

# BS-Tween20 复配修饰膨润土对 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附的研究\*

马麟莉<sup>1</sup> 孟昭福<sup>1†</sup> 杨淑英<sup>2</sup> 杨亚提<sup>2</sup> 王建涛<sup>1</sup> 李彬<sup>2</sup>

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

(西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100)

**摘要** 采用不同比例十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) + Tween20 复配修饰膨润土, 以批处理法研究了不同修饰比例、温度、pH、离子强度下, 修饰膨润土对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附的效果, 并从吸附等温线、温度效应和热力学角度探讨了吸附机制。结果表明, 供试土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的平衡吸附量呈现  $\text{BS} + 0.25\text{T} > \text{BS} + 0.5\text{T} > \text{BS} > \text{BS} + 1\text{T} > \text{BS} + 1.5\text{T} > \text{CK}$  的趋势, 复配修饰土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附随 Tween20 修饰比例的增加而降低。Tween20 复配修饰比例小于 0.5 时有利于复配修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附, 而大于 0.5 时复配修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量则降低。修饰膨润土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附等温线均符合 Langmuir 模型。温度升高、pH 增加、复配修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量增加、离子强度的增大减弱了土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。热力学参数结果表明, 修饰土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附是熵增控制的自发性过程; 各土样对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附均为吸热过程。

**关键词** 膨润土; 两性修饰; 非离子表面活性剂;  $\text{Cd}^{2+}$ ; 吸附

**中图分类号** X53 **文献标识码** A

随着工业的发展、城市污染的加剧以及农用化学药品种类和数量的增加, 我国地下水及土壤的污染日益严重。土壤或水中的重金属与有机污染物是共存的, 吸附固定法是修复土壤和地下水最有效的方法之一。有机修饰土<sup>[1-3]</sup>是修复有机污染物最有效的吸附剂, 其对共存的重金属污染物的修复效果如何研究较少<sup>[4-6]</sup>, 因此开发能够同时吸附有机物以及重金属的有机修饰土已是当前研究热点<sup>[7-10]</sup>。

目前, 已有学者研究了两性表面修饰剂修饰土对有机物和重金属的同时吸附作用<sup>[11-12]</sup>, 结果表明, 两性有机修饰土对有机污染物的吸附能力弱于阳离子型修饰土<sup>[13-15]</sup>。为了增加两性表面修饰土对有机污染物的吸附能力, 在两性表面活性剂修饰土的基础上, 引入第二种表面活性修饰剂进一步对其进行修饰, 由此增加修饰土中有机质含量, 进而增加修饰土对有机污染物的吸附能力, 也可以保留两性修饰剂对重金属和有机污染物双重吸附的性能。本课题组已经研究<sup>[16-17]</sup>了两性-阳离子、两性-阴离子以及两性-非离子复配修饰壤土对苯酚以及

$\text{Cd}^{2+}$  的吸附机理及效果。结果表明, 两性-阴离子复配修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$ , 以及两性-阳离子复配修饰土对苯酚的吸附能力较两性修饰土及未修饰土均有所提高。

考虑到不同土壤基质性质的差异, 所制备的修饰土对有机物、重金属吸附性能受各种因素影响, 本研究拟选用以蒙脱石为主要成分的膨润土作为吸附基质, 这种黏土较壤土具有更大的比表面积和 CEC。本课题组已有研究表明两性修饰膨润土对有机污染物的吸附能力显著高于两性修饰壤土<sup>[18]</sup>, 而非离子表面修饰剂复配修饰两性修饰膨润土的研究还未见报道, 且在增加这种复合修饰土对有机物吸附能力的同时其对重金属离子的吸附能力影响如何也鲜有研究。

本文以高 CEC 的膨润土作为修饰基质, 采用非离子表面修饰剂吐温 20 (Tween20) 复配修饰十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 两性修饰膨润土, 研究不同修饰比例、温度、pH 和离子强度条件下复配修饰膨润土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能, 以期对有机修饰黏土用

\* 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) 和陕西省农业科技攻关项目 (2012K02-15) 资助  
† 通讯作者, 孟昭福 (1968—), 男, 辽宁省盖州人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤污染及修复方面的研究。E-mail: zfmeng1996@263.net

作者简介: 马麟莉 (1990—), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要从事土壤修复的研究。E-mail: lindley@sina.cn

收稿日期: 2014-02-28; 收到修改稿日期: 2014-06-10

于环境中重金属和有机物复合污染的修复提供理论和应用依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

膨润土购于河南信阳,经提纯、干燥、研磨、过 60 目筛。提纯后膨润土(CK)测得其 pH9.59,蒙脱石含量为 88.6%,CEC 为 1 003 mmol kg<sup>-1</sup>。

