

2013 年 8 月
August 2013岩 矿 测 试
ROCK AND MINERAL ANALYSISVol. 32 , No. 4
613 ~ 620

文章编号: 0254-5357(2013)04-0613-08

巯基改性蒙脱石对 Cd(Ⅱ) 的吸附机理研究

朱霞萍¹, 刘慧¹, 谭俊¹, 刘文华², 冯超²

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川省矿产资源化学高校重点实验室, 四川成都 610059;

2. 广东省物料实验检测中心, 广东广州 510080)

摘要: 蒙脱石对镉有良好的吸附性, 但吸附力较弱, 巍基改性蒙脱石可增强对镉的吸附, 而关于蒙脱石的巍基改性及改性后对镉的吸附机理研究少见报道。本文以(3-巍丙基)三甲氧基硅烷作为改性剂, 采用简单的溶液法对蒙脱石原土(简称 MMT)进行巍基改性, 并探讨了改性蒙脱石(简称 MMT-SH)对镉的吸附机理。红外和 X 射线衍射表征显示 MMT 被成功接上巍基。吸附条件实验表明, MMT-SH 对 Cd(Ⅱ)的吸附效果显著优于原土, 对 Cd(Ⅱ)的饱和吸附容量是原土的 39 倍; 吸附容量受 pH 值影响大, 受离子强度的影响较大; MMT-SH 对 Cd(Ⅱ)的吸附作用除了静电吸附、离子交换吸附、羟基配位吸附, 还主要存在巍基配位吸附。热力学及动力学实验表明, MMT-SH 吸附 Cd(Ⅱ)的反应符合 Langmuir 等温模型和 Lagergren 二级动力学方程, 是易于发生的化学反应; 吸附过程的热力学参数(ΔH 、 ΔG 、 ΔS)表明此吸附是一个自发的吸热过程。

关键词: 蒙脱石; 巍基改性; 镉; 吸附机理**中图分类号:** TU52; O614.242 **文献标识码:** A

离子态镉能被植物吸收, 且可通过食物链进入人体, 当其超过一定限量时, 会对生态环境和人体造成危害。重金属镉被国际癌症研究机构列为第一致癌物。镉在常见土壤中的背景值一般小于 0.2 $\mu\text{g/g}$ 梁彦秋等^[1]采用 Tessier 连续提取法对土壤中的镉形态分析发现土壤中镉活性较大, 在土壤中迁移转化性强。

蒙脱石又名微晶高岭石, 是 2:1 型层状黏土矿物, 单位晶胞由两片顶角朝里的 Si—O 四面体, 中央夹一片 Al—O 或 Mg—O 八面体形成一结构层^[2]。我国蒙脱石资源丰富, 已探明的储量现居世界第一位, 但是开发利用的程度很低, 现有很多研究是对其进行一定的改性处理, 以提高对重金属离子的去除效果^[3-5]。研究表明, 蒙脱石是土壤滞留镉的主要因素, 同时蒙脱石又可以应用于镉污染的去除^[6]。为了更好地利用蒙脱石, 一些学者致力于蒙脱石去除镉的机理研究^[7-9], 认为 pH 值、蒙脱石用量、离子强度是影响吸附去除镉的主要因素; 蒙脱石对镉的吸附是一个自发的吸热过程, 符合 Freundlich 等温

方程和 Lagergren 二级吸附速度方程; 蒙脱石对镉的吸附是离子交换、表面络合、静电吸附的综合结果。而一些氨基、磺酸基改性后蒙脱石对镉的吸附过程一般也符合 Langmuir 等温模型和 Lagergren 二级动力学方程, 如 Huang 等^[10]用 N-2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖对膨润土进行改性, 改性后的膨润土对镉的最大饱和吸附量为 22.23 mg/g, 对镉的吸附作用主要是离子交换; 周建兵等^[11]以十二烷基磺酸钠改性蒙脱石, 改性蒙脱石对镉的吸附机制为配位吸附和离子交换。

