

两性磁化炭添加比例对河流沿岸土吸附 Cu^{2+} 的影响

张义方¹, 李文斌¹, 朱浪¹, 谢佳¹, 邓红艳^{1*}, 任丽平¹, 孟昭福²
(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)

摘要: 将两性(十二烷基二甲基甜菜碱)修饰磁化炭分别以质量分数0、1%和2%加入嘉陵江流域(川渝段)内苍溪(CX)、南部(NB)、嘉陵(JL)和合川(HC)沿岸土中,考察各混合土样对 Cu^{2+} 的等温吸附和热力学特征。结果表明:混合土样对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 58.36 mmol/kg ~ 366.85 mmol/kg,添加等量两性磁化炭时各混合土样对 Cu^{2+} 吸附量表现为 JL > NB > CX > HC 的趋势,且添加比越高吸附能力越强。各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附为自发、吸热和熵增的反应过程,对 Cu^{2+} 的吸附量与温度和 pH 值均呈正相关关系。当离子强度为 0.1 mol/L 时,各混合土样(除 HC 外)对 Cu^{2+} 的吸附量最大。

关键词: Cu^{2+} ; 两性磁化炭; 吸附量; 嘉陵江; 河流沿岸土

中图分类号: X53 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2021)01-0061-04

Effect of Amphoteric-Magnetized Biochar Addition Ratio on Cu^{2+} Adsorption in Riverbank Soils

ZHANG Yi-fang¹, LI Wen-bin¹, ZHU Lang¹, XIE Jia¹, DENG Hong-yan^{1*}, REN Li-ping¹, MENG Zhao-fu²
(1. College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637009, China; 2. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Amphoteric(dodecyl dimethyl betaine) modified magnetized biochar was added into the riverbank soils in Cangxi (CX), Nanbu (NB), Jialing(JL) and Hechuan (HC) along the Jialing River by 0, 1% and 2% mass ratio. The adsorption isotherms and thermodynamic characteristics of Cu^{2+} in each mixed soil sample were studied. The results indicated that the maximum Cu^{2+} adsorption amount in mixed soil samples were between 58.36 mmol/kg and 366.85 mmol/kg. Cu^{2+} adsorption had a trend of JL > NB > CX > HC when adding equivalent amphoteric magnetized biochar to each mixed soil sample. The adsorption capacity increased as the addition ratio increased. The adsorption of Cu^{2+} in each mixed soil sample was a spontaneous, endothermic and entropy increase reaction process. Cu^{2+} adsorption was positively correlated with temperature and pH value. When ion strength was 0.1 mol/L, the adsorption amount of Cu^{2+} in each mixed sample (except HC) was the largest.

Key words: Cu^{2+} ; Amphoteric magnetized biochar; Adsorption amount; Jialing River; Riverbank soil

受畜牧业、工农业生产废弃物排放的影响,土壤环境中积累了大量重金属离子^[1-2]。吸附技术具有高效、经济和操作方便等优点^[3],通过施加吸附剂提高土壤对重金属的吸附能力,对于改善土壤环境具有一定意义。近年来,研究较多的吸附剂有黏土矿物^[4]、生物炭^[5]、农林废弃物^[6]等材料,生物炭因其原料来源广、制备简单、吸附性能好等优

收稿日期:2019-10-09;修订日期:2020-12-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271244);四川省教育厅基金资助项目(18ZB0576);四川省科技厅基金资助项目(2018JY0224);南充市科技局基金资助项目(19YFZJ010G)

作者简介:张义方(1997—),女,四川达州人,在读研究生,研究方向为土壤污染修复。

* 通信作者:邓红艳 E-mail: dhongyan119@163.com

点^[7],常被用于多种类型重金属污染土壤的修复^[8]。生物炭的添加虽然在一定程度上增强了土壤对重金属的吸附能力,但提升效果比改性材料低且不易分离。有学者提出将磁性物质引入吸附材料,可实现吸附材料的分离^[9-11],同时能维持其对土壤重金属的去除效果。研究发现,两性修饰可以显著提高材料对重金属的吸附^[12-13],若采用两性表面活性剂对磁性生物炭进行再次修饰,并将其加入污染土壤中,则可有效增强其对重金属离子的吸附能力,同时可实现磁性分离^[14]。

嘉陵江流域川渝段沿岸养殖业和农业十分发达,养殖粪肥的长期施用使得沿岸土形成了典型的铜污染,对河流水体造成污染威胁。将两性磁化炭添加到流域内苍溪、南部、嘉陵和合川沿岸土中,考察其对 Cu^{2+} 吸附的效果,并探讨温度、pH 值和离子强度对吸附效果的影响,以期对嘉陵江流域铜污染土壤修复提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

