

有机修饰壤土对苯酚的吸附动力学

孟昭福¹, 邓晶², 杨淑英¹, 张一平³

(1.西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学图书馆, 杨凌 712100; 3.西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵单一修饰(CB)和十六烷基三甲基溴化铵+十二烷基磺酸钠混合修饰(CS)壤土耕层和黏化层土样,采用批处理法通过不同的速度参数研究了修饰土样对苯酚的吸附动力学特征,并对其机制进行了探讨.结果表明,在 2 个温度下,壤土两层次修饰土样吸附苯酚的总吸附速度 V_t 和快速吸附反应速度 V_f 在低添加浓度下分别为 2.64 ~ 3.31 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 39.19 ~ 61.23 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,在较高添加浓度下分别为 13.09 ~ 16.30 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 247.87 ~ 325.64 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,耕层土样 V_t 、 V_f 的大小顺序均为 100 CB > 120 CS > 50 CB > CK,而黏化层土样均为 100 CB > 50 CB > 120 CS > CK.结果证实壤土两层次土样的有机修饰能够显著加快对苯酚的吸附速度.苯酚的吸附反应分为快速反应和慢速反应 2 个阶段,总吸附反应以快速吸附反应为主,与快速反应有关的不同速度参数之间具有良好的相关性,而慢速吸附反应则影响不大.修饰土样快速反应和慢速反应的转折时间均小于 2 h,且与吸附速度呈现相反的大小顺序.黏化层修饰土样对苯酚的吸附速度高于耕层修饰土样.吸附温度的升高、苯酚添加浓度的提高均可以加快修饰土样对苯酚的吸附反应速度.指数 II 型动力学模型是描述修饰土样吸附苯酚的最佳模型.拟合参数 A 值与快速吸附反应相关的各项速度参数具有良好的相关性,而模型参数 $-B$ 与转折时间具有良好的相关性, $-B$ 可以作为描述吸附反应速度的特征参数.修饰土样对苯酚的吸附机制以有机相对苯酚的疏水吸附为主.

关键词:动力学; 吸附; 有机修饰; 壤土; 苯酚; 指数 II 模型; 机制

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)01-0191-09

Adsorption Kinetics of Phenol on Organic Modified Lou Soil

MENG Zhao-fu¹, DENG Jing², YANG Shu-ying¹, ZHANG Yi-ping³

(1. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Library, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3. College of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Using batch experiment, the adsorption kinetics of phenol on both tillage layer (TL) and clay layer (CL) of Lou soil modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB, CB) at various ratio (100 CB and 50 CB) and cetyltrimethylammonium bromide + sodium dodecylsulphonate (CTMAB + SDS, CS) mixture were carried out, and its mechanism was discussed also. The results showed that two adsorption velocity parameters of phenol, total-adsorption-velocity (V_t) and fast-adsorption-velocity (V_f), on both layers of modified soil are 2.64-3.31 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 39.19-61.23 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ at low added phenol concentration respectively and 13.09-16.30 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 247.87-325.64 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ at high added phenol concentration respectively at two experimental temperature, moreover, the two velocity parameters have a same sequence in different modification treatments, i. e. ordered by 100 CB > 120 CS > 50 CB > CK in TL treatment and by 100 CB > 50 CB > 120 CS > CK in CL treatment. These outcomes indicated that the modification on the both layers of Lou soil increases significantly the adsorption velocity of phenol. The adsorption of phenol is divided into two stages, fast adsorption and slow adsorption, in which the adsorption of phenol is primarily decided by the fast adsorption while it is affected little by slow adsorption. Therefore, the velocity parameters that relate with the fast adsorption have better correlation between them. The time of conversion (t_c) between fast adsorption and slow adsorption in modified soil is less than 2 h, and shows a reverse sequence in different modification treatments compared to the adsorption velocity parameters. The adsorption velocity of modified CL to phenol is higher than that of modified TL. The adsorption velocity of organic modified soil to phenol can be increased by an increase of both temperature and added concentration of phenol. The exponential II kinetic model is the best model to describe the adsorption kinetic curves of phenol on modified soil, furthermore, the fitted parameter A has better correlation with the velocity parameters related to the fast adsorption while the fitted parameter $-B$, which can become a characteristic parameter to describe the adsorption velocity, has better correlation with the time of conversion t_c . The adsorption of phenol on the modified soil is primarily decided by the hydrophobic adsorption of organic phase on the surface of modified soil.

Key words: kinetics; adsorption; organic modification; Lou soil; phenol; exponential II model; mechanism

土壤环境中有机污染物吸附和固定的研究,对于防止有机污染物进入食物链和污染地下水资源,保护生态环境和人体健康具有重要的意义.通过土壤修饰的方法增强土壤表面的疏水性,以达到增大

收稿日期:2008-01-18;修订日期:2008-04-17
基金项目:国家自然科学基金项目(40301021);西北农林科技大学青年学术骨干支持计划项目
作者简介:孟昭福(1968~),男,博士,副教授,主要研究方向为土壤环境化学和污染修复,E-mail: zfmeng1996@263.net

土壤对有机污染物吸附固定能力的研究现在已成为热点.许多学者进行了各种污染物平衡吸附的研究,结果表明,阳离子型有机修饰土或粘粒矿物对于有机污染物的吸附能力成倍地增强^[1-15],这主要是由于有机修饰土表面疏水性有机相的形成增大了土壤或粘粒矿物对有机污染物的疏水吸附的缘故,与有机污染物在水相和土壤或粘粒矿物的有机碳之间的分配相关^[1,2].此外,2种不同类型修饰剂或螯合剂搭配进行土壤修饰以改善对污染物吸附以及微波、光解影响的研究也有了相关的报道^[16-23].