两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,AR,天津兴光助剂厂)、非离子表面活性剂吐温 20(Tween20,CP,天津市科密欧化学试剂有限公司);重金属 Cd<sup>2+</sup> 溶液用硫酸镉配制(3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O,AR,福晨化学试剂厂)。

### 1.2 修饰土的制备

修饰土用湿法制备:称取一定质量的膨润土,按照膨润土的阳离子交换量(CEC)以一定比例称取 BS-12,加入去离子水(测得 BS-12 水溶液 pH 为 3.73,在此 pH 下 BS-12 显正电性<sup>[19]</sup>),在 40℃ 下搅拌 3 h,产物用去离子水洗涤 3 次,离心倒去上清液后制得两性修饰膨润土 BS,60℃ 下烘干、研磨、过 60 目筛备用。

两性-非离子复配修饰膨润土制备:在 BS 两性修饰土的基础上,加入一定比例的 Tween20 修饰剂,制备过程与 BS 两性修饰土样制备方法相同。加入 BS 修饰剂用量算式为:

$$W = 1 \times 10^{-5} m \text{ CEC } M R \quad (1)$$

式中, $W$  为修饰剂质量,g; $m$  为土样质量,g;CEC 为膨润土的阳离子交换量,mmol kg<sup>-1</sup>; $M$  为修饰剂的摩尔质量,g mol<sup>-1</sup>; $R$  为修饰比例,%。

加入 Tween20 修饰剂用量按 Tween20/BS-12 总碳含量比计算,算式为:

$$W_T = 0.2759 r W_{BS} M_T / M_{BS} \quad (2)$$

式中, $W_T$  为 Tween20 修饰剂质量,g; $W_{BS}$  为 BS-12 修饰剂质量,g; $M_T$  为 Tween20 摩尔质量,g mol<sup>-1</sup>; $M_{BS}$  为 BS-12 摩尔质量,g mol<sup>-1</sup>; $r$  为 Tween20/BS-12 总碳比;0.2759 为 BS-12 分子式中碳原子个数与 Tween20 分子式中碳原子个数比。

分别以 BS + T 形式表示各复配修饰土样,BS 符号前数字表示按膨润土 CEC 的 BS-12 修饰剂修饰比例,T 符号前数字表示 Tween20/BS-12 总碳比,如 100BS + 1.5T 表示在 100% CEC 的 BS-12 两性修饰土基础上以 Tween20/BS-12 总碳比 1.5 复配修饰得到的两性-非离子复配修饰土。

两性-非离子复配修饰土分别在 50% CEC 和 100% CEC BS-12 两性修饰土基础上,按 Tween20/BS-12 总碳比分别设 0.25、0.5、1、1.5 比例以 Tween20 复配修饰。

### 1.3 实验设计及方法

吸附实验按照等温平衡吸附法进行,Cd<sup>2+</sup> 浓度设 5、10、20、50、100、200、300、400、500 μg ml<sup>-1</sup> 9 个浓度梯度,其中 pH、离子强度、温度等因素对 Cd<sup>2+</sup> 吸附影响实验的 Cd<sup>2+</sup> 浓度设 5、20、100、200、300、400、500 μg ml<sup>-1</sup> 7 个浓度梯度,溶液均含一定浓度 KNO<sub>3</sub> 作为背景,每个处理设 2 个重复。

称取 0.500 g 各修饰土样于 50 ml 离心管中,加入 20.00 ml 上述不同浓度梯度的 Cd<sup>2+</sup> 溶液,用 HNO<sub>3</sub> 和 KOH 调节 pH,用 KNO<sub>3</sub> 控制初始溶液离子强度。可控温摇床控制温度,恒温振荡 24 h,4 800 r min<sup>-1</sup> 离心分离,上清液过 0.45 μm,采用 HITACHI Z-5000 型原子吸收分光光度计火焰法测定上清液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度,差减法计算修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量。吸附实验条件如下所述。

修饰比例:供试土样为上述 8 种各修饰比例 BS + T 复配修饰土,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。实验温度设 30℃,pH 设为 7.00,溶液均含 0.1 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 作为背景。

pH: 供试土样设 50BS + 0.25T 和 100BS + 0.25T,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。pH 为 3.00、5.00、7.00(酸性条件是考虑到 Cd<sup>2+</sup> 在碱性条件下易沉淀,且本实验所添加的 Cd<sup>2+</sup> 浓度最高为 500 μg ml<sup>-1</sup>,低于试验范围内 pH 下 Cd<sup>2+</sup> 可产生沉淀的临界浓度值)。温度为 30℃,KNO<sub>3</sub> 离子强度为 0.1 mol L<sup>-1</sup>。

