

李文斌, 谢佳, 邓红艳, 等. 不同复配修饰两性麦饭石对紫色土吸附Cu²⁺的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 863–870.

LI Wen-bin, XIE Jia, DENG Hong-yan, et al. Effect of addition of different compositely modified amphipathic maifanites on Cu²⁺ adsorption by purple soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(4): 863–870.

不同复配修饰两性麦饭石对紫色土吸附Cu²⁺的影响

李文斌¹, 谢佳¹, 邓红艳^{1*}, 何海霞¹, 朱浪¹, 康乐¹, 刘伟², 孟昭福^{2,3}

(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. 农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要:为了探索添加不同复配修饰两性黏土对紫色土吸附Cu²⁺的影响, 分别采用50%和100%CEC的阴离子型聚丙烯酰胺(APAM, 简写为PA)、柠檬酸(CA)、乙二胺四乙酸(EDTA, 简写为ED)和十二烷基磺酸钠(SDS, 简写为SD)对50%CEC十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12或BS)修饰麦饭石进行复配修饰, 并将复配修饰后的麦饭石以1%的质量比加入到紫色土(PS)中, 形成PS_{50BS+PA}(PS中添加1%的50%BS+PA修饰麦饭石, 下同)、PS_{50BS+CA}、PS_{50BS+ED}、PS_{50BS+SD}四类混合土样。批处理法研究各混合土样对Cu²⁺的等温吸附和热力学特征, 并对比不同pH值、温度和离子强度对Cu²⁺吸附的影响。结果表明: 不同混合土样对Cu²⁺吸附等温线均呈“L”型且符合Langmuir模型。各混合土样对Cu²⁺的最大吸附量q_m在94.90~144.80 mmol·kg⁻¹之间, 表现为PS_{50BS+PA}>PS_{50BS+CA}>PS_{50BS+SD}>PS_{50BS+ED}>PS_{BS}>PS的趋势, 且相同复配修饰模式下Cu²⁺吸附量在100%复配修饰比例更佳。20~40℃范围内, 除PS_{50BS+PA}和PS_{50BS+SD}以外, 供试土样对Cu²⁺的吸附量均随温度的升高而升高, 增加幅度为8.29%~15.99%。pH值3~5范围内, 各混合土样对Cu²⁺的吸附量均随着pH值的升高而升高。各混合土样(除PS_{BS})对Cu²⁺的吸附量均随着离子强度的增加而降低, 以0.01 mol·L⁻¹最佳。混合土样对Cu²⁺的吸附为自发和熵增的过程, 且除PS_{BS+PA}和PS_{50BS+SD}外的土样对Cu²⁺的吸附为吸热反应。

关键词:复配修饰; 麦饭石; 紫色土; Cu²⁺污染; 吸附量

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)04-0863-08 doi:10.11654/jaes.2018-0836

Effect of addition of different compositely modified amphipathic maifanites on Cu²⁺ adsorption by purple soil

LI Wen-bin¹, XIE Jia¹, DENG Hong-yan^{1*}, HE Hai-xia¹, ZHU Lang¹, KANG Le¹, LIU Wei², MENG Zhao-fu^{2,3}

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

Abstract: To explore the effect of addition of different compositely modified amphipathic clays on Cu²⁺ adsorption by purple soil, 50% and 100% CEC of anionic polyacrylamide(APAM, abbreviated as PA), citric acid(CA), ethylenediamine tetraacetic acid(EDTA, abbreviated as ED), and sodium dodecyl sulfate(SDS, abbreviated as SD) were used to compositely modify 50% CEC of lauryl dimethyl betaine(BS-12 or BS)-modified maifanite. Subsequently, the different compositely modified maifanites were added to purple soil(PS) with a mass ratio of 1% to form four types of mixed soil samples, such as PS_{50BS+PA}(addition of 1% 50BS+PA-modified maifanite into PS, similarly hereinafter), PS_{50BS+CA}, PS_{50BS+ED}, and PS_{50BS+SD}. The adsorption isotherms and thermodynamic characteristics of Cu²⁺ on the various mixed samples were studied by batch treatment, and the adsorption effects of pH values, temperatures and ion strengths were evaluated. The results showed the following. The adsorption isotherms of Cu²⁺ on the mixed samples were all "L" type and accorded with the Langmuir model. The maximum adsorption amount of Cu²⁺ on the mixed samples changed between 94.90 mmol·kg⁻¹ and 144.80 mmol·kg⁻¹, and presented the trend of PS_{50BS+PA}>PS_{50BS+CA}>PS_{50BS+SD}>PS_{50BS+ED}>PS_{50BS}>PS. At the same composite modification mode, Cu²⁺ adsorption showed a good ad-

收稿日期:2018-06-28 录用日期:2018-09-07

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

*通信作者:邓红艳 E-mail:dhongyan119@163.com

基金项目:西华师范大学基本科研业务费(17E057);四川省科技厅项目(2018JY0224);国家自然科学基金项目(41271244)