沿嘉陵江流域川渝段(距河流水体 50 m 以内),从北往南依次采集苍溪(CX)、南部(NB)、嘉陵(JL)和合川(HC)沿岸土样,采样深度 0 cm ~ 20 cm。

两性修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS),分析纯,天津兴光助剂厂生产。生物炭(B)购自成都市科隆化工试剂厂,磁化生物炭(MB)采用共沉淀法制备^[11]。两性 MB(BS-MB)采用湿法制备^[13]。BS-MB 的 pH 值为 7.25,CEC 为 66.21 mmol/kg,比表面积 100.80 m^2/g ,Zeta 电位 -11.82 mV。污染物 Cu^{2+} 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR) 配制。

1.2 实验方法

将 BS-MB 分别以质量分数 0.1% 和 2% 加入嘉陵江流域川渝段 CX、NB、JL 和 HC 沿岸土样中,形成 CX(对照)、 $\text{CX}_{1\% \text{ BS-MB}}$ 和 $\text{CX}_{2\% \text{ BS-MB}}$; NB(对照)、 $\text{NB}_{1\% \text{ BS-MB}}$ 和 $\text{NB}_{2\% \text{ BS-MB}}$; JL(对照)、 $\text{JL}_{1\% \text{ BS-MB}}$ 和 $\text{JL}_{2\% \text{ BS-MB}}$; HC(对照)、 $\text{HC}_{1\% \text{ BS-MB}}$ 和 $\text{HC}_{2\% \text{ BS-MB}}$ 共计 12 个样品。

预实验显示当 Cu^{2+} 质量浓度为 300 mg/L ~ 400 mg/L 时吸附等温线开始转折,故 Cu^{2+} 吸附等温实验设 0 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L 和 500 mg/L

9 个质量浓度梯度,每个处理设 3 平行,温度设为 30 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 4,离子(NaCl)强度 0.1 mol/L。

Cu^{2+} 吸附采用批量平衡法,分别称量 0.500 0 g 样品置于 9 只 50 mL 具塞离心管中,并依次加入 20.00 mL 上述系列质量浓度梯度的 Cu^{2+} 溶液,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min 条件下,恒温振荡 12 h,4 800 r/min 离心 15 min,测定上清液中 Cu^{2+} ,用减差法确定 Cu^{2+} 的平衡吸附量。

Cu^{2+} 采用 UV-1200 型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。

1.3 数据处理

根据吸附等温线趋势选择 Langmuir 等温式对 Cu^{2+} 吸附等温线进行拟合^[15]。Langmuir 模型中的参数 b 是与平衡常数等价的表观吸附常数,故 $b = K$ 计算出的热力学参数被称为表观热力学参数^[16]。

采用 CurveExpert 1.3 拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合。

2 结果与讨论

2.1 各混合土样对 Cu^{2+} 的等温吸附特征

随着平衡浓度的增加,各混合样品对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增大并趋于吸附饱和,吸附等温线均呈“L”型。采用 Langmuir 模型拟合各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附等温线,拟合的相关系数均达到了极显著水平(见表 1),证明 Langmuir 模型适合描述混合土样对 Cu^{2+} 的吸附。

由表 1 可知,4 类混合土样对 Cu^{2+} 的最大吸附量 q_m 范围在 58.36 mmol/kg ~ 366.85 mmol/kg 之间。CX、NB 和 JL 的混合土样对 Cu^{2+} 的最大吸附量均随 BS-MB 添加比例的增大而增加, q_m 分别是原土样的 2.01 倍 ~ 2.16 倍(CX)、1.26 倍 ~ 1.77 倍(NB)和 1.25 倍 ~ 1.48 倍(JL),而 HC 添加 BS-MB 后会抑制 Cu^{2+} 的吸附。添加相同质量分数 BS-MB 条件下,各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附能力均表现为 $\text{JL} > \text{NB} > \text{CX} > \text{HC}$ 的趋势。

2.2 温度对各混合土样吸附 Cu^{2+} 的影响

控制 pH 值为 4,离子强度为 0.1 mol/L,分别考察 5 $^{\circ}\text{C}$ 、10 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 下混合土样对 Cu^{2+} 的吸附效果。结果表明,从 5 $^{\circ}\text{C}$ ~ 40 $^{\circ}\text{C}$,4 类混合土样对 Cu^{2+} 的吸附量增加了 4.5% ~ 31.2%,以 JL 土样增幅最大,且相同混合土样表现