巍基有很强的络合能力, 能很好地固定重金属离子, 且不易被洗脱。目前对蒙脱石进行巍基改性的研究很少, 且改性方法非常复杂繁琐^[12-15], 不利于实际应用, 巍基改性的蒙脱石对镉的吸附机理研究更是少见报道。本文采用简单的溶液法以(3-巍丙基)三甲氧基硅烷对蒙脱石原土(简称 MMT)进行巍基改性, 研究了巍基改性蒙脱石(简称 MMT-SH)吸附镉的条件、热力学及动力学特征, 探讨了巍基改性蒙脱石对镉的吸附机理, 为蒙脱石应用于土

收稿日期: 2012-11-30; 接受日期: 2013-02-01

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项项目(201111016-2); 广东省财政厅地质专项(2011208);
横向委托项目(HP0030)

作者简介: 朱霞萍 教授 研究方向为环境分析、岩矿分析、功能材料研究与应用。E-mail: zhuxiap@cdut.edu.cn。

壤镉污染治理、含镉废水处理提供一定的理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

1.1.1 仪器及装置

AA700W 原子吸收分光光度计(北京三雄科技公司);DX-2007 X射线衍射仪(辽宁丹东方圆仪器有限公司);TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司)。

80-2 电动离心机(江苏省金坛市医疗仪器厂);SHZ-82 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市金城国胜实验仪器厂);DJ1C-100 增力电动搅拌机(江苏省金坛市奔腾电子有限公司);METILER-AE50型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.1.2 样品与主要试剂

MMT: 组成为蒙脱石 86.98%, SiO₂ 56.54%, Al₂O₃ 16.48%, FeO 5.079%, MgO 3.788%, CaO 2.952%。(3-巯丙基)三甲氧基硅烷(纯度95% 阿拉丁试剂有限公司),氯化镉(分析纯,亭新化工试剂厂)。

盐酸、氢氧化钠、硝酸钾(均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产)。

分析所用玻璃器皿在使用前均用10%硝酸浸泡处理,实验用水为一次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 蒙脱石的巯基改性

将MMT和20%盐酸按质量(g)-体积(mL)比1:10混合,80℃搅拌反应4 h,过滤、烘干、研碎制得氢型蒙脱石。取适量氢型蒙脱石和(3-巯丙基)三甲氧基硅烷按质量比1:1混合,常温下反应6 h,过滤、漂洗、烘干、研磨制得MMT-SH。

1.2.2 镉的吸附实验

吸附条件实验:称取一定量蒙脱石样品加入到50 mL锥形瓶中,用1 mol/L KNO₃调节体系离子强度,加入Cd(II)至溶液浓度为10 mg/L(以镉计),用NaOH或盐酸调节pH值,于30℃恒温振荡一定时间,转移至离心管中2500 r/min离心25 min,取上层清液用火焰原子吸收光谱仪测定Cd(II)浓度。

饱和吸附实验:在优化吸附条件下,分别于20、30、40、50℃加入不同量的Cd(II),吸附后放置16 h,其余同吸附条件实验。

吸附动力学实验:在优化吸附条件下,加

入Cd(II)溶液使镉浓度分别为10、50、100 mg/L,用NaOH或盐酸调节体系pH值为6,分别于30℃恒温振荡2、5、10、15、20、30、40、50、60、80、100、120 min,其余同吸附条件实验。

2 结果与讨论

2.1 MMT与MMT-SH的表征

2.1.1 傅里叶红外光谱表征

图1为MMT与MMT-SH傅里叶红外图谱,3600 cm⁻¹为O—H伸缩振动,3400 cm⁻¹与1641 cm⁻¹分别为水分子的伸缩振动和弯曲振动,1050 cm⁻¹与460 cm⁻¹分别为Si—O—Si的伸缩振动和弯曲振动,909 cm⁻¹为Al—Al—OH弯曲振动,837 cm⁻¹为Al—Mg—OH弯曲振动,510 cm⁻¹为Si—O—Al弯曲振动。比较MMT-SH与MMT的红外图谱:除在以上位置出现吸收峰外,在2300~3000 cm⁻¹之间增加了两个明显的吸收峰,2930 cm⁻¹为甲基C—H伸缩振动,2554 cm⁻¹为S—H伸缩振动,表明蒙脱石成功地被巯基改性。从图1(c)中可以明显看出MMT-SH吸附Cd(II)后2554 cm⁻¹的巯基峰消失,可能是—SH基团与Cd(II)在蒙脱石内部发生了配位反应。