Project supported: The Fundamental Research Funds of China West Normal University (17E057); The Scientific Research Fundation of Sichuan Science and Technology Agency (2018JY0224); The National Natural Science Foundation of China (41271244)

sorption amount at the composite modification ratio of 100%. In the range of 20~40 °C, the adsorption amount of Cu²⁺ on the tested soils increased with the increase in temperature, except that on PS_{50BS+PA} and PS_{50BS+SD}, and the increasing range was 8.29%~15.99%. Within the pH range of 3~5, Cu²⁺ adsorbed by each mixed soil increased with the increase in pH. The adsorption amount of Cu²⁺ on the mixed soils(except that on PS_{50BS}) decreased with the increase in ionic strength, which was the highest at 0.01 mol·L⁻¹. The adsorption of Cu²⁺ on the mixed samples(except that on PS_{50BS+PA} and PS_{50BS+SD}) was a spontaneous and entropy increasing process, and the process showed an endothermic reaction.

Keywords: composite modification; maifanite; purple soil; Cu²⁺ pollution; adsorption amount

随着工业技术的高速发展,重金属离子通过各种途径进入土壤环境,造成土壤污染日益严重^[1-2],重金属污染土壤的治理和修复也因此成为研究工作的难点和热点问题^[3-4]。通过添加吸附作用较强的改性材料来增强土壤对重金属离子的吸附固定能力^[5-7],对于土壤环境改善具有重要作用。

目前研究较多的吸附材料有生物炭、黏土矿物、农林废弃物等^[8-13],黏土矿物由于其廉价易得、吸附性能好等优点常被用于污染治理工作中^[14-16]。张金池等^[17]发现黏土矿物对镉、镍、铜、铅的吸附能力呈依次升高的趋势,但天然黏土矿物对重金属离子吸附的选择性与稳定性较差,吸附量相对较低。若采用修饰剂对黏土矿物进行改性修饰,则可显著提高其对重金属的吸附能力^[18]。有学者提出了两性修饰土对重金属吸附的思路,发现十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰黏土保持着对重金属较强的吸附能力^[19-21]。采用BS-12修饰的壤土对Cd²⁺的吸附可以达到未修饰壤土的1.3~1.8倍^[22],而采用十二烷基磺酸钠(SDS)复配修饰BS-12黄棕壤对Cd²⁺的最大吸附量是黄棕壤原土的4.85~6.4倍^[23]。当吐温(Tween)20复配修饰比例小于0.5时有利于复配修饰土对Cd²⁺的吸附,而大于0.5时复配修饰土对Cd²⁺的吸附量则降低^[24]。

以上研究证明,两性和两性复配修饰后的黏土矿物均对重金属具有更强的吸附能力,所以通过添加改性材料增强土壤对重金属吸附能力的研究切实可行。麦饭石来源极其丰富、廉价且具有良好的生物活性等优点^[25-26],是较为理想的吸附材料。研究显示,麦饭石对Cu²⁺的吸附主要为离子交换作用和表面络合作用,最大吸附量在100 mmol·kg⁻¹左右,且pH值升高有利于Cu²⁺在麦饭石上的吸附^[27]。酸化、钙化、热处理改性后的麦饭石对Cu²⁺的吸附能力也显著增强,Cu²⁺吸附量相比于未改性麦饭石提高了37.53%^[28]。若采用现有应用效果较强且生态性较好的复配修饰剂对两性麦饭石进行修饰,并将两性复配修饰材料添加到紫色土中,不但可以提高区域内土壤对Cu²⁺污染

的吸附能力,同时可以筛选出吸附效果较好的复配修饰模式和添加比例,且目前此方面鲜有报道。本文以50% BS-12修饰麦饭石作为基础,分别选取了络合或螯合作用较强的乙二胺四乙酸(EDTA)和柠檬酸(CA),以及具有负电荷特性的阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)和SDS,将其以50%和100%的比例复配修饰两性麦饭石,研究不同类型复配修饰两性麦饭石的添加对紫色土吸附Cu²⁺的影响,并探讨不同温度、pH值、背景离子强度等环境条件下的吸附差异,以期为两性复配修饰黏土在实际污染土样上的改良应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试修饰剂:两性表面修饰剂采用BS-12(AR,天津兴光助剂厂生产)。复配修饰剂采用APAM(CP,成都市科龙化工试剂厂),CA(AR,成都市科龙化工试剂厂),EDTA(AR,成都市科龙化工试剂厂)和SDS(AR,天津市鼎盛鑫化工有限公司),各修饰剂的分子式如图1所示。

供试黏土矿物为麦饭石,购于内蒙古齐齐哈尔,粒径为200目,pH值为8.60,CEC为180.24 mmol·kg⁻¹,比表面积为5.02 m²·g⁻¹,Cu²⁺含量为2.52 mg·kg⁻¹。

供试紫色土采自西华师范大学二期灯光球场西南方向100 m试验田,选取典型区域以S布点法采集表层(0~25 cm)紫色土样品,土样风干后磨碎,过100目尼龙筛,封存备用。土样pH值为8.08,CEC为288.46 mmol·kg⁻¹,TOC含量为16.66 g·kg⁻¹,Cu²⁺含量为18.60 mg·kg⁻¹。