离子强度:供试土样设 50BS + 0.25T 和 100BS + 0.25T,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。KNO<sub>3</sub> 离子强度设为 0.05、0.10、0.50 mol L<sup>-1</sup>。温度为 30℃,pH 为 7.00。

温度:供试土样设 50BS + 0.25T 和 100BS + 0.25T,分别以 50BS、100BS 和未修饰土 CK 为对照。分别控制温度为 20、30、40℃。KNO<sub>3</sub> 离子强度为 0.1 mol L<sup>-1</sup>,pH 为 7.00。

### 1.4 数据处理

Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量:供试土样对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量按下式计算:

$$q = (c_0 - c_e) V / m \quad (3)$$

式中, $c_0$  和  $c_e$  分别为溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的初始浓度和平衡浓度(mmol L<sup>-1</sup>); $V$  为加入 Cd<sup>2+</sup> 溶液的体积(ml);

$m$  为供试土样质量(kg); $m$  为 Cd 的相对原子质量, 112.41; $q$  为 Cd<sup>2+</sup> 在供试土样上的平衡吸附量 (mmol kg<sup>-1</sup>)。

吸附等温线的拟合:根据吸附等温线的趋势选择 Langmuir 等温式<sup>[12]</sup>进行拟合,Langmuir 等温式如下所示:

$$q = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad (4)$$

式中, $q$  为平衡吸附量 (mmol kg<sup>-1</sup>); $c$  为溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的平衡浓度 (mmol L<sup>-1</sup>); $q_m$  为修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的最大吸附量 (mmol kg<sup>-1</sup>); $b$  为修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附表观平衡常数,可以衡量吸附的亲合力大小。

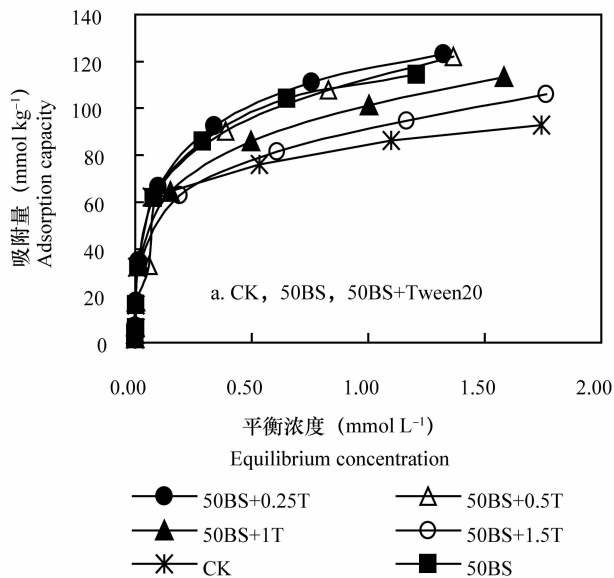
模型拟合采用 CurveExpert 1.4 非线性拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合。

吸附热力学参数的计算<sup>[20]</sup>:根据下述热力学函数之间以及函数与吸附常数的关系计算土样吸附 Cd<sup>2+</sup> 的热力学参数,函数关系为:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln b \quad (5)$$

$$\ln \frac{b_{T_2}}{b_{T_1}} = \frac{\Delta H^\theta}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (7)$$



式中: $b$  为 Langmuir 等温式中的吸附常数; $\Delta G^\theta$ 、 $\Delta H^\theta$  和  $\Delta S^\theta$  为标准吸附热力学参数。根据不同温度的  $b$  值利用上述公式计算  $\Delta G^\theta$ 、 $\Delta H^\theta$  和  $\Delta S^\theta$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同修饰比例修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附等温线特征

各供试土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附等温线见图 1。图 1 表明,各修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 吸附等温线均呈 L 型,在实验浓度范围内吸附均未达到最大值。供试土样对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量呈现 BS + 0.25T > BS + 0.5T > BS > BS + 1T > BS + 1.5T > CK 的趋势,显示复配修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随 Tween20 修饰比例的增加而降低,Tween20 复配修饰比例小于 0.5 时有利于修饰土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附,即非离子修饰剂复合后对 Cd<sup>2+</sup> 吸附量增加,在修饰比例大于 0.5 时复配修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量降低。由图 1 中 a、b 对比,可以看出 100BS 的两性及复配修饰土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量均大于 50BS 的两性及复配修饰土样,说明 BS-12 的修饰有利于对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附。