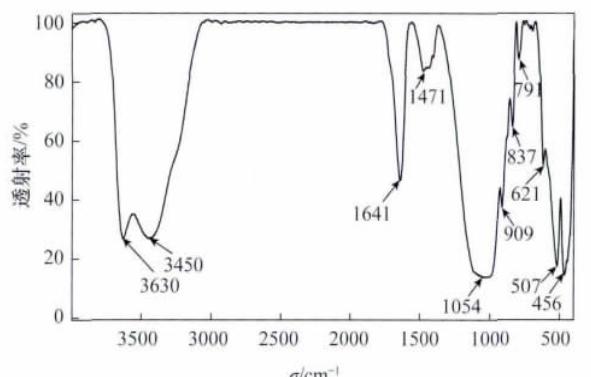
2.1.2 X射线衍射表征

由X射线衍射表征(图2)可知,MMT主要含有钙基蒙脱石、方石英、方解石三种矿物,巯基改性蒙脱石的结构并没有发生太大变化,表明巯基没有破坏蒙脱石的结构,可能是通过进入蒙脱石层间或包裹在蒙脱石外面而对蒙脱石改性的。巯基改性后方解石峰消失了,这可能是由于盐酸酸化导致方解石溶解。巯基改性后方石英的峰也几乎消失,图3是方石英被(3-巯丙基)三甲氧基硅烷浸泡2个月后的衍射图,被(3-巯丙基)三甲氧基硅烷处理后的方石英晶体结构发生了巨大的变化,方石英峰的消失可能是(3-巯丙基)三甲氧基硅烷溶解导致。

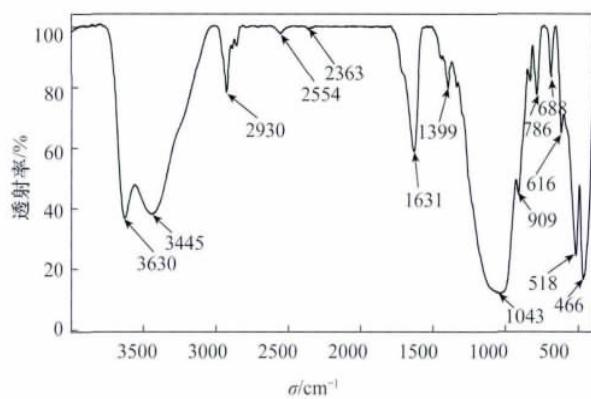
2.2 MMT-SH对镉的吸附实验

2.2.1 pH对吸附镉的影响

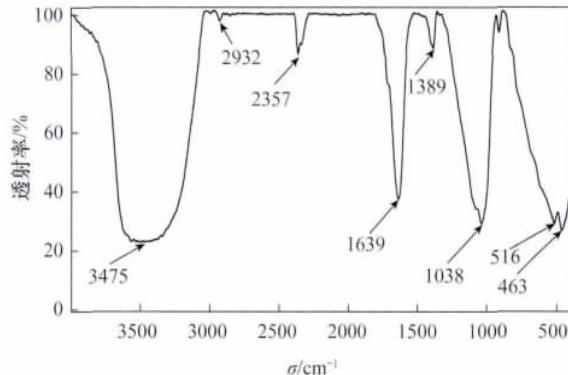
按照1.2.2节所述实验方法,调节吸附体系的pH分别为3、4、5、6、7,进行吸附酸度实验,吸附量q与pH的关系如图4所示。随着pH值增加,MMT-SH对Cd(II)的吸附量增加,这可能是低pH值条件下,大量的H⁺与Cd(II)产生竞争吸附,或是—SH基团的S质子化从而降低—SH基团螯合Cd(II)的能力^[16]。由于碱性环境下,Cd(II)与溶液中的OH⁻形成难溶氢氧化物沉淀^[17]。因此,确定吸附实验的最佳pH范围为6~7。