污染物采用Cu²⁺溶液,以CuSO₄·5H₂O配制,试剂为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂。

1.2 两性复配修饰麦饭石的制备

两性麦饭石采用湿法制备^[29]:称取一定质量的麦饭石,按照其CEC的不同比例计算并称取修饰剂,加入去离子水中,加热至60 °C搅拌使其溶解。在持续

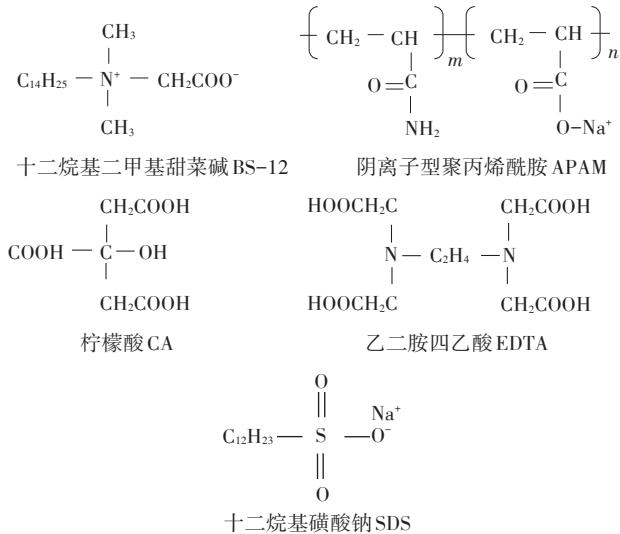


图1 不同修饰剂的分子式

Figure 1 Structural formula of different modifiers

搅拌条件下,加入麦饭石,水浴恒温反应4 h,真空抽滤,以去离子水洗涤3遍,60 ℃烘干,过60目尼龙筛,备用。复配修饰方式同两性修饰,复配修饰剂和两性修饰剂BS-12的加入量通过公式(1)计算^[30]:

$$W=m\times CEC\times M\times 10^{-6}\times R/b \quad (1)$$

式中:W为修饰剂质量,g;m为麦饭石质量,g;CEC为修饰麦饭石的阳离子交换量,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 混合土样的制备

以紫色土(PS)作为对照,不同两性和两性复配修饰麦饭石(50%BS-12、50%BS-12+50%APAM、50%BS-12+100%APAM、50%BS-12+50%CA、50%BS-12+100%CA、50%BS-12+50%EDTA、50%BS-12+100%EDTA、50%BS-12+50%SDS和50%BS-12+100%SDS)分别以1%的质量比加入到PS中,形成PS(对照)、PS_{50BS}、PS_{50BS+50PA}、PS_{50BS+100PA}、PS_{50BS+50CA}、PS_{50BS+100CA}、PS_{50BS+50ED}、PS_{50BS+100ED}、PS_{50BS+50SD}、PS_{50BS+100SD}共10个样品。

1.3.2 Cu²⁺浓度设置

预实验显示Cu²⁺浓度在300~400 mg·L⁻¹时吸附等温线开始转折,故Cu²⁺设置0、20、50、100、150、200、300、400 mg·L⁻¹和500 mg·L⁻¹9个浓度,每个处理设3个重复,温度设为30 ℃,pH值为4。

1.3.3 影响因素研究

实验设3个单因素实验:pH值、离子强度和温度。

参考当地土壤环境的实际温度条件,将温度设置为20、30 ℃和40 ℃,此时pH值为4,离子强度为0.1 mol·L⁻¹ NaCl溶液。

考虑Cu²⁺受土壤环境酸碱性的影响,pH值设置为3、4和5,控制温度为30 ℃,离子强度为0.1 mol·L⁻¹ NaCl溶液。

考虑土壤中各类盐离子影响,离子强度设置为0.01、0.1 mol·L⁻¹和0.5 mol·L⁻¹ NaCl,控制温度为30 ℃,pH值为4。

1.4 实验方法

1.4.1 Cu²⁺吸附实验

Cu²⁺吸附采用批量平衡法^[31]。分别称取0.500 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 mL上述不同浓度的Cu²⁺溶液,在30 ℃、150 r·min⁻¹条件下,恒温振荡12 h(前期动力学实验表明,12 h已经达到吸附平衡),然后4800 r·min⁻¹离心15 min,吸取上清液,测定上清液Cu²⁺的浓度,用减差法确定Cu²⁺的平衡吸附量。

1.4.2 测定方法

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。

1.5 数据处理

根据吸附等温线趋势选择Langmuir等温式进行拟合^[30],该等温式如公式(2)所示:

$$q=\frac{q_m \times b \times c}{1+b \times c} \quad (2)$$

式中:q为平衡吸附量,mmol·kg⁻¹;c为溶液中Cu²⁺的平衡浓度,mmol·L⁻¹;q_m为麦饭石对Cu²⁺的最大吸附量,mmol·kg⁻¹;b为麦饭石对Cu²⁺的吸附表观平衡常数,可以衡量吸附亲和力的大小。