有机修饰增强土壤或粘粒矿物对污染物吸附能力目前主要集中在平衡吸附的研究上,吸附动力学研究目前报道很少^[24-27].已有研究表明,有机污染物在有机修饰土或粘粒矿物上的吸附速率比在未修饰土上明显加快^[25,26],吸附是膜扩散控制过程^[25],一级^[25]、伪二级动力学方程^[24,26]等可以用来描述其吸附速率的变化,而不同的共存有机物具有竞争吸附效应,可使得有机污染物的吸附速率下降^[27].

以动力学方法揭示土壤化学过程的速度和机制,对于探索土壤中污染物变化和迁移的动态规律和特征具有重要意义.目前有机修饰土吸附动力学

的研究虽然已有报道,但通过定义不同的速度参数系统地研究有机修饰土样对有机污染物的吸附目前还鲜见报道.本研究以十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)单一修饰和CTMAB+十二烷基磺酸钠(SDS)混合修饰塿土耕层和黏化层土样,通过不同的速度参数分析其对有机污染物苯酚吸附速度的变化规律,探讨塿土土样修饰后对有机污染物吸附的动力学特征,以期从动力学角度描述有机修饰土样对有机污染物的吸附特征和机制提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样采于西北农林科技大学西农校区北校门外200 m处农田,为黄土母质的塿土,其中耕层(tillage layer, TL)采样深度0~10 cm,黏化层(clay layer, CL)采样深度1.1~1.3 m. 2种土样均风干,过1 mm尼龙筛.供试土样基本理化性质见表1.

阳离子型表面修饰剂采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,AR),阴离子型表面修饰剂采用十二烷基磺酸钠(SDS,AR).

表 1 供试土样基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of soils used

土壤	pH	黏粒(<0.01 mm) /g·kg ⁻¹	OM /g·kg ⁻¹	CEC /mmol·kg ⁻¹	CaCO ₃ /g·kg ⁻¹	苯酚 /g·kg ⁻¹
塿土耕层	8.66	452.2	11.2	206.0	75.5	ND
塿土黏化层	8.24	530.4	8.8	280.9	3.2	ND

土壤表面修饰采用湿法.称取一定质量的土样,按其CEC以一定比例称取CTMAB,加入去离子水中,加热至60℃,搅拌使其溶解.在搅拌下,加入土样,水浴保持温度反应3 h,真空抽滤,以去离子水洗涤5遍,60℃烘干,过1 mm尼龙筛,备用.CTMAB、SDS混合型修饰土样的制备采用先加入CTMAB反应3 h,再加入SDS反应3 h的制备方法.

有机污染物采用苯酚,AR试剂.

1.2 实验设计与方法

1.2.1 实验设计

以塿土耕层、黏化层土壤为供试土样,以未修饰原土为对照,按土样CEC各以50%比例CTMAB、100%比例CTMAB、100%比例CTMAB+20%比例SDS混合进行修饰.为叙述简便起见,塿土耕层原土、CTMAB 50%修饰土样、CTMAB 100%修饰土样、CTMAB 100%+SDS 20%修饰土样分别以GCK、50

GCB、100 GCB、120 GCS表示;塿土黏化层原土、CTMAB 50%修饰土样、CTMAB 100%修饰土样、CTMAB 100%+SDS 20%修饰土样分别以NCK、50 NCB、100 NCB、120 NCS表示.

苯酚设20、100 μg·mL⁻¹ 2个浓度,实验温度设20、40℃ 2个温度,每个处理设4个重复.

1.2.2 实验方法

有机修饰土对苯酚的吸附动力学试验以批处理(Batch)法分别进行.各称取2 g土样于9只50 mL具盖玻璃离心管中,以移液管分别加入20.00 mL相同浓度的苯酚溶液,以铝箔衬在盖子内侧,盖紧盖子,以水浴保持恒温.实验开始的8 h连续振荡,8 h以后每2 h振荡1次,每次15 min,分别于0.5、1、2、4、6、8、12、24和48 h取一份离心(2 500 r·min⁻¹),取适量上清液于50 mL容量瓶中测定苯酚浓度.有机修饰土对苯酚的吸附量以加入土样的苯酚起始浓

度和某一取样时刻土样上清液中苯酚浓度之差计算.经计算,密闭玻璃离心管气相中苯酚的量均小于初始加入苯酚量的 0.1%,故可忽略取样时逸失苯酚的量.

1.2.3 测定方法

苯酚测定采用 SP-2100 型 UV-VIS 分光光度计(上海光谱仪器有限公司)以 4-安替比林法测定,试剂空白校正背景吸收.测定均以插入标准法进行分析质量控制.

1.3 数据处理

1.3.1 速度参数定义

为了更明确地分析各供试土样对苯酚吸附速度变化的特点,定义并计算出以下速度参数,所定义的各项速度的单位均为 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$.

(1) 起始吸附速度 $V_{0.5}$ 定义为 0.5 h 时的吸附速度, $V_{0.5} = S_{0.5}/0.5$, 由于 0.5 h 是实验中取样时间最短的,因此可用来描述在吸附起始阶段的吸附速度.

(2) 快速反应阶段平均速度 V_f 定义为快速吸附阶段吸附平均速度,为快速吸附阶段直线段斜率.

(3) 慢速反应阶段平均速度 V_s 定义为慢速吸附阶段吸附平均速度,为慢速吸附阶段直线段斜率.

(4) 总反应平均速度 V_t 定义为从吸附起始到实验最后时刻(按实验设计为 48 h),土样总吸附量 S_t 与总时间 t_t 之比值.即 $V_t = S_t/t_t$, 其为包括快速吸附和慢速吸附的总平均吸附反应速度.

(5) 转折时间 t_c 定义为快速反应阶段与慢速反应阶段转折点的时间,其值可由快速反应阶段的直线段与慢速反应阶段的直线段的交点求得,单位:h.