(a) MMT 的红外谱图



(b) MMT-SH 的红外谱图



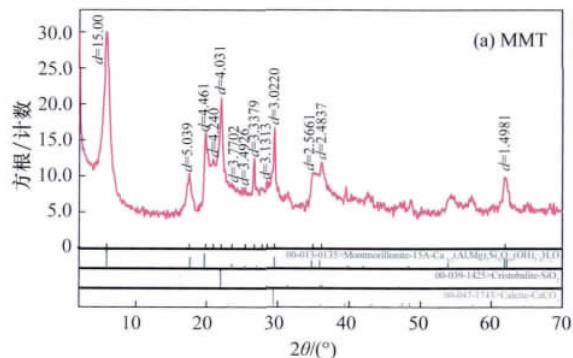
(c) 吸附 Cd(II) 后的 MMT-SH 的红外谱图

图 1 MMT(a)、MMT-SH(b)、吸附 Cd(II) 后的 MMT-SH(c) 红外谱图

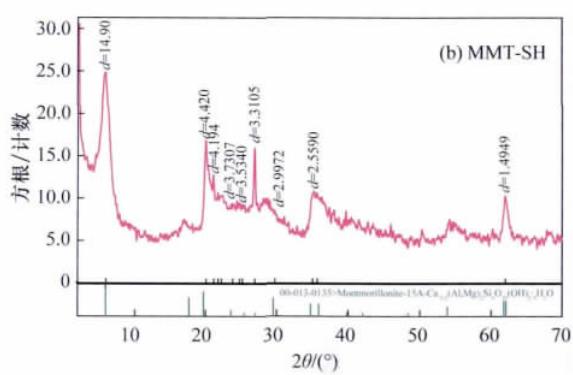
Fig. 1 FT-IR spectra of MMT (a), MMT-SH (b) and MMT-SH after Cd²⁺ adsorption (c)

2.2.2 固液比对吸附镉的影响

按照 1.2.2 节所述实验方法, 分别取 0.5、0.25、0.17、0.125、0.1、0.07、0.05 g 蒙脱石, 使蒙脱石与吸附溶液的固液比(g/mL) 分别为 1:50、1:100、1:150、1:200、1:250、1:350、1:500, 吸附率与固液比的关系如图 5 所示。MMT-SH



(a) MMT



(b) MMT-SH

图 2 MMT(a) 和 MMT-SH(b) 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of MMT (a) and MMT-SH (b)

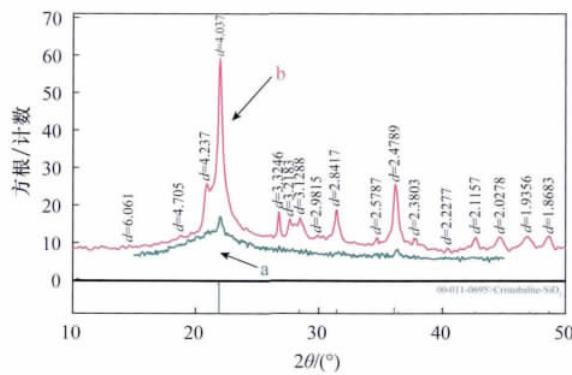


图 3 方石英 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of cristobalite (a and b is the after and before reaction, respectively)

(a)一方石英与(3-巯丙基)三甲氧基硅烷反应后的图谱;

(b)一方石英反应前的图谱。

对 Cd(II) 的吸附率随用土量增加先增加然后下降, 在固液比 1:200 即 0.125 g 用土量时达到最大。土量太少导致吸附点位少; 疏基化土呈酸性, 土量太大, 中和到吸附酸度(pH=6)的 NaOH 消耗量较大, 大量 Na⁺与 Cd(II) 产生竞争吸附, 大量巯基与 Na⁺结合, 降低了对 Cd(II) 的吸附, 因此改性蒙脱石对镉的吸附固液比有最佳值, 为 1:200。