热力学参数计算:Langmuir模型中的参数b是与平衡常数等价的表观吸附常数,则b=K或K_a计算出的热力学参数被称为表观热力学参数,计算公式如式(3)~(5)所示。

$$\Delta G=-R\times T\times \ln K \quad (3)$$

$$\Delta H=R\times\left(\frac{T_1\times T_2}{T_2-T_1}\right)\times\ln\left(\frac{K_a, T_2}{K_a, T_1}\right) \quad (4)$$

$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T} \quad (5)$$

式中:ΔG为标准自由能变,kJ·mol⁻¹;R为常数,8.314 5 J·mol⁻¹·K⁻¹;T为吸附温度,T₁=293.16 K、T₂=313.6 K;ΔH为吸附过程焓变,kJ·mol⁻¹;ΔS为吸附过程熵变,J·mol⁻¹·K⁻¹。

采用CurveExpert 1.3拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合,采用SigmaPlot 10.0软件绘图。采用SPSS 19.0统计分析软件进行实验数据显著性分析。

2 结果与分析

2.1 混合土样对Cu²⁺的等温吸附特征

30℃条件下,混合土样对Cu²⁺的吸附量均随平衡浓度的增加而增大并达到吸附饱和(图2),吸附等温线呈“L”型。同一平衡浓度下,吸附能力均表现为PS_{50BS+PA}>PS_{50BS+CA}>PS_{50BS+SD}>PS_{50BS+ED}>PS_{50BS}>PS的趋势,且相同复配修饰模式下,100%复配修饰比例更能增强土样对Cu²⁺的吸附能力。采用Langmuir模型拟合各混合土样对Cu²⁺的吸附等温线(表1),拟合的相关系数达到了极显著水平,说明各混合土样对Cu²⁺的吸附符合Langmuir模型。

表1中各混合土样对Cu²⁺的最大吸附量q_m在94.90~144.80 mmol·kg⁻¹之间,呈PS_{50BS+100PA}>PS_{50BS+100CA}>

PS_{50BS+50PA}>PS_{50BS+100SD}>PS_{50BS+100ED}>PS_{50BS+50CA}>PS_{50BS+50SD}>PS_{50BS+50ED}>PS_{50BS}>PS的趋势,与图2吸附能力的结果一致。不同混合土样对Cu²⁺的最大吸附量相比PS均有很大程度的提高,PS_{50BS}为PS土样的1.09倍,而各复配修饰麦饭石的添加使PS对Cu²⁺的吸附增加了0.16~0.53倍。吸附亲和力常数b在PS和PS_{50BS}上较小,仅为0.46和0.57,而各复配修饰两性麦饭石的添加增强了紫色土对Cu²⁺的吸附亲和力,b保持在1左右。

2.2 温度对各混合土样吸附Cu²⁺的影响

各混合土样对Cu²⁺的吸附变化见图3。在20~40℃范围内,除PS_{50BS+PA}和PS_{50BS+SD}以外,其余土样对Cu²⁺的吸附量均随温度的升高而升高,表现为增温正效应。PS对Cu²⁺的吸附量从20℃到40℃增加了7.73%,PS_{50BS}、PS_{50BS+CA}和PS_{50BS+ED}对Cu²⁺的吸附量也增加了8.29%~15.99%,增加幅度大小依次为PS_{50BS}(15.99%)>PS_{50BS+100CA}(15.40%)>PS_{50BS+50CA}(12.58%)>PS_{50BS+100ED}(8.68%)>PS_{50BS+50ED}(8.29%),以上主要是与

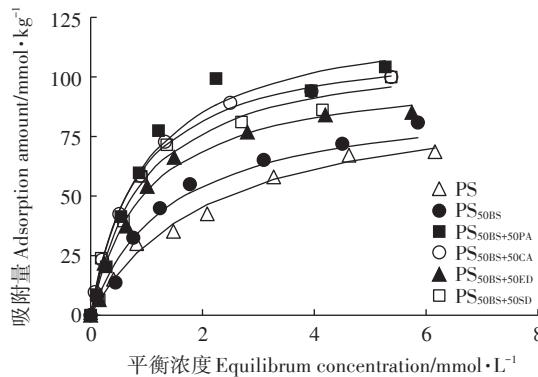


图2 不同混合土样对Cu²⁺的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of Cu²⁺ on the different mixed soils

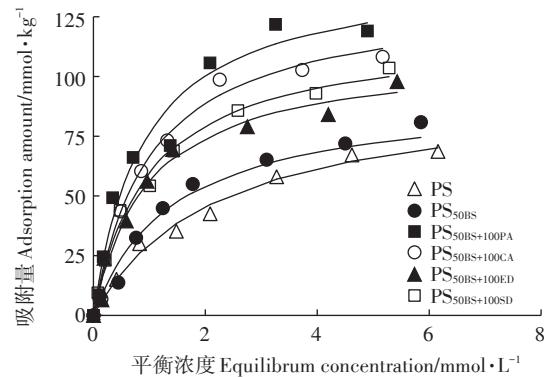
表1 各混合土样吸附Cu²⁺的Langmuir拟合参数

Table 1 Langmuir fitting parameters of Cu²⁺ adsorption isotherms in different soil specimens