(6) 转折吸附速度 V_c 定义为转折点时所具有的平均吸附速度,即 $V_c = S_c/t_c$, 其可以看作是快速吸附阶段理论上的总平均吸附速度.

1.3.2 动力学模型

指数 II 模型表达式为 $S = A \cdot \exp(B/t)$, 式中, t 为时间, h; S 为 t 时刻吸附质在土样中的吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; A 、 B 为模型拟合参数.模型的拟合均采用 Curvexpert 1.3 以逐步逼近法非线性拟合.

2 结果与分析

2.1 有机修饰土对苯酚吸附速度的模型描述

以 8 种动力学模型(零级模型、一级动力学模型、二级动力学模型、Elovich 模型、抛物线扩散模

型、双常数模型、指数模型 I、指数模型 II)对苯酚吸附动力学数据进行拟合.结果表明(限于篇幅,数据未给出),两层次土样在 2 个温度和 2 个苯酚添加浓度下,拟合结果基本上呈现指数 II 型 > Elovich 模型 > 双常数模型 > 抛物线模型的顺序,其余 4 种模型拟合结果较差,基本上相关均不显著.由于总体上具有最大相关系数和最小标准差,因此对苯酚吸附动力学实验数据的描述以指数 II 型模型为最佳模型.

2.2 有机修饰土对苯酚吸附的动力学特征

在不同温度下不同修饰土样中苯酚的吸附量随时间变化的动力学曲线见图 1 和图 2.根据 1.3.1 定义,计算所得各速度参数的结果列于表 2.

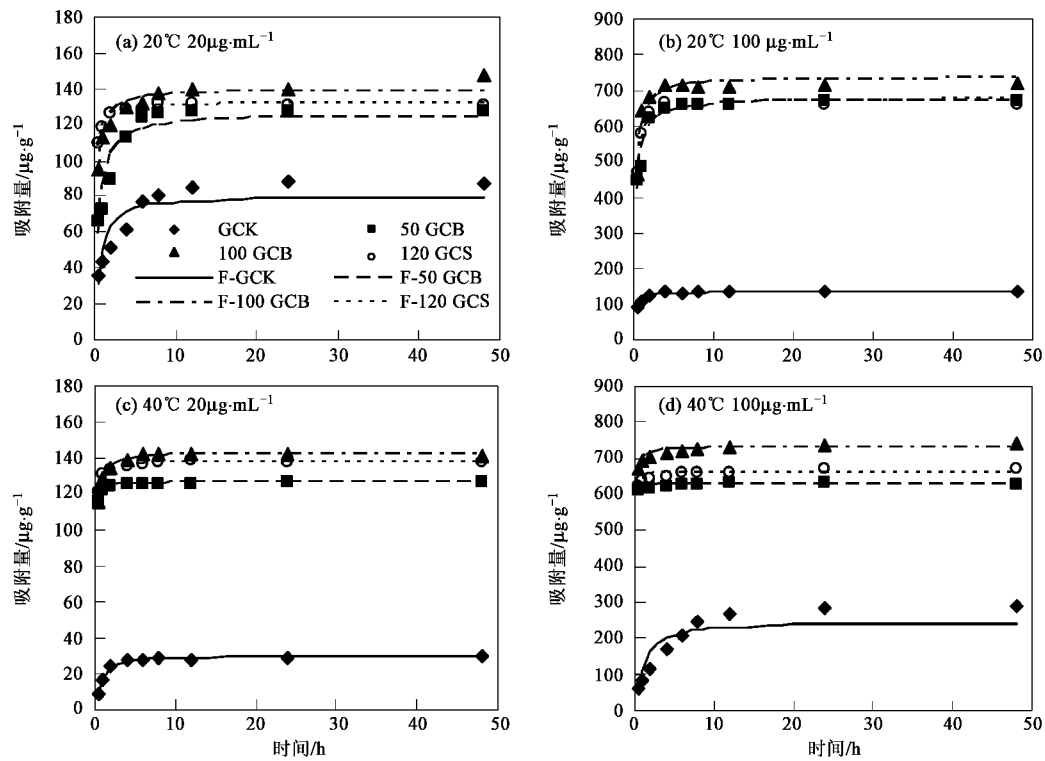
图 1 和图 2 显示,苯酚在两土层各供试土样中的吸附量随时间的变化趋势十分类同,均呈现在起始阶段吸附量随时间变化上升较快,此后随时间增加吸附速率变缓的特点.无论是未修饰土样还是修饰土样,在 2~4 h 左右,土样对苯酚的吸附均出现一个转折点,转折点后供试土样对苯酚的吸附量随时间变化较小.该结果表明在转折点两侧,苯酚的吸附均显示出吸附速度较快的快速吸附阶段和吸附速度较慢的慢速吸附阶段,即表现为两阶段吸附的特征.

各供试土样的吸附动力学曲线在近于达到吸附平衡时,50 CB、100 CB、120 CS 土样在 2 个苯酚添加浓度下均表现出显著高于未修饰土样的吸附能力.耕层修饰土样对苯酚的吸附表现为 100 GCB > 120 GCS > 50 GCB 的高低顺序,黏化层修饰土样表现为 100 NCB > 50 NCB > 120 NCS 的高低顺序,两层次土样略有不同.但总体上看,50 CB 与 120 CS 土样之间差异不大,而 100 CB 土样却总表现出最高的吸附能力.该吸附高低顺序与苯酚在修饰土样中平衡吸附的结果一致^[15],二者相互印证.

2.2.1 修饰比例对苯酚吸附速度的影响

表 2 结果显示,从数值大小上看,修饰土样对苯酚吸附的 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_t 均远远大于未修饰土样的相应速度参数,说明土壤有机修饰不但能够增大土样对苯酚的吸附^[15],同样能够增大对苯酚吸附的速度,二者具有一致性,进一步从动力学角度验证了有机修饰对有机污染物吸附的效果.

