表2结果可以看出,对于相同的处理,5种模型拟合以BET模型拟合的相关系数为最高,标准差最低,Langmuir模型拟合的相关系数略低于BET模型,而以Henry模型拟合的相关性最差,标准差最大,说明粘化层修饰改性土样对于镉离子的吸附以BET模型描述为最佳。表3给出了BET模型的拟合参数。

由表3可见,BET模型拟合的结果均达极显著水平,说明BET模型适合用来描述供试粘化层土样对Cd²⁺的吸附特征。表中结果显示,BET模型中表征Cd²⁺最大吸附量的参数q_m的数值在20.29~22.69 mmol·kg⁻¹之间变化,变化大小的顺序在2个温度下均为CK>50%CTMAB>100%CTMAB>120%CS,变化的顺序与图1、图2各供试土样中Cd²⁺吸附等温线变化趋势相同,证实了吸附结果的可靠性。

模型中各土样表征吸附反应进行趋势的表观平衡常数b的大小顺序与最大吸附量q_m完全相同。从温度变化的角度看,相同的土样处理,温度升高,供试土样对Cd²⁺的最大吸附量和b值也均呈现上升的变化趋势,表明二者的一致性,表观平衡常数b值越大,吸附反应进行的趋势越大,最大吸附量q_m越大,同时不同温度下b值和q_m也相应的具有温增效应。

BET模型拟合结果说明,土样修饰改性后,吸附反应进行的趋势(表观平衡常数b值)减小,拟合的最大吸附量减小,同样证实了修饰改性土样对Cd²⁺固定作用的减弱。

表2 等温线模型拟合结果

Table 2 The fitting results of isotherm equation

模型	20 °C				40 °C			
	CK	50% CTMAB	100% CTMAB	120% CS	CK	50% CTMAB	100% CTMAB	120% CS
BET相关系数	0.998 2	0.998 1	0.994 2	0.989 6	0.994 4	0.994 3	0.998 0	0.997 9
标准差	0.000 40	0.000 40	0.000 68	0.000 90	0.000 71	0.000 69	0.000 42	0.000 97
Freudlich相关系数	0.988 5	0.995 3	0.997 4	0.997 6	0.992 6	0.996 6	0.994 8	0.997 5
标准差	0.001 02	0.000 66	0.000 46	0.000 43	0.000 82	0.000 53	0.000 68	0.000 44
Henry相关系数	0.926 9	0.936 8	0.928 4	0.931 0	0.939 4	0.936 9	0.932 8	0.932 9
标准差	0.002 30	0.002 09	0.002 16	0.002 08	0.002 10	0.002 07	0.002 18	0.002 06
Langmuir相关系数	0.998 2	0.993 7	0.994 0	0.989 4	0.994 4	0.994 2	0.998 0	0.987 6
标准差	0.000 40	0.000 71	0.000 69	0.009 08	0.000 71	0.000 70	0.000 42	0.000 98
Temkin相关系数	0.967 2	0.920 3	0.933 2	0.932 9	0.939 3	0.913 8	0.896 3	0.859 3
标准差	0.000 70	0.002 56	0.002 28	0.002 25	0.002 30	0.002 82	0.002 93	0.003 20

表3 BET方程拟合结果

Table 3 The Fit Results of BET Equation

温度	土壤	相关系数	$b/1 \cdot \text{mol}^{-1}$	$q_m/\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
20 °C	CK	0.998 2**	234.24	22.01
	50% CTMAB	0.998 1**	150.74	20.99
	100% CTMAB	0.994 2**	132.37	20.47
	120% CS	0.989 6**	129.86	20.29
40 °C	CK	0.994 4**	239.47	22.69
	50% CTMAB	0.994 3**	153.81	21.36
	100% CTMAB	0.998 0**	138.55	20.46
	120% CS	0.987 9**	130.22	20.34

2.2 有机修饰改性粘化层土样对重金属 Cd²⁺吸附的热力学表征

进一步按 1.4.3 计算出粘化层土样对于镉离子吸附的表观热力学参数, 结果见表 4。

表4 热力学参数计算结果

Table 4 The results of thermodynamic parameter

温度	土壤	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
20 °C	CK	-13.30	841.82	48.24
	50% CTMAB	-12.22	767.78	44.32
	100% CTMAB	-11.91	1740.77	46.56
	120% CS	-11.86	104.93	40.82
40 °C	CK	-14.26	841.82	48.24
	50% CTMAB	-13.11	767.78	44.32
	100% CTMAB	-12.84	1740.77	46.56
	120% CS	-12.68	104.93	40.82

结果表明, 在 2 个温度下, 供试土样在不同的改性比例下对于 Cd²⁺的吸附, 其表观自由能变均呈现的结果, 表明各供试土样对于 Cd²⁺的吸附均属于自发反应, 吸附可以自发进行。但在在相同温度下, 各供试土样表观自由能变绝对值 $|\Delta G|$ 均表现出与前述吸附量相同的变化规律, 即 CK>50% CTMAB>100% CTMAB≥120% CS, 与未修饰改性土样相比较, 修饰改性土样的吸附自发性减小, 吸附量也随之减小, 同时自发性的减小程度随修饰比例增大而增大。对于相同修饰比例在不同温度下的表观自由能变的变化, 也均有 $|\Delta G_{40}|>|\Delta G_{20}|$ 的温度效应。