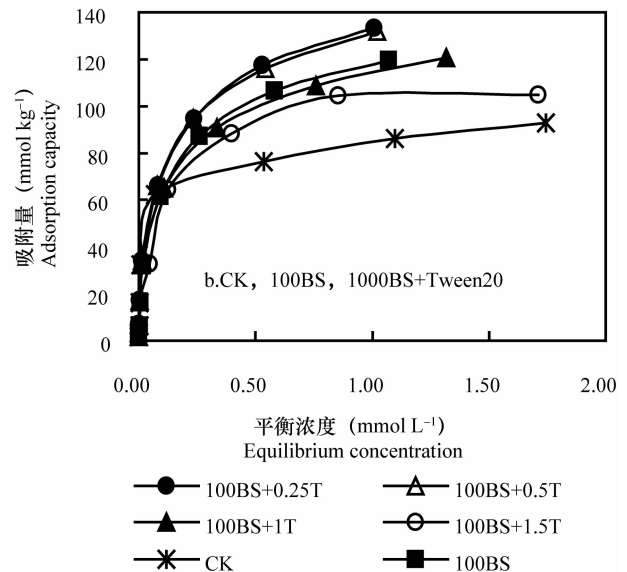


图 1 供试土样对 Cd<sup>2+</sup> 的等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Cd<sup>2+</sup> on tested soil

采用 Langmuir 方程对等温线进行拟合,结果见表 1。从表 1 中可以看出,拟合的相关系数均达到极显著水平,说明修饰土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。表 1 中各土样对 Cd<sup>2+</sup> 的最大吸附量与图 1 中的平衡吸附量表现出相同的大

小顺序,对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附常数  $b$  值较 CK 降低 4 倍~5 倍,说明膨润土经修饰剂修饰后对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附强度降低,这主要归因于修饰土表面疏水基团的体积效应。

表 1 修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 吸附的 Langmuir 拟合参数

Table 1 Langmuir fitting parameters of Cd<sup>2+</sup> adsorption on modified bentonite

土样 Soil	相关系数 Correlation coefficient <i>r</i>	<i>q<sub>m</sub></i> (mmol kg <sup>-1</sup> )	<i>b</i> (l mol <sup>-1</sup> )
CK	0.984 3 **	85.42	19 850
50BS	0.990 8 **	111.4	16 240
50BS + 0.25T	0.984 5 **	119.2	15 800
50BS + 0.50T	0.989 1 **	128.7	16 500
50BS + 1.00T	0.980 0 **	105.7	19 690
50BS + 1.50T	0.978 7 **	96.35	19 560
100BS	0.992 3 **	121.3	13 250
100BS + 0.25T	0.989 2 **	135.9	12 970
100BS + 0.50T	0.987 9 **	133.3	14 540
100BS + 1.00T	0.987 4 **	118.7	14 180
100BS + 1.50T	0.992 8 **	112.5	10 340

注: \*\* 表示在  $p=0.01$  水平上相关显著,在自由度 = 8,  $p=0.01$  时,  $r=0.765$  Note: \*\* represents data at  $p = 0.01$  level were significantly correlated, with  $DOF = 8, p = 0.01, r = 0.765$

2.2 pH 对土样吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响

选取对 Cd<sup>2+</sup> 最佳吸附复配修饰土 (50BS + 0.25T, 100BS + 0.25T), 研究 pH 对其吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响。pH 对修饰土吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响见图 2。结果表明,在 pH 3 ~ 7 范围内,随溶液 pH 值升高,各供试土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量略有增加,但增加幅度较小。因为酸性条件下,溶液中的 H<sup>+</sup> 与重金属离子之间存在竞争吸附作用,随着 pH 上升,竞争作用减弱;此外,BS-12 的等电点为 pH = 5.1 ~ 6.1<sup>[19]</sup>,故随 pH 上升大于 5.1 ~ 6.1 时,修饰膨润土负电性增强,其对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附作用增强。但总而言之 pH 对实验结果的影响不大,主要在于膨润土较强的碱性 (pH9.59),且测得两性修饰土及复配修饰土 pH 均在 10 左右,所以对试验 Cd<sup>2+</sup> 溶液具有较强的缓冲

能力,吸附 Cd<sup>2+</sup> 后各土样 pH 均保持在 7.00 左右,导致各修饰土在不同 pH Cd<sup>2+</sup> 溶液中对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量差异不大。

2.3 离子强度对土样吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响

由图 3 可见,离子强度对修饰土吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响比较大,随着离子强度增加,各土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量降低。离子强度可通过 3 条途径影响土样对重金属离子的吸附:(1)生成离子对或者影响溶液的 pH,使游离金属离子的活度发生变化<sup>[21]</sup>; (2)支持电解质的 K<sup>+</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 发生竞争吸附<sup>[22]</sup>; (3)支持电解质会压缩双电层<sup>[23]</sup>即扩散层,使土样吸附表面发生变化。在上述机制的综合作用下,离子强度的增加导致土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附被抑制。