比较供试土样对苯酚的吸附速度,在 2 个温度下,壤土两层次修饰土样吸附苯酚的 V_f 和 V_t 在低添加浓度下分别为 $2.64 \sim 3.31 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $39.19 \sim 61.23 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 在较高添加浓度下分别为 $13.09 \sim 16.30 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $247.87 \sim 325.64$



图中数据点为实测数据, 曲线为指数Ⅱ动力学方程拟和结果, 下同

图 1 耕层修饰土样中苯酚的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves of phenol in modified tillage layer of Lou soil

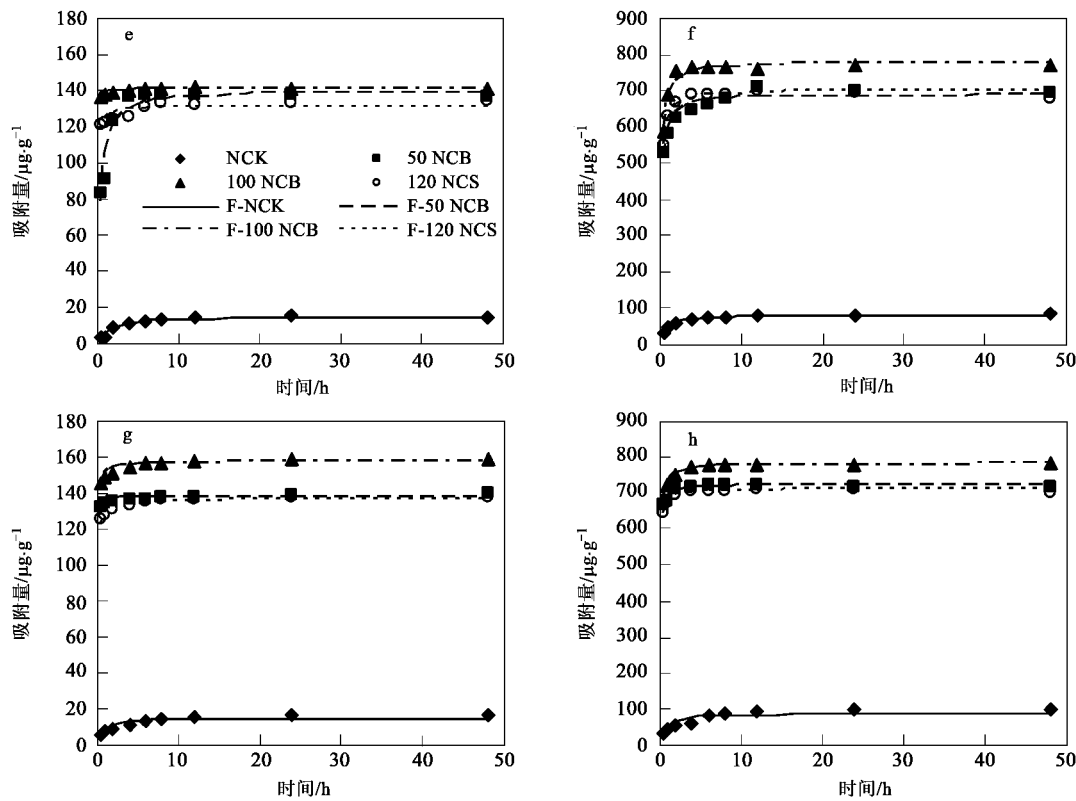


图 2 黏化层修饰土样中苯酚的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetic curves of phenol in modified clay layer of Lou soil

表 2 供试土样吸附苯酚的速度参数

Table 2 Velocity parameters of phenol adsorption on soil									
土层	温度 / ℃	加入浓度 /μg·mL ⁻¹	土样处理	速度参数/μg·(g·h) ⁻¹					t _c /h
				V _i	V _{0.5}	V _f	V _s	V _e	
耕层	20	20	GCK	1.82	70.83	22.90	0.139	27.03	3.04
			50 GCB	2.66	131.32	39.19	0.028	47.78	2.66
			100 GCB	3.07	189.92	51.92	0.238	71.04	1.91
			120 GCS	2.73	218.15	52.92	0.024	78.29	1.66
		100	GCK	2.81	188.86	54.87	0.003	73.26	1.84
			50 GCB	14.01	890.15	271.85	0.360	352.43	1.87
			100 GCB	14.98	929.54	309.01	0.255	413.22	1.71
			120 GCS	13.74	939.01	281.07	0.008	383.17	1.72
	40	20	GCK	0.62	18.09	12.16	0.036	13.07	2.15
			50 GCB	2.64	231.70	50.87	0.034	80.46	1.56
			100 GCB	2.94	230.04	56.50	0.153	82.92	1.70
			120 GCS	2.88	242.12	55.53	0.004	85.15	1.62
		100	GCK	6.00	122.69	53.99	0.499	57.65	4.66
			50 GCB	13.09	1 226.16	247.87	0.176	405.91	1.55
			100 GCB	15.48	1 336.49	286.94	0.342	451.44	1.61
			120 GCS	13.97	1 247.93	261.12	0.289	419.55	1.57
黏化层	20	20	NCK	0.31	6.00	4.43	0.025	4.42	3.20
			50 NCB	2.84	167.74	54.43	0.034	67.78	2.02
			100 NCB	2.93	272.44	55.88	0.000	90.86	1.55
			120 NCS	2.79	242.34	50.07	0.033	78.50	1.69
		100	NCK	1.80	67.66	28.43	0.205	33.32	2.32
			50 NCB	14.48	1 058.42	262.98	0.037	371.69	1.87
			100 NCB	16.03	1 179.24	325.64	0.199	460.79	1.65
			120 NCS	14.16	1 100.89	285.73	0.382	412.81	1.67
	40	20	NCK	0.35	11.28	4.27	0.045	4.91	3.08
			50 NCB	2.91	265.35	54.84	0.057	89.21	1.54
			100 NCB	3.31	291.32	61.23	0.035	96.70	1.63
			120 NCS	2.87	250.66	53.04	0.031	83.31	1.64
		100	NCK	2.10	69.98	23.86	0.266	27.69	3.27
			50 NCB	15.00	1 340.34	291.17	0.082	458.18	1.56
			100 NCB	16.30	1 374.51	309.28	0.111	473.10	1.64
			120 NCS	14.66	1 294.50	285.42	0.136	445.38	1.59