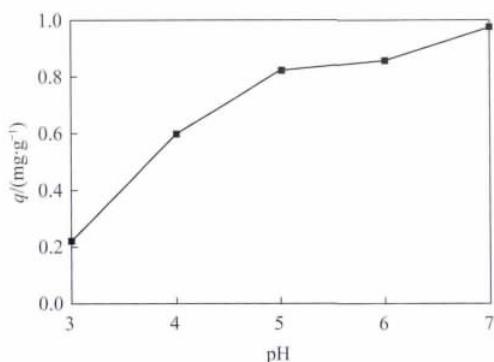


图4 pH值对镉吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH value on cadmium adsorption

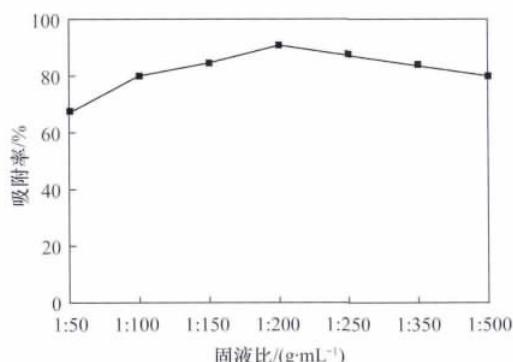


图5 固液比对镉吸附的影响

Fig. 5 Effect of solid-liquid ratio on cadmium adsorption

2.2.3 离子强度对吸附镉的影响

按照1.2.2节所述实验方法,调节吸附体系的离子强度,使体系硝酸钾浓度分别为0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 mol/L进行离子强度影响试验,吸附量 q 与离子强度的关系如图6所示。MMT-SH对Cd(II)的吸附量随着体系 KNO_3 浓度的增加而降低,钾离子在蒙脱石表面发生了静电吸附或是离子交换吸附降低了蒙脱石上的吸附位点,从而导致对Cd(II)的吸附降低;当 KNO_3 的浓度为0.04 mol/L时,MMT-SH对Cd(II)的吸附量均开始趋于平衡,Cd(II)开始进入专性吸附阶段[巯基与Cd(II)的配位反应]这个过程以螯合作用为主,静电吸附与离子交换吸附为辅,MMT-SH吸附Cd(II)主要是以-S-Cd的形式吸附Cd²⁺, K^+ 在这个阶段中对Cd(II)吸附产生的影响较小。

通过MMT-SH吸附镉的pH、固液比、离子强度试验发现MMT-SH对Cd(II)吸附效果受pH影响大,受离子强度的影响较大,是由于 H^+ 、 K^+ 与Cd(II)产生竞争吸附所致。MMT-SH吸附Cd(II)有三种作

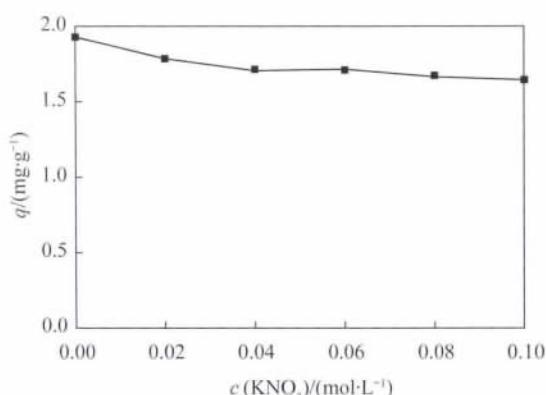
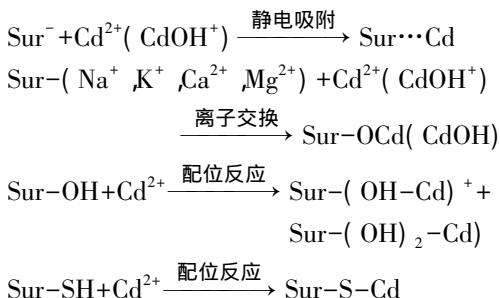