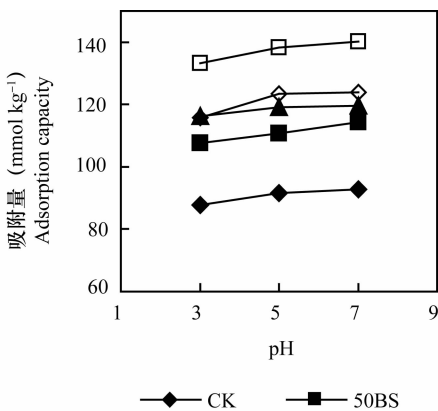


图 2 pH 对修饰土样吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响  
Fig. 2 Effect of pH on Cd<sup>2+</sup> adsorption on modified bentonite

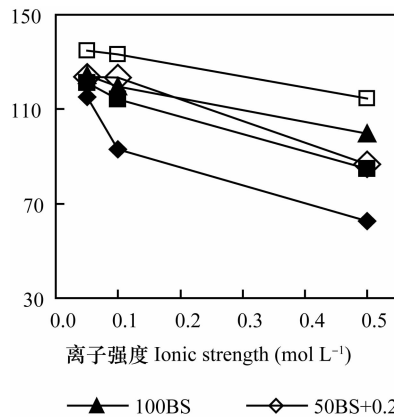


图 3 离子强度对修饰土样吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响  
Fig. 3 Effect of ionic strength on Cd<sup>2+</sup> adsorption on modified bentonite

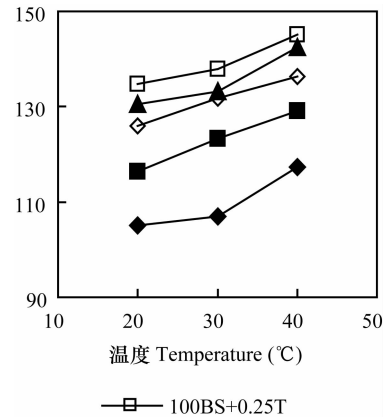


图 4 温度对修饰土吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响  
Fig. 4 Effect of temperature on Cd<sup>2+</sup> adsorption on modified bentonite

## 2.4 温度对土样吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响及其吸附的热力学特征

温度对复配修饰土的影响见图 4。在 20 ~ 40℃ 的范围内,在相同初始浓度 500 μg ml<sup>-1</sup> 下,各土样对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量均随温度的上升而增加,呈现增温正效应特征,温度升高有利于吸附的进行。选取 20℃、30℃ 数据根据 1.4 节公式计算的表观吸附热力学参数见表 2。

表 2 表明,在各温度下,复配修饰土样对 Cd<sup>2+</sup> 吸附的自由能变均为负值,表明复配修饰土样对 Cd<sup>2+</sup> 吸附是自发过程。随修饰比例的增大,不同温度的 |ΔG| 均表现为与 Langmuir 方程拟合的吸附强度参数 *b* 的变化顺序一致,且不同温度下同一土

样的 |ΔG<sub>30</sub>| > |ΔG<sub>20</sub>|。这一结果表明温度升高,吸附过程的自发性增强。吸附过程的焓变均大于零,进一步说明各土样对 Cd<sup>2+</sup> 吸附是吸热过程,且 ΔH<sub>100BS+0.25T</sub> > ΔH<sub>50BS+0.25T</sub> > ΔH<sub>100BS</sub> > ΔH<sub>50BS</sub>。究其原因是由于 BS 修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 主要是靠 BS-12 阴离子端的静电作用进行吸附,100BS 修饰土表面的 BS-12 含量大于 50BS 修饰土,故其对 Cd<sup>2+</sup> 吸附作用大于 50BS 修饰土,吸附过程需要较低的活化能,故其吸附热效应低;Tween20 复配修饰后,表面的疏水基团含量增加,复配修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的电性吸附作用力减弱,因此吸附过程需要较高的能量,吸附的热效应增加,而 100BS + 0.25T 由于疏水层空间障碍较大,故其吸附热效应最大。

表 2 各修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 吸附的表观热力学参数

Table 2 Apparent thermodynamic parameters of Cd<sup>2+</sup> adsorption on modified bentonite