μg·(g·h)⁻¹,耕层土样 V_i、V_f 的大小顺序为 100 GCB > 120 GCS > 50 GCB > GCK, 而黏化层土样为 100 NCB > 50 NCB > 120 NCS > NCK,基本上呈现相同的大小变化趋势,与图 1 和图 2 及苯酚平衡吸附的结果^[15]符合良好.在相同条件下,各土样 V_f 的大小顺序基本上也与各土样的 V_i 大小顺序一致,而 V_s 的结果与 V_i 的结果一致性较差,说明快速反应阶段的平均吸附速度直接决定着总平均吸附速度,吸附反应以快速吸附为主,慢速吸附在总吸附量中所起作用不大.

考察 V_{0.5}、V_e 结果,表 2 表明均有修饰比例大的 100 CB 土样 V_{0.5}大于修饰比例小的 50 CB 土样的结果,与 V_i 类同. V_{0.5}、V_e 二者一致性较好,说明转折点处平均吸附速度主要由土样表面对苯酚吸附的驱动力决定,驱动力大,转折点吸附平均速度高,反之

吸附平均速度低.

作为快速反应与慢速反应分界岭的 t_c,未修饰土样基本上在 2~4 h 左右,修饰土样基本上均小于 2 h,与前述吸附速度呈现相反的顺序.显然这是一种普遍现象,吸附速度高,溶液浓度下降快,进入慢速吸附的时间就短,反之转折时间就长,因此总体上 t_c 与吸附速度呈现相反的顺序.

由于慢速反应的平均速度参数 V_s 的规律性较差,同时慢速反应对总反应速度贡献不大,故对其不再进行讨论.

2.2.2 不同土壤层次对苯酚吸附速度的影响

表 2 可见,对于未修饰土样, V_i、V_{0.5}、V_f、V_e 均表现为耕层 CK 土样吸附速度高于黏化层 CK 土样吸附速度的规律,一致性较好,这显然与耕层土样有机质含量较高相对应(表 1).以修饰剂修饰后,除个

别土样外, $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_t 总体上均表现为黏化层修饰土样高于耕层修饰土样, 与文献[15]平衡吸附的结果完全一致, 再一次显示出土样对苯酚吸附的平衡吸附量与吸附速度的相关性.

对于修饰土样的 t_e , 总体上表现为耕层土样略高于或等于黏化层土样, 这也与黏化层修饰土样各项吸附速度高于耕层相应土样相呼应.

2.2.3 苯酚吸附速度参数的温度效应

表 2 显示, 对于 CK 土样, 除黏化层 CK 土样随温度升高, V_t 、 $V_{0.5}$ 呈上升趋势, 与黏化层 CK 土样平衡吸附的增温正效应相对应外, 耕层 CK 土样在 2 种苯酚添加浓度下的 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_t , 以及黏化层 V_f 、 V_c 均呈下降趋势, 总体上呈现增温负效应趋势. 对于修饰土样, 除在高苯酚添加浓度($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 时, 随温度升高, 两层次修饰土样 V_f 下降外, 总体上两层次修饰土样的 V_t 、 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 均呈现随温度升高而增大的趋势, 即呈现增温正效应, 各参数具有较好的一致性.

2.2.4 苯酚吸附速度的浓度效应

表 2 显示, 随苯酚添加浓度增加, V_t 、 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 等吸附速度参数均相应增大. 修饰土样的 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_t 增加的倍数基本上均在 5 倍左右, 与苯酚添加浓度增加的倍数符合较好. 未修饰土样的吸附速度上升的趋势与土壤层次有关, 耕层 CK 土样在低温下随苯酚浓度增大, 吸附速度上升倍数仅为 1.5 ~ 2.7 之间, 而在高温下, 吸附速度上升的倍数增大, 表现出浓度效应的增温效果, 而黏化层 CK 土样, 两温度下吸附速度增加倍数基本相同. 该结果与

上述在一定苯酚添加浓度下, 耕层 CK 土样呈现对苯酚吸附的增温负效应有关. 而黏化层 CK 土样对苯酚的吸附呈现增温效应, 但增加幅度较小, 因而出现两温度下吸附速度增加倍数基本相同的现象.

3 讨论

3.1 速度参数之间的关联性

1.3.1 定义了不同的速度参数用来表征有机修饰土样对苯酚不同吸附阶段的速度特征, 但从上述速度参数的变化特征上看, 不同阶段的速度参数之间具有一定的关联性, 为进一步考察这种关联性, 对不同速度参数进行了相关分析, 结果见表 3.