供试土样 Soil specimens	相关系数r Correlation coefficients	标准差S Standard deviations	最大吸附量q _m /mmol·kg ⁻¹ Maximal adsorption capacity	平衡常数b Equilibrium constants
PS	0.994 3**	2.87	94.90	0.46
PS _{50BS}	0.994 4**	3.31	103.76	0.57
PS _{50BS+50PA}	0.987 6**	6.78	126.48	1.03
PS _{50BS+50CA}	0.999 3**	1.52	116.08	1.19
PS _{50BS+50ED}	0.990 6**	5.12	109.86	1.04
PS _{50BS+50SD}	0.989 8**	5.50	112.59	1.06
PS _{50BS+100PA}	0.985 4**	8.40	144.80	1.12
PS _{50BS+100CA}	0.994 2**	4.79	132.72	0.98
PS _{50BS+100ED}	0.988 0**	6.05	117.19	0.91
PS _{50BS+100SD}	0.996 1**	3.50	118.64	1.01

注:**表示在0.01水平上相关性显著,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).



BS-12、CA 和 EDTA 对 Cu²⁺的络合或螯合作用有关,该过程为化学过程,表现为吸热反应。PS_{50BS+PA} 和 PS_{50BS+SD} 对 Cu²⁺ 的吸附量呈现出增温负效应,降幅分别为 10.30%~15.49% 和 10.77%~12.46%,主要是由于 APAM 和 SDS 对 Cu²⁺ 的静电引力为物理吸附作用,同时 APAM 对 Cu²⁺ 的氢氧化物具有很强的絮凝沉淀作用,该过程也表现为物理的放热反应^[32]。

2.3 pH 对各混合土样吸附 Cu²⁺ 的影响

图 4 显示,在 pH 值 3~5 范围内,各混合土样对 Cu²⁺ 的吸附量均随着 pH 值的升高而升高。PS_{50BS} 对 Cu²⁺ 的吸附量增加了 11.80%,是 PS 增加幅度(6.76%) 的 1.75 倍。对于 50% 复配修饰来说,从 pH 3 到 pH 5, Cu²⁺ 吸附量的增加幅度表现为 PS_{50BS+50ED}(21.75%)>PS_{50BS+50PA}(14.50%)>PS_{50BS+50CA}(5.54%)>PS_{50BS+50SD}(4.36%) 的趋势。而 100% 复配修饰比例下土样对 Cu²⁺ 吸附量增加了 3.69%~26.59%,也表现为 PS_{50BS+ED} 和 PS_{50BS+PA} 的增幅趋势较大。这主要是由于酸性条件下 EDTA 更容易发生质子化,不利于其与重金属离子的螯合^[33],从而

降低 Cu²⁺ 吸附量。而 APAM 在酸性条件下不利于其对重金属离子的静电引力,降低了其对 Cu²⁺ 的絮凝沉淀作用。

2.4 离子强度对混合土样吸附 Cu²⁺ 的影响

离子强度在 0.01~0.5 mol·L⁻¹ 范围内,PS 和各混合土样(除 PS_{50BS})对 Cu²⁺ 的吸附量均随着离子强度的增加而降低(表 2),Cu²⁺ 的吸附量在 0.01 mol·L⁻¹ 下最高。Cu²⁺ 吸附量在离子强度 0.01~0.1 mol·L⁻¹ 范围内的降低幅度为 2.16%~18.67%,以 PS_{50BS+PA} 和 PS_{50BS+50SD} 降低幅度较大,且在离子强度 0.01 mol·L⁻¹ 和 0.5 mol·L⁻¹ 处理下差异显著。这主要是因为随着离子强度的增大,溶液中的 Na⁺ 增多,会造成土样上 SDS 和 APMA 对 Cu²⁺ 的静电引力作用减弱,从而导致 Cu²⁺ 的吸附量降低。

2.5 各混合土样吸附 Cu²⁺ 的热力学特征

供试土样对 Cu²⁺ 吸附的热力学参数结果(表 3)表明,在 20 ℃ 和 40 ℃ 条件下,各混合土样吸附 Cu²⁺ 的表观自由能 ΔG 均小于 0,说明吸附过程为自发反应。

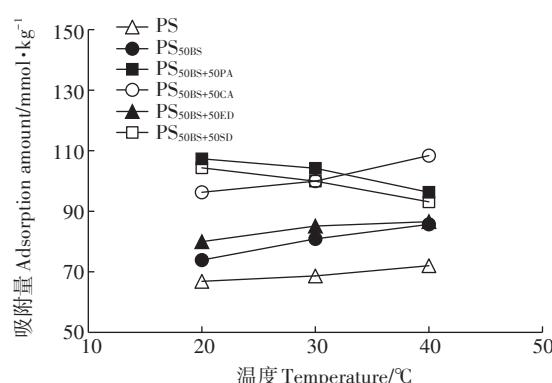


图 3 不同温度处理下供试土样 Cu²⁺ 的吸附量

Figure 3 Adsorption amount of Cu²⁺ on the mixed samples at different temperatures