图6 离子强度对镉吸附的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on cadmium adsorption

用力,一是由于硅氧四面体和铝氧八面体中低价离子置换高价离子使蒙脱石本身带负电,对带正电的Cd(II)的电性吸附这种作用力很弱,很容易解吸;二是蒙脱石表面和层间区域的-OH、 OH_2^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等基团与Cd(II)、 CdOH^+ 发生离子交换,离子交换也是一种化学作用,但作用力不及配位反应作用力;三是配位作用,包含羟基与Cd(II)的配位反应和巯基与Cd(II)的配位反应,其中巯基与Cd(II)的配位反应用力最强。

MMT-SH吸附Cd(II)的反应可以概括为:



2.3 饱和吸附容量

当pH值为6,蒙脱石与吸附溶液的固液比为1:200,体系 KNO_3 浓度为0.1 mol/L,在20℃、30℃、40℃、50℃时对MMT-SH进行Cd(II)的饱和吸附容量实验,吸附量随温度和镉浓度的变化曲线如图7所示。不同温度下吸附量均随Cd(II)浓度的增加而增加,最后达到饱和,20℃、30℃、40℃、50℃条件下饱和吸附量分别为35.82、42.65、45.06、48.74 mg/g,饱和吸附量随着温度的升高而增加。在相同吸附条件下,30℃时MMT对镉的饱和吸附量仅为1.078 mg/g,而MMT-SH对镉的饱和吸附容量比MMT提高了近39倍。

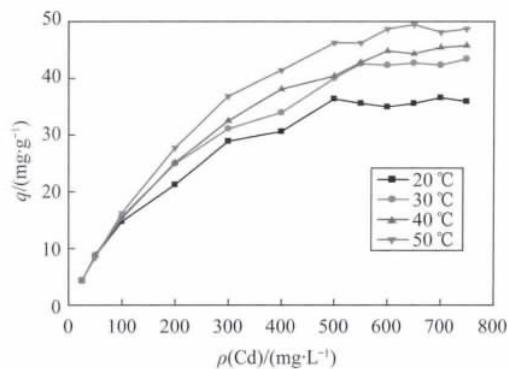


图 7 不同温度下 MMT-SH 对镉的饱和吸附容量

Fig. 7 The saturated adsorption capacity of cadmium on MMT-SH at different temperature

将 20°C、30°C、40°C、50°C 时 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附分别用 Langmuir 方程、Freundlich 方程、Tempkin 方程^[18]、D-R 方程^[19]进行拟合, 结果列于表 1。各温度下的吸附均符合 Langmuir 方程、Freundlich 方程、D-R 方程、Tempkin 方程。Langmuir 方程拟合效果最佳, 相关系数分别为 0.9931、0.9911、0.9938、0.9975, 由 Langmuir 方程计算出来的饱和吸附量分别为 38.76、46.51、49.50、52.91 mg/g, 与实验结果基本吻合。Langmuir 方程计算得到的吸附常数 R_L 均介于 0~1 之间, 说明 MMT-SH 易于吸附镉^[10]。Freundlich 方程得到 20、30、40、50°C 的 $1/n$ 值分别为

0.3192、0.3504、0.3633、0.4616, 均小于 0.5, 再次证明 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附易于发生。由 Temkin 方程计算的 20°C、30°C、40°C、50°C 吸附热分别为 42.71、36.63、34.74、32.51 kJ/mol, 随温度升高下降, 升温有利于吸附的进行。由 D-R 方程得到吸附自由能 E 分别为 11.08、11.12、11.17、11.34 kJ/mol, 介于 8~16 kJ/mol 之间, 可推断 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附过程是化学过程。

2.4 吸附热力学

吸附过程中, 热力学参数^[20]可通过下列各式计算:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT\ln K_d \quad (2)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4)$$

式中: K_d 为平衡吸附分配系数; ΔG 为吸附过程的自由能变化值 (kJ/mol); ΔH 为吸附过程的焓变化值 (kJ/mol); ΔS 为吸附熵变化值 (kJ/mol · K); q_e 是平衡吸附量 (mg/g); c_e 是在绝对温度 T 吸附量为 q_e 时的平衡溶液浓度 (mg/L); R 是气体常数; T 为绝对温度 (K)。