表 3 结果显示, 虽然各速度参数表示的是不同阶段吸附动力学的变化特征, 具有各自的变化特点, 但在 0.010 的显著性水平上, V_t 、 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 相互之间具有良好的正相关, 证实它们之间变化趋势良好的一致性. 该结果清楚的表明, 供试土样对于苯酚的吸附是以快速吸附反应为主, 在相同的苯酚加入浓度下, 土样对苯酚吸附能力强, 吸附反应起始速率高, 快速吸附反应的速率就快, 到达快速吸附和慢速吸附转折点时的吸附速率就快. 由于总体的吸附速率取决于快速吸附反应的速率, 因此在相同的吸附时间里, 同时包含着快速吸附和慢速吸附的 V_t 与快速吸附阶段的 V_f 具有相同的变化特征. 同时, V_s 仅在 0.050 的显著性水平上与 V_t 、 V_f 、 V_c 具有微弱的正相关关系, 而与 $V_{0.5}$ 不具有相关关系的结果也从另一方面证实了上述结果可靠性, 二者相互印证.

t_e 除与 V_s 不相关外, 与 V_t 、 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 之间均

表 3 不同速度参数、模型拟合参数之间的相关关系 ¹⁾								
Table 3 Correlation between the various velocity parameters and exponential II model parameters								
	V_t	$V_{0.5}$	V_f	V_s	V_c	t_e	A	$-B$
V_t	1							
$V_{0.5}$	0.974**	1						
V_f	0.994**	0.973**	1					
V_s	0.428*	0.327	0.373*	1				
V_c	0.989**	0.992**	0.994**	0.351*	1			
t_e	-0.377*	-0.489**	-0.445*	0.316	-0.474**	1		
A	0.999**	0.974**	0.997**	0.411*	0.991**	-0.396*	1	
$-B$	-0.424*	-0.528**	-0.461**	0.176	-0.498**	0.895**	-0.434*	1

1) ** 表示在 0.01 显著性水平上相关, * 表示在 0.05 显著性水平上相关

呈现弱的反相关关系, 证实了前述快速吸附反应速率快, 则到达快速吸附和慢速吸附转折点的时间就短的结论.

3.2 指数 II 型动力学模型的参数意义

指数 II 型动力学模型的表达式见 1.3.2, 两边取对数线性化后, 模型变形为 $\ln S = \ln A + (B/t)$. 可

见,当 t 趋近于无穷大时, $1/t$ 趋近于 0,土壤对吸附质的吸附量趋近于平衡吸附量, S_{eq} , 此时 $\ln S = \ln S_{eq}$, 即 $S_{eq} = S$, 即拟合的参数 A 为在某一添加浓度下土壤对吸附质的平衡吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

上式变形, $\ln(S/S_{eq}) = B/t$, 可见 S/S_{eq} 为 t 时刻实际吸附量与平衡吸附量的比值, 当 $S/S_{eq} = 0.368$ 时, $\ln(S/S_{eq}) = -1$, 此时 $t = -B$, 由于时间必为正值, 故 B 恒小于 0, 可见, $-B$ 值的物理意义为在某一添加浓度下, 实际吸附量达到平衡吸附量的 36.8% 时所需要的时间. 由于 $-B$ 为达到某一特定吸附量的时间, 其可以看作与半寿期 $t_{1/2}$ 具有相同意义的物理量, 故在此定义 $-B$ 为对数比例吸附时间, 单位为 h, 其可以作为吸附速度的表征, 在平衡吸附量相同的情况下, 其值越大, 则达到平衡吸附量 36.8% 时所需要的时间越长, 吸附速度就越慢, 反之

吸附速度越快.

比较表 4 给出了指数 II 型模型的拟合参数和表 2 中供试土样吸附苯酚的速度参数, 结果表明, 在相同的温度、土壤层次以及相同的苯酚添加浓度下, 供试土样对苯酚吸附拟合的平衡吸附量参数 A 值在耕层土样中呈现的大小顺序为 100 GCB > 120 GCS > 50 GCB > GCK, 而黏化层土样为 100 NCB > 50 NCB > 120 NCS > NCK, 与图 1 和图 2 的实验事实符合极好.

比较不同层次土壤对苯酚吸附参数 A 值的影响, 可见在相同温度和苯酚添加浓度下, CK 土样对苯酚吸附的平衡吸附量参数 A 值均大于黏化层 CK 土样, 而黏化层各修饰土样对苯酚吸附的平衡吸附量拟合参数 A 值相反均大于耕层相应修饰土样, 与前述吸附速度 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_i 的实验结果完全一致.

表 4 指数 II 型模型拟合参数¹⁾
Table 4 Fitted parameters of phenol adsorption by exponential II kinetic model

温度	添加浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	处理	耕层			黏化层		
			r	A	$-B$	r	A	$-B$
20	20	CK	0.923 0 * *	80.58	0.475	0.932 8 * *	14.48	0.926
		50 CB	0.935 6 * *	125.64	0.379	0.952 4 * *	140.02	0.286
		100 CB	0.973 4 * *	139.75	0.203	0.919 5 * *	141.15	0.020
		120 CS	0.994 5 * *	132.17	0.098	0.820 1 * *	131.67	0.052
	100	CK	0.980 0 * *	136.69	0.195	0.990 9 * *	81.55	0.458
		50 CB	0.963 2 * *	676.27	0.229	0.965 3 * *	690.87	0.145
		100 CB	0.965 8 * *	737.25	0.208	0.984 3 * *	780.31	0.133
		120 CS	0.984 4 * *	677.02	0.174	0.984 8 * *	701.48	0.117
40	20	CK	0.994 0 * *	30.90	0.607	0.943 4 * *	15.15	0.552
		50 CB	0.987 5 * *	126.70	0.043	0.925 0 * *	138.16	0.022
		100 CB	0.994 3 * *	142.98	0.109	0.931 6 * *	157.55	0.045
		120 CS	0.990 1 * *	138.48	0.065	0.934 9 * *	136.47	0.049
	100	CK	0.922 9 * *	246.62	0.820	0.908 7 * *	88.37	0.534
		50 CB	0.843 0 * *	627.94	0.015	0.946 0 * *	723.43	0.042
		100 CB	0.954 3 * *	732.48	0.050	0.989 9 * *	782.94	0.069
		120 CS	0.935 1 * *	662.78	0.033	0.989 3 * *	711.52	0.048

1) 当自由度 $f = 8$, $p = 0.05$ 时, $r = 0.632$; $p = 0.01$ 时, $r = 0.765$

比较相同土层、相同苯酚添加浓度下, 参数 A 值变化的温度效应, 可见对于未修饰原土而言, 除耕层 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 外, 均呈现增温效应, 与表 2 中相同土层及苯酚添加浓度下 V_i 的温度效应的特点相同; 对于修饰土参数 A 值变化除耕层 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 下降外, 也总体上呈现增温效应, 其变化顺序与表 2 中相同土层及苯酚添加浓度下 V_f 的温度效应的特点类同, 该结果显示在温度效应上, CK 土样的 A 值与 V_i 、修饰土样的 A 值与 V_f 两者之间具有良好的一致性.