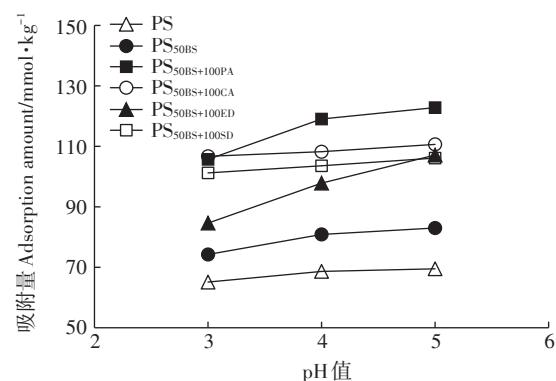


图 4 pH 值变化对 Cu²⁺ 吸附量的影响

Figure 4 Effect of pH value on the adsorption amount of Cu²⁺

表2 不同离子强度下各混合土样对Cu²⁺的吸附量(mmol·kg⁻¹)

Table 2 Adsorption amount of Cu²⁺ on the mixed samples at different ionic strengths (mmol·kg⁻¹)

供试土样 Soil specimens	$I=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$I=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$I=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
PS	72.22±0.70a	68.63±1.15ab	65.50±1.44b
PS _{50BS}	80.24±1.29a	80.87±1.79a	74.00±0.58b
PS _{50BS+50PA}	107.00±1.15a	104.20±1.85a	92.55±1.33b
PS _{50BS+50CA}	102.22±1.89a	99.96±1.04a	99.01±0.87a
PS _{50BS+50ED}	87.26±2.11a	85.11±2.25a	84.22±1.86a
PS _{50BS+50SD}	105.01±1.74a	99.96±0.58b	88.94±1.52c
PS _{50BS+100PA}	122.54±1.13a	119.05±0.23a	103.32±2.30b
PS _{50BS+100CA}	111.22±1.86a	108.23±1.29a	107.55±2.05a
PS _{50BS+100ED}	100.84±1.33a	97.84±1.00a	95.38±1.44a
PS _{50BS+100SD}	112.22±1.28a	103.57±1.95b	91.27±0.33c

注:同行不同小写字母表示各处理间在0.05水平上差异显著。

Note: The different lowercase letters in the same line indicate significant difference among treatments at 0.05 levels.

表3 各混合土样吸附Cu²⁺的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Cu²⁺ adsorption in different soil specimens

供试土样 Soil specimens	20 °C			40 °C		
	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
PS	-14.88	2.84	60.45	-16.09	2.84	60.45
PS _{50BS}	-15.25	5.66	71.31	-16.67	5.66	71.31
PS _{50BS+50PA}	-16.98	-4.15	43.78	-17.86	-4.15	43.78
PS _{50BS+50CA}	-17.17	4.52	73.99	-18.65	4.52	73.99
PS _{50BS+50ED}	-16.78	3.04	67.61	-18.13	3.04	67.61
PS _{50BS+50SD}	-17.08	-4.35	43.44	-17.95	-4.35	43.44
PS _{50BS+100PA}	-17.22	-6.42	36.86	-17.96	-6.42	36.86
PS _{50BS+100CA}	-16.70	5.47	75.63	-18.22	5.47	75.63
PS _{50BS+100ED}	-16.46	3.18	67.00	-17.80	3.18	67.00
PS _{50BS+100SD}	-16.95	-5.08	40.52	-17.77	-5.08	40.52

对于相同土样,40 °C时自发能力更强($-\Delta G$ 更大)。除PS_{50BS+PA}和PS_{50BS+SD}以外,其余土样对Cu²⁺吸附的 ΔH 均为正值,表明吸附过程为吸热反应,温度升高有利于其对Cu²⁺的吸附,这与图3的增温正效应相符。PS_{50BS+PA}和PS_{50BS+SD}对Cu²⁺的吸附表现为 $\Delta H<0$ 的放热反应,这一结论与其吸附过程是物理的静电吸附机制相符。各混合土样对Cu²⁺的吸附熵值 ΔS 均大于0,说明吸附过程为熵增反应,这主要是土样表面不同修饰剂对Cu²⁺的吸附机制不同导致的。

3 讨论

研究所选紫色土为石灰性紫色土,pH值相对较

高,阳离子交换量大,对Cu²⁺的吸附主要靠离子交换作用,该过程为化学(吸热)反应,但吸附效果较弱^[34],所以吸附表现为微弱的增温正效应。

BS-12分子结构为一个十二烷基的疏水碳链,同时含有带正电荷的季胺基和带负电的羧基亲水基团^[35],50%CEC的BS-12在麦饭石表面主要以离子交换模式修饰^[19],BS-12正电荷与麦饭石表面负电荷结合,使亲水端负电荷和疏水碳链暴露在BS-12麦饭石表面,BS-12麦饭石对Cu²⁺的吸附主要靠其表面修饰的BS-12亲水端和麦饭石本身与Cu²⁺的离子交换作用,该过程为化学吸附过程,所以BS-12麦饭石加入后,紫色土对Cu²⁺的化学吸附作用再次增强。