温度(℃) Temperature	处理 Processing	<i>b</i> (l mol <sup>-1</sup> )	Δ <i>G</i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Δ <i>H</i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Δ <i>S</i> (kJ (mol K) <sup>-1</sup> )
20	CK	14 600	-23.36	22.69	0.129 7
	50BS	11 400	-22.75	26.17	0.187 6
	100BS	8 841	-22.14	29.88	0.177 5
	50BS + 0.25T	10 220	-22.49	32.15	0.194 0
	100BS + 0.25T	8 305	-21.98	32.93	0.187 4
30	CK	19 850	-25.75	22.69	0.131 1
	50BS	16 240	-25.23	26.17	0.189 0
	100BS	13 250	-24.70	29.88	0.178 8
	50BS + 0.25T	15 800	-25.16	32.15	0.195 3
	100BS + 0.25T	12 970	-24.65	32.93	0.188 7

从表 2 还可以看出,各土样对 Cd<sup>2+</sup> 吸附的 Δ*S* 均大于 0,表明 Cd<sup>2+</sup> 在各土样表面的吸附是自发的吸热、熵增的过程。由 Δ*G* = Δ*H* - *T*Δ*S* 分析可见,在该过程中,吸附反应的自发性主要取决于熵增,即整个吸附过程受“熵增控制”。

## 2.5 复配修饰膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附机制

膨润土一般经由层间阳离子交换和表面络合的化学吸附作用以及表面的物理吸附作用去除水中重金属离子,其饱和吸附容量受膨润土原土阳离子交换容量(CEC)的限制。两性修饰剂通过阳离子交换的方式修饰膨润土,在膨润土中加入 BS-12 后,BS-12 的正电荷端以阳离子交换方式与土壤表面负电荷点位结合,同时 BS-12 的长碳链和其负电荷端向外伸展;随着 BS-12 修饰比例的增加,BS-12 以疏水键合作用与土壤表面已经结合的 BS-12 结

合,其正电荷端和负电荷端向外伸展。两性修饰土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附主要是通过两性表面活性剂阴离子端的静电吸附还有膨润土自身剩余负电荷进行吸附。MENG<sup>[13-14]</sup> 已证实两性修饰剂 BS-12 修饰土样不仅可以通过 BS-12 表面修饰剂的羧基等负电荷点位吸附以及膨润土自身剩余负电荷吸附 Cd<sup>2+</sup>,而且还可以通过羧基上孤电子对原子络合 Cd<sup>2+</sup>,因此土样经 BS-12 修饰后吸附量增加,图 1 中图 1a 与图 1b 对比当 BS-12 的修饰比例由 50% 增加至 100%,其吸附量有所增加。

非离子表面活性剂 Tween20 对 BS-12 修饰土进一步修饰的机制主要靠长碳链疏水基的结合、离子-偶极相互作用力<sup>[22]</sup> 以及氢键作用使其嵌入膨润土中的 SiO<sub>2</sub> 表面,导致膨润土层间距离增大<sup>[23-24]</sup>,而且与层间的 BS-12 产生疏水作用以及离子-偶极相

互作用力而减小了 BS-12 与膨润土的离子交换作用,从而增加了膨润土层间对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附点位,且 Tween20 的加入也可以增加羧基静电解离  $\text{Cd}^{2+}$  对的静电吸附,使得复配修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附作用好于两性修饰土。由图 1 可以看出,当 Tween20 修饰比例较低时,膨润土层间距的增加可能导致其对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量的增加,但随着修饰比例增加,疏水层的变厚,屏蔽了修饰土表面的负电荷点位,因此修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量降低。通过表 1 得知,总体上吸附强度  $b$  和最大吸附量  $q_m$  呈负相关,说明随着修饰比例的增加吸附量增加,但同时也增加了修饰剂对吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的阻力,在高浓度下对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附潜力也有所减弱。表 2 中  $\Delta H$  的变化也说明了随着修饰比例的增加,吸附阻力增加,同时说明化学吸附增加,印证了随着 Tween20 的修饰比例的增加,以离子交换为主的化学吸附加强。由表 2 中  $\Delta S$  的变化趋势可以看出,未修饰原土样的熵变小于修饰土样,而各修饰土样之间的熵变差别不大,说明 Tween20 的修饰对吸附点位类型变化的影响不大,吸附主要是通过膨润土自身可交换负电荷和 BS-12 的阴离子端来进行的,Tween20 的修饰主要是通过影响 BS-12 来影响对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附结果,而它的加入也会增加对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附阻力。在实际的吸附过程中,吸附量是吸附潜力和吸附阻力相互影响的结果。

因此在用非离子修饰剂增加两性修饰土对有机物的吸附性能的同时,考虑其对重金属离子吸附性能的影响是很有必要的,本文结果说明在一定的修饰比例下,Tween20 复配修饰土增加了对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能。