进一步考察浓度效应, 显示出苯酚添加浓度增

大, 平衡吸附量参数 A 值也相应增大. 比较增大的结果, 修饰土样平衡吸附量增大的倍数基本上在 5 倍左右, 与添加浓度的增大倍数相一致, 该结果证实了前述修饰土样对苯酚吸附的机制较为单一的结论.

比较指数 II 型模型拟合参数 $-B$ 与参数 A 值, 可见在相同土层、温度和苯酚添加浓度下, 参数 $-B$ 均与参数 A 值表现出基本相反的变化规律, 证实了前述在平衡吸附量相等或相近的前提下, $-B$ 值越大, 吸附速度越慢, 反之吸附速度越快的结论.

表 3 中同时列出了指数 II 型动力学模型的拟合

参数 A 、 $-B$ 与各项速度参数之间的相关关系,结果表明, A 值与吸附速度 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_l 具有良好的相关性,而 $-B$ 与 t_c 具有良好的相关性,大小顺序一致性也非常好,该结果进一步证实了上述关于模型拟和参数分析的合理性,表明了指数 II 型模型对于有机修饰土吸附苯酚的动力学特征描述的适宜性. 由于转折时间 t_c 是快速反应与慢速吸附的转折点,故此其也具有描述吸附速度快慢的特征,因此 $-B$ 和 t_c 均可以作为描述有机修饰土对苯酚吸附速度快慢的特征值.

3.3 有机修饰土吸附苯酚速度机制的初步探讨

有机修饰土对苯酚的吸附为有机相疏水吸附-化学吸附相结合的机制,CK 土样对苯酚的吸附以化学吸附作用为主,而 CTMAB 修饰土样对于苯酚吸附能力的显著增强则主要来源于 CTMAB 通过正电荷基团吸附在土壤表面负电荷点位上,CTMAB 的疏水长碳链在土壤表面上相互之间以疏水键形式结合成有机相,通过有机相的疏水吸附作用将有机污染物苯酚吸附在有机修饰土表面上,从而增强了对苯酚的吸附能力^[1,2,28,29]. 已有的研究表明^[15,29],有机修饰剂 CTMAB 对于垆土土样表面的修饰是非均匀的修饰形式,修饰土表面同时存在着被表面修饰剂 CTMAB 覆盖的有机相区域和未被表面修饰剂覆盖的原土表面,因此有机修饰土样对苯酚的吸附就同时存在着以下吸附作用:①CTMAB 有机相中的疏水吸附(物理吸附)作用,②在土壤孔隙和内表面的吸附,③CTMAB 未覆盖区域原土表面的化学吸附作用^[15]. 由于物理吸附作用需要能量小,易于发生,因此具有较快的吸附反应速度,而化学吸附作用则由于需能大,发生较难,因此吸附反应的速度较慢,故此苯酚在有机修饰土表面的吸附呈现快速反应和慢速反应两阶段的形式. 同时由于有机修饰土对于苯酚吸附以有机相疏水吸附作用为主,因此总的吸附以快速吸附反应为主,苯酚在各修饰土样中的快速吸附反应速率远远大于未修饰土样快速吸附反应速率的结果也有力地支持这一结论. 故此由快速反应决定的各速度参数 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_l 之间的变化规律具有很好的一致性.

有机修饰土的修饰比例越大则表面有机相形成的量越大,对苯酚类有机污染物吸附的强度和能力就越大,故此 V_l 在两层次土样中均有 $100\text{ CB} > 50\text{ CB}$ 的结果. 在 100% CTMAB 修饰的基础上,以 20% SDS 混合修饰,虽然 SDS 在修饰土表面的修饰可以

增加土壤的有机碳含量,具有增加对苯酚吸附的能力,但由于 SDS 本身荷负电荷,同时由于垆土恒电荷表面的特征,因此在电荷斥力的作用下,SDS 在未被 CTMAB 覆盖的原土表面上的吸附较难,而易于通过 SDS 的疏水碳链以疏水键形式结合在 100 CB 土样表面的有机相上,这样由于 SDS 荷负电端伸展在土壤溶液中,减少了苯酚分子与土壤表面有机相的疏水作用空间,从而减弱了 120 CS 土样对苯酚的吸附速度.

黏化层土样与耕层土样相比较,由于具有较高的黏粒含量,故而具有较大的 CEC(见表 1),因此在相同修饰比例下所用的修饰剂量较多,表面有机相和疏水性较强,故对苯酚的吸附能力要高于耕层修饰土样,这就是黏化层修饰土样对苯酚吸附速率高于耕层修饰土样的原因. 但 120 CS 土样由于 SDS 的游离负电端减少苯酚分子与土壤表面有机相的疏水作用空间的缘故,与 120 CS 耕层土样比较, 120 CS 黏化层有机相的增加对苯酚吸附速度的增强作用可以被同样增加的 SDS 的游离负电端作用所减弱或抵消,这也就是表 2 中 20°C 时两层次 120 CS 土样对苯酚吸附速率差异不大的原因. 耕层 CK 土样对苯酚吸附速度较高则主要是由于耕层中有机质含量相对较高,对苯酚的吸附能力相对较强的缘故.