APAM和SDS可以通过疏水碳链与麦饭石上BS-12的长碳链结合,50%BS-12+APAM和50%BS-12+SDS麦饭石表面以APAM、SDS和BS-12基团上的负电荷为主,对Cu²⁺均有较强的静电引力作用,该过程为物理反应^[23,32],所以这两种复配修饰麦饭石的加入均增强了紫色土对Cu²⁺的吸附,但物理吸附作用大于紫色土本身对于Cu²⁺的化学吸附,使吸附效应整体表现为增温负效应。

EDTA和CA对Cu²⁺具有较强的络合或螯合作用,该过程为化学反应^[33,36],当EDTA和CA在BS麦饭石表面疏水修饰后,其对Cu²⁺的络合或螯合作用显著增强,所以在紫色土中加入50%BS-12+EDTA和50%BS-12+CA修饰麦饭石后,紫色土对Cu²⁺的吸附作用增强,吸附效应均为增温正效应。

4 结论

(1)不同混合土样对Cu²⁺吸附符合Langmuir模型,吸附能力表现为PS_{50BS+PA}>PS_{50BS+CA}>PS_{50BS+SD}>PS_{50BS+ED}>PS_{50BS}>PS的趋势,且100%复配修饰比例材料的添加更能增强紫色土对Cu²⁺的吸附能力。

(2)各复配修饰麦饭石的添加使PS对Cu²⁺的吸附增加了0.16~0.53倍。在20~40 °C范围内,除PS_{50BS+PA}和PS_{50BS+SD}以外,其余土样对Cu²⁺的吸附量均随温度的升高而升高,表现为增温正效应。

(3)pH值3~5范围内,各混合土样对Cu²⁺的吸附量均随着pH值的升高而升高。离子强度在0.01~0.5 mol·L⁻¹范围内,PS和各混合土样(除PS_{50BS})对Cu²⁺的吸附量均随着离子强度的增加而降低。

(4)各混合土样吸附Cu²⁺为自发和熵增反应,除PS_{50BS+PA}和PS_{50BS+SD}以外,其余土样对Cu²⁺吸附均为吸热反应。

参考文献:

- [1] 宋伟,陈百明,刘琳.中国耕地土壤重金属污染概况[J].水土保持研究,2013,20(2):293-298.
SONG Wei, CHEN Bai-ming, LIU Lin. Soil heavy metal pollution of cultivated land in China[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2013, 20(2):293-298.
- [2] Lim S F, Lee A Y W. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(13):10144-10158.
- [3] Caporaso A G, Pigna M, Sommella A, et al. Effect of pruning-derived biochar on heavy metals removal and water dynamics[J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2014, 50(8):1211-1222.
- [4] 易秀,刘意竹,姜凌,等.不同改良剂对重金属污染土壤中小麦镉吸收的影响[J].水土保持学报,2015,29(6):292-295,300.
YI Xiu, LIU Yi-zhu, JIANG Ling, et al. Effect of different amendments on Cd absorption of wheat in heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(6):292-295, 300.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Varalakshmi L R, Ganeshamurthy A N. Phytotoxicity of cadmium in radish and its effects on growth, yield, and cadmium uptake[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2013, 44(9):1444-1456.
- [8] 李力,刘娅,陆宇超,等.生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J].环境化学,2011,30(8):1411-1421.
LI Li, LIU Ya, LU Yu-chao, et al. Review on environmental effects and applications of biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8):1411-1421.
- [9] Qian L, Zhang W, Yan J, et al. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206:217-224.
- [10] 李雪婷,黄显怀,周超,等.改性黏土矿物修复重金属污染底泥的稳定化试验研究[J].环境工程,2015,33(9):158-163.
LI Xue-ting, HUANG Xian-huai, ZHOU Chao, et al. Study on the stabilization of heavy metals from contaminated river sediment by modified clay minerals[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(9):158-163.
- [11] Unuabonah E I, Olu-Owolabi B I, Adebowale K O. Competitive adsorption of metal ions onto goethite-humic acid-modified kaolinite clay[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2016, 13(4):1043-1054.
- [12] Bo L I, Zhao H, Lei L, et al. Advance in environment-friendly utilization of agricultural and forest residues for wastewater treatment[J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(1):170-173.
- [13] 柏松.农林废弃物在重金属废水吸附处理中的研究进展[J].环境科学与技术,2014,37(1):94-98.
BAI Song. Agricultural and forestry wastes material as potential adsorbent for heavy metal ions from aqueous solutions: A review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 37(1):94-98.
- [14] 魏斌,张自立,卢杰.黏土矿物对低浓度镧、钕的吸附性研究[J].中国稀土学报,2011,29(5):637-642.
WEI Bin, ZHANG Zi-li, LU Jie. Adsorption of low concentration of La³⁺, Nd³⁺ by clay minerals[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2011, 29(5):637-642.
- [15] 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.
- [16] 李文斌,邓红艳,李雪莲,等.菌粉、BS黏土复合活性硅酸钙Cu²⁺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. Cu²⁺ 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.
- [17] 张金池,姜姜,朱丽珺,等.黏土矿物中重金属离子的吸附规律及竞争吸附[J].生态学报,2007,27(9):3811-3819.
ZHANG Jin-chi, JIANG Jiang, ZHU Li-jun, et al. Adsorption and competitive adsorption of heavy metal ion by clay mineral[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(9):3811-3819.
- [18] 王宜鑫,赵斌,汤炎,等.不同黏土矿物材料对Cd²⁺的吸附特征[J].安全与环境学报,2007,7(4):58-60.
WANG Yi-xin, ZHAO Bin, TANG Yan, et al. Study on the characteristic features of Cd²⁺ adsorption by different clay minerals[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(4):58-60.
- [19] Li W B, Meng Z F, Wu Q, et al. Modification mechanism of amphoteric modifier BS-12 on two different clays[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2016, 25(10):3993-4003.
- [20] 赵盼盼,孟昭福,杨亚提,等.高岭土对BS-12的吸附特征及影响因素的研究[J].土壤通报,2015,46(5):1226-1231.
ZHAO Pan-pan, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, et al. Studies on adsorption characteristics of BS-12 on kaolinite and its affecting factors [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46(5):1226-1231.
- [21] 余璐,孟昭福,李文斌,等.CTMAB对BS-12修饰膨润土的复配修饰模式[J].土壤学报,2016,53(2):543-551.
YU Lu, MENG Zhao-fu, LI Wen-bin, et al. Mechanism of CTMAB modifying BS-12 modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(2):543-551.
- [22] 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):492-498.
- [23] 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.
- [24] 马麟莉, 孟昭福, 杨淑英, 等. BS-Tween 20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-Tween 20 compounded modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6): 1309–1316.
- [25] 狄军贞, 王明昕, 赵微, 等. 麦饭石固定化SRB污泥颗粒处理模拟煤矿酸性废水的适应性[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 3985–3990.
DI Jun-zhen, WANG Ming-xin, ZHAO Wei, et al. Adaptability study on sludge particles of maifan stone immobilized SRB processing simulation acid coal mine drainage[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(7): 3985–3990.
- [26] 冯光化. 中国麦饭石资源与开发研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(2): 131–135.
FENG Guang-hua. China's maifanshi resources and their development and research[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2001, 20(2): 131–135.
- [27] 赵元凤, 吕景才, 王家骥. 铜、锌、镉在麦饭石上的吸附研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 1994, 17(4): 303–309.
ZHAO Yuan-feng, LÜ Jing-cai, WANG Jia-xiang. Study on absorption of copper, zinc and cadmium on maifan stone[J]. *Journal of Liaoning Normal University(Natural Science)*, 1994, 17(4): 303–309.
- [28] 周文鑫. 麦饭石矿物的改性制备及对水中Ni²⁺、Cu²⁺吸附性能的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
ZHOU Wen-xin. Study on preparation of modified maifanite mineral and its effect on Ni²⁺, Cu²⁺ adsorption properties of water[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] JIA D A, ZHOU D M, WANG Y J, et al. Adsorption and cosorption of Cu(II) and tetracycline on two soils with different characteristics[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1): 224–230.
- [32] 赵智, 唐泽军, 杨凯, 等. PAM与粉煤灰改良沙土中重金属的迁移和富集规律[J]. 农业机械学报, 2013, 44(7): 83–89.
ZHAO Zhi, TANG Ze-jun, YANG Kai, et al. Metal transportation and accumulation in sandy soil amended by fly ash and PAM[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(7): 83–89.
- [33] 朱启红, 夏红霞. EDTA去除土壤重金属离子影响研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 11027–11029.
ZHU Qi-hong, XIA Hong-xia. Study on the effects of the removal of soil heavy metal ions by EDTA[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(20): 11027–11029.
- [34] 涂从, 青长乐. 四川紫色土对铜的吸附特性及其与铜中毒临界值的关系[J]. 重庆环境科学, 1989, 4: 52–57.
TU Cong, QING Chang-le. Characteristics of copper absorption by purple soils from Sichuan Province and its influence on critical value of Cu toxicity[J]. *Chongqing Environmental Science*, 1989, 4: 52–57.
- [35] 李文斌, 孟昭福, 吴琼, 等. 添加复合吸附剂对壤土吸附菲和Cr(VI)的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4419–4427.
LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, et al. Effect of adding compound adsorbent on phenanthrene and Cr(VI) absorption by lou soil [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(11): 4419–4427.
- [36] 胡文云, 赵楠. 改性花生壳吸附废水中Cu²⁺的研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2016, 35(4): 47–51.
HU Wen-yun, ZHAO Nan. Studied on the adsorption of Cu²⁺ in waste water by modified peanut shell[J]. *Journal of Wuhan Polytechnic University*, 2016, 35(4): 47–51.