从表 4 同时可见, 吸附反应的焓变均呈现 $\Delta H>0$, 即各供试土样对于镉离子的吸附反应均为吸热反应, 升温有助于吸附反应的进行, 这一点与前述在相同的修饰比例下, 镉离子吸附的平衡吸附量、BET 模型最大吸附量均随温度升高而增大, 呈现温增效应的实验现象相互印证; 吸附反应的熵变均呈现 $\Delta S>0$, 为熵增反应, 吸附反应混乱度增大。从焓变和熵变与吸附反应自发性的关系上看, Cd²⁺吸附反应 $\Delta G<0$

的自发性结果, 在 $\Delta H>0$ 、 $\Delta S>0$ 的反应特性下, 熵增影响较大, 而吸附热效应影响较小, 因此熵增是 Cd²⁺吸附反应自发性的决定因素。

2.3 有机修饰改性粘化层土样对重金属 Cd²⁺吸附的机理

壤土粘化层土样中, CaCO₃ 及有机质含量较少, 粘粒矿物表面的负电荷点位的电性吸附是未修饰粘化层土样对于 Cd²⁺产生吸附的主要形式。土样中加入阳离子型表面修饰剂 CTMAB 后, CTMAB 以其正电荷端以电性引力与土壤表面负电荷点位相结合, 使得土壤表面负电吸附点位数目减少。同时, 表面修饰剂碳链向外伸展形成一层憎水层, 土壤表面的憎水性增强, 亲水性减弱^[3, 7, 9], 这种变化随着修饰比例的增加而增大。所以憎水性对于亲水性无机粒子的推斥力增大, 以电性引力为主要吸附形式的吸附反应进行的难度加大, 吸附反应需要的能量增加, 焓变上升。在熵变的协同作用下, 最终导致反应自发性呈现 CK>50% CTMAB>100% CTMAB 的变化趋势。以 100% CTMAB 修饰后, 再以阴离子型表面修饰剂 SDS 修饰, SDS 阴离子的 12 个碳的碳链以憎水键的形式结合在土壤的憎水表面上^[3, 4], SDS 的荷负电荷端向外伸展, 使得土壤表面的亲水性略有增加, 同时向外伸展的负电荷端也使得 Cd²⁺吸附易于进行, 因此与 CTMAB 单一修饰比较, 焓变减小, 但由于反应的混乱度(熵增)的对反应自发性的决定性, 导致粘化层土样中吸附自发性 100% CTMAB 略高于 120% CS, 但吸附量变化不大的结果。

3 结论

以上亚表层土样修饰改性后对 Cd²⁺吸附的结果、BET 模型拟合结果以及热力学机理研究结果均表明, 无论是 CTMAB 单一修饰还是 CTMAB+SDS 混合修饰, 土壤表面的憎水性的增强和表面负电吸附点位数目减少均使得 Cd²⁺吸附 $|\Delta G|$ 减小, 吸附自发性减小, 最终导致对 Cd²⁺吸附减小的结果, 这一点是由修饰改性机理所决定的。该结果表明, 表面有机修饰改性增大了土壤中重金属污染物的活动性和向下迁移的可能性, 对地下水污染的风险加大。

参考文献:

- [1] 高斌, 王晓蓉, 章敏, 等. 改性土壤对模拟含油废水中油的吸附[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 89~92.
- [2] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 342~362.

- [3] 王晓蓉,吴顺年,李万山,等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学,1997,16(1):1-13.
- [4] 朱利中,陈宝梁,葛渊数,等. 对硝基苯酚在阴-阳离子有机膨润土/水间的界面行为研究[J]. 环境化学,2000,19(5):419-425.
- [5] 朱利中,陈宝梁,罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究[J]. 环境科学学报,2000,20(1):21-26.
- [6] 朱利中,陈宝梁. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的特征及机理研究[J]. 环境科学学报,1999,19(6):597-603.
- [7] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展[J]. 环境科学进展,1998,6(3):53-61.
- [8] 朱利中,马荻荻,陈宝梁,等. 双阳离子有机膨润土对菲的吸附性能及机理的研究[J]. 环境化学,2000,19(3):256-261.
- [9] Boyd S A, Lee J - F, Mortland M M. Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification[J]. *Nature*, 1988, 33: 345-347.
- [10] Haggerty G M, Bowman R S. Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 452-458.
- [11] Koh S - M, Dixon J B. Preparation and Application of Organo-Minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18(3-4): 111-122.
- [12] Lee J - F, Crum J - R, Boyd S A. Enhanced Retention of Organic Contaminants by Soils Exchanged with Organic Cations[J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 1365-1372.
- [13] Lo I M C, Lee C H, Liljestrand H M. Tricaprylmethylammonium Bentonite Complexes as Adsorbents for Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene[J]. *Water Sci Tech*, 1996, 34(7-8 pt 4): 319-325.
- [14] Michot L J, Pinnavaia T J. Adsorption of Chlorinated Phenols From Aqueous Solution by Surfactant-Modified Pillared Clays[J]. *Clays Clay Miner*, 1991, 39: 634-641.
- [15] Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of Organoclays in Pollution Abatement [J]. *Adv Agro*, 1997, 59: 25-62.