污染物的吸附反应是一个动态反应过程,是吸附过程和解吸过程的统一. 净吸附过程的发生表明吸附过程的反应速率高于解吸过程的反应速率,反之则相反. 当吸附速率等于解吸速率时,吸附平衡就达到了. 文献[15]表明,苯酚在 CTMAB 修饰土样上的吸附焓变在耕层修饰土样中呈现较大的负值,而在黏化层修饰土样中呈现较小的正值,证实苯酚在修饰土样中的吸附过程以放热过程为主,即吸附反应发生需要的能量低于解吸反应发生的能量,因此,随温度的升高,吸附反应速度的加快显然高于解吸反应速度的增加,这也就解释了随温度上升,苯酚在修饰土样中净吸附反应速度上升的合理性. 而两层次 CK 土样总体上随温度上升,净吸附反应速度下降显然也是由两层次 CK 土样吸附苯酚焓变均呈现较大的正值所决定的,二者相互支持,相互印证.

吸附起始浓度增加,吸附反应的驱动力也相应增大,其吸附的速率也随之增大. 前述的有机修饰土对苯酚的吸附速率增大倍数与浓度增加倍数符合良好,表现出良好的浓度效应,进一步证实前述的修饰土样对于苯酚的吸附是以有机相对苯酚的疏水吸附为主的机制.

4 结论

对壤土两层次土样的有机修饰能够显著增强对苯酚的吸附速度,吸附分为快速反应和慢速反应 2 个阶段,总吸附反应以快速吸附反应为主,与快速反应有关的速度参数 $V_{0.5}$ 、 V_f 、 V_c 、 V_t 之间具有良好的相关性,而慢速吸附反应则影响不大。CTMAB 修饰比例的增加、温度的升高、苯酚添加浓度的提高均可以加快修饰土样对苯酚的吸附反应速度。指数 II 型动力学模型是描述修饰土样吸附苯酚的最佳模型,模型参数 $-B$ 可以作为描述吸附反应速度的特征参数。修饰土样对苯酚的吸附机制以有机相对苯酚的疏水吸附为主。

参考文献:

- [1] Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification [J]. *Nature*, 1988, **333**: 345-347.
- [2] 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.
- [3] Sharmasarkar S, Jaynes W F, Vance G F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TPA, Adam, HDTMA [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, **119**:257-273.
- [4] Upson R T, Burns S E. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclay [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **297**(1): 70-76.
- [5] Groisman L, Rav-Acha C, Gerstl Z, *et al.* Sorption and detoxification of toxic compounds by a bifunctional organoclay [J]. *J Environ Qual*, 2004, **33**(5):1930-1936.
- [6] Gao B, Wang X R, Zhao J C, *et al.* Sorption and cosorption of organic contaminant on surfactant modified soils [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**(8):1095-1102.
- [7] Chen H, Zhou W J, Zhu K, *et al.* Sorption of ionizable organic compounds on HDTMA-modified loess soil [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **326**:217-223.
- [8] Liao C J, Chen C P, Wang M K, *et al.* Sorption of chlorophenoxy propionic acids by organoclay complexes [J]. *Environ Toxicol*, 2006, **21**(1):71-79.
- [9] Richards S, Bouazza A. Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite [J]. *Appl Clay Sci*, 2007, **37**(1-2):133-142.
- [10] Hernandez-Soriano M C, Pena A, Mingorance M D. Retention of organophosphorous insecticides on a calcareous soil modified by organic amendments and a surfactant [J]. *Sci Total Environ*, 2007, **378**(1-2):109-113.
- [11] Shen Y H. Phenol sorption by organoclay having different charge characteristics [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2004, **232**:143-149.
- [12] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Sorption of heavy metals and organic pollutants on modified soil [J]. *Pedosphere*, 2007, **17**(2): 235-245.
- [13] 陈宝梁,沈学优,朱利中,等. 溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附苯的增强效应及机理[J]. *环境科学*, 2003, **24**(2): 92-96.
- [14] 沈学优,孙晓慧,陈宝梁,等. CPC 在膨润土处理 *p*-硝基苯酚废水中的增强效应[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 552-555.
- [15] 孟昭福,张一平,李荣华. 有机修饰壤土对苯酚的吸附及其热力学特征[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(10): 1365-1372.
- [16] 朱利中,陈宝梁,李铭霞,等. 双阳离子有机膨润土吸附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.
- [17] 朱利中,冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(6): 774-778.
- [18] 朱利中,王晴,陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能[J]. *环境科学*, 2000, **21**(4): 42-46.
- [19] 孙洪良,朱利中. 表面活性剂改性的螯合剂有机膨润土对水中有机污染物和重金属的协同吸附研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007, **28**(8): 1475-1479.
- [20] 李济吾,朱利中,蔡伟建. 微波作用下表面活性剂在膨润土上的吸附行为特征[J]. *环境科学*, 2007, **28**(11): 2642-2645.
- [21] 朱润良,朱利中,朱建喜. Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中菲和磷酸根[J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 91-94.
- [22] Rav-Acha C, Groisman L, Mingelgrin U, *et al.* A mechanistic study of methyl parathion hydrolysis by a bifunctional organoclay [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(1):106-111.
- [23] Xiong Z G, Xu Y M, Zhu L Z, *et al.* Photosensitized oxidation of substituted phenols on aluminum phthalocyanine-intercalated organoclay [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2):651-657.
- [24] Akçay M. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **296**(1): 16-21.
- [25] 朱琨,展惠英,王恩鹏,等. 苯和菲在天然和改性黄土中的吸附特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(4): 958-963.
- [26] 舒月红,贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理-吸附动力学与热力学[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(11): 1530-1536.
- [27] 舒月红,黄小仁,贾晓珊. 共存污染物对 1, 2, 4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上吸附的影响[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(4): 613-619.
- [28] Xu S H, Boyd S A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, **58**: 1382-1391.
- [29] 孟昭福,张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应[J]. *土壤学报*, 2005, **42**(2):238-246.