为2% BS - MB 添加增幅最大。各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附量均随温度的升高而增加,呈增温正效应。以上主要是由于添加材料 BS - MB 表面 BS 与 Cu^{2+} 发生了络合或螯合反应^[17],过程为化学吸附(吸热反应)。

表1热力学参数显示,各混合土样对 Cu^{2+} 吸附的表现自由能 ΔG 值均 < 0 ,说明吸附过程属自发反应,且 CX、HC 类土样在添加质量分数为2%的 BS - MB 后比添加质量分数为1%的 BS - MB 自发性更强,而 NB、JL 类土样则相反。在20℃和

40℃条件下,表现自由能 ΔG 的大小均呈现和亲和力 b 相同的变化趋势,证实表现吸附自由能负值越小,吸附自发性越大, Cu^{2+} 与各供试土样结合强度 b 越大,反应越易进行。

ΔH 、 ΔS 值均 > 0 ,说明各混合土样对 Cu^{2+} 为吸热、熵增型吸附反应。各混合土样吸附 Cu^{2+} 的 ΔH 、 ΔS 值(除 NB 类土样)变化均呈现为添加质量分数为2%的 BS - MB 最大。说明材料添加量的增大有利于各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附,导致所需热能减少。

表1 各供试土样吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 拟合参数

Table 1 Langmuir fitting parameters of Cu^{2+} adsorption in each test soil sample

供试土样	相关系数 r	$q_m /$ ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	b	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S /$ [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]
				20℃	40℃		
CX	0.979 8 ^①	94.08	3.83	-20.10	-21.53	0.92	71.70
CX _{1% BS-MB}	0.963 2 ^①	189.32	0.76	-15.97	-17.50	6.45	76.49
CX _{2% BS-MB}	0.968 6 ^①	203.05	1.04	-16.87	-18.49	6.93	81.17
NB	0.986 9 ^①	134.29	1.16	-17.05	-18.51	4.36	73.02
NB _{1% BS-MB}	0.973 6 ^①	168.84	4.14	-20.01	-21.91	7.85	95.02
NB _{2% BS-MB}	0.976 6 ^①	237.13	0.92	-16.47	-18.20	8.82	86.29
JL	0.988 2 ^①	247.24	1.02	-16.78	-18.25	4.69	73.25
JL _{1% BS-MB}	0.972 4 ^①	308.88	3.34	-19.52	-21.44	8.57	95.81
JL _{2% BS-MB}	0.977 6 ^①	366.85	2.47	-18.60	-20.52	9.56	96.06
HC	0.967 9 ^①	116.89	0.96	-16.69	-17.94	1.51	62.10
HC _{1% BS-MB}	0.991 0 ^①	73.99	2.28	-18.77	-20.29	3.51	76.02
HC _{2% BS-MB}	0.988 0 ^①	58.36	3.44	-19.77	-21.44	4.73	83.58

①表示在 $p = 0.01$ 水平上相关显著,当自由度 $f = 8$, $p = 0.01$ 时, $r = 0.765$ 。

2.3 离子强度对混合土样吸附 Cu^{2+} 的影响

控制温度为30℃, pH 值为4,分别考察离子强度为0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.25 mol/L和0.5 mol/L对混合土样吸附 Cu^{2+} 的影响。结果表明,各混合土样(除 HC 以外)对 Cu^{2+} 的吸附量均随离子强度的增大而呈现先增后降的趋势。4类混合土样 Cu^{2+} 吸附量的降低幅度均表现为 BS - MB 添加2% > 添加1% > 添加0,且 JL 和 NB 降幅较大。这主要是由于随着离子强度的增大,溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 增多,土壤表面的可变电荷随离子强度增加稍有增大,导致对 Cu^{2+} 的吸附量升高^[18]。

离子强度在0.1 mol/L ~ 0.5 mol/L 范围内,各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附量均随离子强度的增大而降低,主要是由于 Na^+ 与 Cu^{2+} 竞争吸附造成混合土样对 Cu^{2+} 的静电引力作用减弱,从而改变了土壤吸附面的静电电位^[19]。