表 1 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附等温方程拟合结果

Table 1 Adsorption isotherm equations for cadmium adsorption on MMT-SH

等温模型	温度 / °C	K_L	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	A_T	$E(b_T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
Langmuir 方程	20	0.025	38.76	-	-	-	0.9931
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$	30	0.022	46.51	-	-	-	0.9910
	40	0.020	49.50	-	-	-	0.9938
	50	0.025	52.91	-	-	-	0.9975
Freundlich 方程	20	5.234	-	0.3192	-	-	0.9816
$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e$	30	5.237	-	0.3504	-	-	0.9882
	40	5.134	-	0.3633	-	-	0.9916
	50	3.587	-	0.4616	-	-	0.9753
Tempkin 方程	20	-	-	-	0.5625	42.71	0.9752
$q_e = B_T(\ln A_T + \ln C_e)$	30	-	-	-	0.5124	36.63	0.9797
	40	-	-	-	0.4333	34.74	0.9822
	50	-	-	-	0.4504	32.51	0.9835
D-R 方程	20	-	76.86	-	-	11.08	0.9790
$\ln q_e = \ln Q_m - \gamma \varepsilon^2$	30	-	96.62	-	-	11.12	0.9885
	40	-	107.5	-	-	11.17	0.9796
	50	-	125.3	-	-	11.34	0.9889

注: C_e 为平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数; Q_m 为饱和吸附量, mg/g; C_0 为初始浓度, mg/L; n 为 Freundlich 常数; B_T 为 Temkin 自由能活度系数; A_T 为 Tempkin 吸附 potential, L/mg; b_T 为 Temkin 吸附热, kJ/mol; γ 为 D-R 吸附自由能活度系数, $\mu\text{mol}^2/\text{kJ}^2$; ε 为 Polanyi 系数; E 为吸附自由能, kJ/mol。

通过 $\ln q_e/c_e$ 对 c_e 作图^[21], 延伸 $c_e = 0$ 得到 $\ln q_e/c_e$, 即 $\ln K_d$ 值, 以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图, 再根据式(3), 计算吸附焓变 ΔH , 最后根据式(2)和式(4)计算自由能变化 ΔG 和熵变 ΔS , 列于表2。在 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附过程中, 吸附焓 $\Delta H > 0$, 说明吸附过程是吸热过程; $\Delta G < 0$, 说明吸附是自发的。随温度升高, ΔG 的绝对值增大, 推动力变大, 说明升温对吸附的进行有利; $\Delta S > 0$, 说明镉吸附在 MMT-SH 上之后其混乱度增大。因此, MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附过程是自发的吸热过程。范德华力引起的吸附热范围为 4~10 kJ/mol, 疏水键力约为 4 kJ/mol, 氢键力为 2~40 kJ/mol, 配位基交换作用力约为 40 kJ/mol^[22], 因此 MMT-SH 吸附镉主要是通过配位基交换作用。

2.5 吸附动力学

按 1.2.2 节所述实验方法进行吸附动力学实验, 得到不同 Cd(II) 浓度下吸附量与时间的关系如图 8。当 Cd(II) 的浓度为 10、50、100 mg/L 时, MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附量分别在 2、15、50 min 时开始趋于平衡, 其试验平衡吸附量分别为 1.7605、8.1917、14.2982 mg/g。MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附量达到平衡的时间均随着 Cd(II) 浓度的增加而增加, 平衡吸附量也随 Cd(II) 浓度的增加而增加。

将 Cd(II) 浓度为 10、50、100 mg/L 时 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附分别用不同的动力学方程^[18]

表 2 MMT-SH 吸附 Cd(II) 的热力学变化

Table 2 Adsorption thermodynamics data of Cd on MMT-SH

T/K	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K})$
293	40.19	-13.71	184.2
303	40.19	-15.07	184.2
313	40.19	-16.58	184.2
323	40.19	-17.29	184.2