### 3 结 论

在修饰比例小于 0.5,Tween20 复配修饰可增强两性修饰土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力,Langmuir 方程适合描述土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。温度升高,pH 增加,复配修饰土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量增加,离子强度的增大减弱了土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。热力学参数结果表明,修饰土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附是熵增控制的自发性过程,各土样对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附均为吸热过程。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 张颖心,张天胜. 膨润土在环境污染治理方面的研究进展. 工业水处理, 2002, 22(10): 9—12. Zhang Y X, Zhang T S. Contaminated environment remediation with bentonite (In Chinese). Industrial Water Treatment, 2002, 22(10): 9—12
- [ 2 ] 陈尧,马玉龙,谢丽,等. 有机蒙脱石的制备及其应用研究进展. 材料导报, 2009, 23(11): 432—435. Chen Y, Ma Y L, Xie L, et al. Development of preparation and application of organic-montmorillonite (In Chinese). Materials Review, 2009, 23(11): 432—435
- [ 3 ] 孟昭福,杨淑英,张一平. 苯胺在有机修饰黏化层(壤)土中的吸附动力学. 土壤学报, 2010, 47(4): 684—686. Meng Z F, Yang S Y, Zhang Y P. Adsorption kinetics of aniline on modified clay-layer of Lou soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(4): 684—686
- [ 4 ] 徐媛媛,辛晓东,郑显鹏,等. 改性膨润土吸附重金属离子的研究与应用进展. 工业水处理, 2009, 29(5): 1—4. Xu Y Y, Xin X D, Zheng X P, et al. Study on the adsorption of heavy metals with modified bentonite and its applied progress (In Chinese). Industrial Water Treatment, 2009, 29(5): 1—4
- [ 5 ] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 140(2): 114—131
- [ 6 ] Lin S H, Juang R S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 315—326
- [ 7 ] Song S, Zhu L, Zhou W. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 1368—1370
- [ 8 ] Sharvelle S, Lattyak R, Banks M K. Evaluation of biodegradability and biodegradation kinetics for anionic, nonionic, and amphoteric surfactants. Water, Air, and Soil Pollution, 2007, 183(1/4): 177—186
- [ 9 ] Fonseca B, Pazos M, Figueiredo H, et al. Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 84—90
- [ 10 ] 钟金魁,赵保卫,朱琨,等. 化学强化洗脱修复铜,菲及其复合污染黄土. 环境科学, 2011, 32(10): 3106—3112. Zhong J K, Zhao B W, Zhu K, et al. Remediation of Cu/phenanthrene and combined contaminated loess soil by chemical-enhanced washing (In Chinese). Environmental Science, 2011, 32(10): 3106—3112
- [ 11 ] Reynier N, Blais J F, Mercier G, et al. Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. Environmental Technology, 2014, 35(2): 177—186
- [ 12 ] Mouton J, Mercier G, Blais J F. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 197(1/4): 381—393
- [ 13 ] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils. Pedosphere, 2007, 17(2): 236—245
- [ 14 ] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159(2/3): 492—498

- [15] Zhu L, Chen B, Shen X. Sorption of phenol, p-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3): 468—475
- [16] 白俊风, 孟昭福, 刘源辉, 等. 两性-阳离子复配修饰壤土对苯酚的吸附. *中国环境科学*, 2010, 30(10): 1389—1394. Bai J F, Meng Z F, Liu Y H, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified Lou soil (In Chinese). *China Environmental Science*, 2010, 30(10): 1389—1394
- [17] 刘源辉, 孟昭福, 白俊风, 等.  $\text{Cd}^{2+}$  在两性-阴离子复配修饰壤土上的吸附-解吸行为. *环境科学学报*, 2010, 30(10): 2011—2016. Liu Y H, Meng Z F, Bai J F, et al. Adsorption and desorption of  $\text{Cd}^{2+}$  on Lou soil modified with a mixture of amphoteric and anionic modifiers (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(10): 2011—2016
- [18] 李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征. *环境科学*, 2012, 33(5): 1632—1638. Li T, Meng Z F, Zhang B. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics (In Chinese). *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1632—1638
- [19] 陆光崇. BS-12 两性表面活性剂. *日用化学工业*, 1980, 04. Lu G C. BS-12 Amphoteric-surfactant (In Chinese). *Daily Chemical Industry*, 1980, 04
- [20] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附和温度效应. *土壤学报*, 2005, 42(2): 238—246. Meng Z F, Zhang Y P.  $\text{Cd}^{2+}$  Adsorption of organic modified soils and its temperature effect (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2): 238—246
- [21] 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. *土壤学报*, 2003, 40(6): 845—851. Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Effect of ionic strength and pH on interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6): 845—851
- [22] Li J, Hu J, Sheng G, et al. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu (II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 349(1): 195—201
- [23] Wang S, Hu J, Li J, et al. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb (II) onto GMZ bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 44—51
- [24] 郑萍英, 罗坤, 孟昭, 等. 两性-非离子表面修饰剂复配修饰壤土吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的动力学. *西北农林科技大学学报*, 2010, 38(9): 135—140. Zheng P Y, Luo K, Meng Z F, et al. Adsorption kinetics of  $\text{Cd}^{2+}$  on amphoteric nonionic surface active agent co modified Lou soil (In Chinese). *Journal of Northwest A & F University*, 2010, 38(9): 135—140