2.4 pH 值对混合土样吸附 Cu^{2+} 的影响

控制温度为30℃,离子强度为0.1 mol/L,分别考察 pH 值为2、3、4、5和6对混合土样吸附 Cu^{2+} 的影响。结果表明,各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附量均随着 pH 值的升高而增加,当 pH 值为6时最佳。BS - MB 的添加使各混合土样对 Cu^{2+} 吸附量显著增大,其增加幅度分别为原始土样的4.24倍 ~ 4.89倍(CX)、3.86倍 ~ 4.24倍(NB)、3.65倍 ~ 4.23倍(JL)和3.14倍 ~ 3.98倍(HC),且均以质量分数2%的 BS - MB 添加增加幅度最大。各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附量均随着 pH 值的升高而增大,主要是由于随着 pH 值的升高,与 BS - MB 材料表面活性中心结合的 H^+ 发生了解离,使得大量吸附点位暴露在外,并被 Cu^{2+} 占据^[20]。

3 结语

(1) 添加相同质量分数 BS - MB,各混合土样

对 Cu^{2+} 的吸附能力均表现为 $\text{JL} > \text{NB} > \text{CX} > \text{HC}$ 的趋势,同一土样添加不同质量分数 BS - MB 对 Cu^{2+} 的吸附能力均表现为添加 2% > 添加 1% > 添加 0 的趋势。

(2) 各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附为自发、吸热和熵增的反应过程。温度和 pH 值升高均促进各混合土样对 Cu^{2+} 的吸附,各混合土样(除 HC 以外)对 Cu^{2+} 的吸附量均随离子强度的增加而呈现先增后降的趋势。

(3) BS - MB 的添加增强了土样对 Cu^{2+} 的吸附能力,对于河流沿岸带阻滞污染物进入河流具有一定意义。JL 和 NB 土样对 Cu^{2+} 的吸附能力整体较强,主要归因于其具有较高黏粒含量和 pH 值,故河流沿岸土的开发和保护可以从降低土壤淋溶和施加碱性改良剂的角度出发,并考虑温度 40 ℃、pH 值 6 和离子强度为 0.1 mol/L 的环境条件。

[参考文献]

- [1] SHAO X, HUANG B, ZHAO Y, et al. Impacts of human activities and sampling strategies on soil heavy metal distribution in a rapidly developing region of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 104: 1 - 8.
- [2] 李文斌, 邱润, 朱浪, 等. 菌粉、草木灰对 Cu^{2+} 胁迫下牧草幼苗生长的影响[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(5): 65 - 68.
- [3] 郭观林, 周启星, 李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2005(10): 1990 - 1996.
- [4] COVELO E F, VEGA F A, ANDRADE M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1 - 2): 308 - 315.
- [5] YUAN J H, XU R K, QIAN W, et al. Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(5): 741 - 750.
- [6] 佟雪娇, 李九玉, 袁金华, 等. 稻草炭对溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附作用[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 64 - 68.
- [7] 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.
- [8] JIANG J, XU R K, JIANG T Y, et al. Immobilization of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229 - 230: 145 - 150.
- [9] LI R H, WANG J J, ZHOU B Y, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 209 - 214.
- [10] 杜文琪, 曹玮, 周航, 等. 磁性生物炭对重金属污染废水处理条件优化及机理[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 492 - 500.
- [11] 曹玮, 周航, 邓贵友, 等. 改性谷壳生物炭负载磁性 Fe 去除废水中 Pb^{2+} 的效果及机制[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1437 - 1444.
- [12] 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.
- [13] 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 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3810 - 3817.
- [14] 任爽, 孟昭福, 刘伟, 等. 两性修饰磁性膨润土的表征及其对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1): 108 - 115.
- [15] 伊元荣, 郑曼迪, 杜昀聪. 粉煤灰吸附净化含铅废水实验研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(2): 20 - 24.
- [16] JIA D A, ZHOU D M, WANG Y J, et al. Adsorption and cosorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and tetracycline on two soils with different characteristics[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1 - 2): 224 - 230.
- [17] 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 Cu^{2+} 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(4): 863 - 870.
- [18] 徐明岗, 李菊梅, 陈世宝. 共存阳离子对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响特征[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(5): 935 - 938.
- [19] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 997 - 1003.
- [20] GHASEMI M, ZEINALY K M, BAVAND A A, et al. Microwave-assisted functionalization of *Rosa Canina*-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Powder Technology*, 2015, 274: 362 - 371.

启 事

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据 - 数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库,凡被录用的稿件将同时在相关数据库产品中进行网络出版或提供信息服务,其作者著作权使用费与本刊稿酬一并支付。如作者不同意将文章编入数据库,请在来稿中注明,本刊将做适当处理。