## $\text{Cd}^{2+}$ ADSORPTION OF BS-TWEEN20 COMPOUNDED MODIFIED BENTONITE

Ma Linli<sup>1</sup> Meng Zhaofu<sup>1†</sup> Yang Shuying<sup>2</sup> Yang Yati<sup>2</sup> Wang Jiantao<sup>1</sup> Li Bin<sup>2</sup>

(1 College of Resource and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 College of Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract** Pollution of groundwater and soil by heavy metals and organic substances is getting increasingly serious. In the polluted soil or water, the pollutants often exist simultaneously, to remedy the soil or water, the method of fixation through adsorption is one of the most effective ways. Organically-modified soils can effectively adsorb organic compounds. Amphoteric surfactant modified soils can adsorb organic substances and heavy metals at the same time, but their organic pollutants adsorption capacity is not so high as cationic modified soils. In order to enhance their capacity, they are further modified with another type of surfactant modifier. For that end, bentonite was modified with dodecyl dimethyl betaine (BS-12) + Tween20 complex varying in ratio by wet chemical method and effects of the modified bentonites adsorbing  $\text{Cd}^{2+}$  relative to ratio of the modifier (in terms of total carbon ratio of Tween20/BS-12, set at 0.25, 0.5, 1 and 1.5), temperature (20, 30 and 40°C), pH (3, 5 and 7), ionic strength (0.05, 0.10 and 0.50 mol L<sup>-1</sup>) were explored using the batch experiments and control variate method, and mechanism of the adsorption was studied from the aspects of adsorption isotherms (Model fitting, using the CurveExpert 1.4 nonlinear fitting software and the stepwise approximation method for nonlinear fitting), temperature effects and thermodynamics. Results show that the equilibrium  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption capacity of Tween20 complex modified bentonite varied with modification ratio, displaying an order of BS + 0.25T > BS + 0.5T > BS > BS + 1T > BS + 1.5T > CK, which means that when the ratio ranged between 0 and 0.5, the capacity rose with the ratio, but when the ratio exceeded 0.5, the capacity decreased with the rising ratio, which demonstrates that the Tween20 modification ratio, less than 0.5, is in favor of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption on modified bentonite. The adsorption isotherms of  $\text{Cd}^{2+}$  on modified bentonite can be described with the Langmuir model. Within the experimental range that ensured

$\text{Cd}^{2+}$  soluble, the rise of pH under the acid condition increased  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption, somewhat, as a result of strong competition between  $\text{H}^+$  and heavy metal ions for adsorption sites. Ionic strength has some strong impacts on  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption capacity of the modified bentonite, mainly in three ways: (1) Forming ion pairs or affecting pH of the solution, thus altering the activity of free metal ions; (2) Triggering competition between  $\text{K}^+$  and  $\text{Cd}^{2+}$  for adsorption in the supportive electrolyte; (3) Causing the supportive electrolyte to compress its double electrical layer, i. e. diffusion layer, thus altering the adsorptive surface of the soil sample, As a result, the soil sample weakened its  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption under increasing ionic strength. With rising temperature, the modified soil increased its  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption, showing a positive relationship. Thermodynamic parameters show that  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption on modified bentonite is a entropy controlled spontaneous process.  $\text{Cd}^{2+}$  adsorptions on all the soil samples are endothermic processes. It can, therefore, be concluded that modification of amphoteric bentonites with Tween20 to a certain ratio can increase the soil  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption capacity; amphoteric modifier BS-12 and nonionic modifier Tween20 are used jointly to modify bentonite, altering its electrical attraction and hydrophobic bonds, thus increasing negative charge of the surface layer and thickness of the hydrophobic layer of the bentonite. When Tween20 modification ratio is low, the interlayer spacing expands in bentonite, thus leading to increase in  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption, while higher modification ratio brings about a thick layer thickening, blocking negative charge sites on the surface of the modified soil, thus lowering the soil's  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption capacity.

**Key words** Bentonite; Amphoteric modification; Nonionic surfactant; Cadmium ion; Adsorption

(责任编辑:汪枳生)