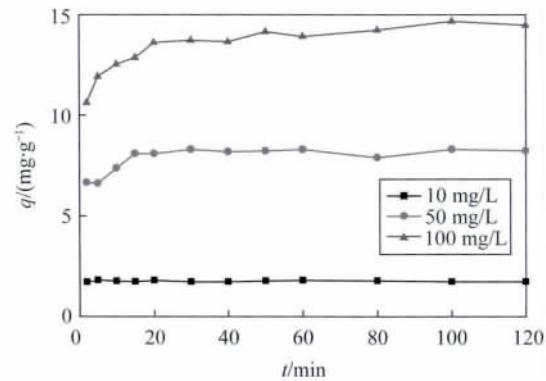


图 8 不同 Cd(II) 浓度时 MMT-SH 对镉的吸附量与时间的关系
Fig. 8 Effect of initial concentration and shaking time on adsorption of Cd on MMT-SH

进行拟合, 拟合结果列于表 3, Lagergren 二级方程拟合效果最好, Cd(II) 浓度为 10、50、100 mg/L 拟合的相关系数分别为 0.9997、0.9993、0.9995; 由

表 3 MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附动力学拟合结果

Table 3 Kinetics results for cadmium adsorption on MMT-SH at initial concentration

吸附方程	Cd(II) 浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	a	b	k	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	相关系数
Lagergren 一级方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	10	-	-	-4×10^{-5}	1.813	0.0067
	50	-	-	0.0011	9.182	0.367
	100	-	-	0.0016	16.26	0.6687
Lagergren 二级方程 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	10	-	-	2.9404	1.750	0.9997
	50	-	-	0.1915	8.278	0.9993
	100	-	-	0.03764	14.68	0.9995
Elovich 方程 $q_t = \frac{1}{\tau} \ln(\alpha\tau) + \frac{1}{\tau} \ln t$	10	1.7587	0.0006	-	-	0.0005
	50	6.4572	0.4314	-	-	0.7483
	100	10.355	0.9243	-	-	0.9571
抛物线扩散方程 $q_t = a + b \ln \sqrt{t}$	10	1.763	-0.0004	-	-	0.0016
	50	6.9681	0.1503	-	-	0.5444
	100	11.298	0.3473	-	-	0.8101
Freundlich 修正式 $\ln q_t = a + b \ln t$	10	0.5643	0.0004	-	-	0.0007
	50	1.8704	0.0579	-	-	0.7469
	100	0.0726	0.0726	-	-	0.9446

注: q_e 为平衡吸附量 mg/g ; q_t 为 t 时刻的吸附量 mg/g ; k_1 为一级吸附速率常数 min^{-1} ; t 为时间 min ; k_2 为二级吸附速率反应常数 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; a 为化学吸附速率常数 α 与表面覆盖率有关的常数; 抛物线扩散方程中 b 用来解释离子的表观速度; Freundlich 修正式中 b 为速率常数。

Lagergren 二级方程计算得出的平衡吸附量分别为 1.7504、8.2781、14.6843 mg/g, 与实验结果基本一致, 吸附速率常数 k_2 分别为 2.9404、0.1915、0.03764 g/(mg·min)。MMT-SH 对 Cd(II) 的吸附符合二级动力学反应, 进一步说明吸附过程为化学吸附^[23]。

3 结语

本文采用简单的溶液法成功地对蒙脱石进行了巯基改性, 改性蒙脱石对镉的吸附容量比原土提高了近 39 倍。巯基改性蒙脱石对镉的吸附作用除了原土所具有的静电吸附、离子交换吸附和羟基配位吸附外, 主要存在巯基配位吸附, 热力学和动力学研究结果表明巯基改性土对镉的吸附行为是单分子层的、自发的、吸热的化学过程。研究结果对更深层次的蒙脱石产品开发和更广范围的镉污染去除有一定的指导意义。但改性剂(3-巯丙基)三甲氧硅烷价格昂贵, 在实际运用中会提高成本, 寻找更廉价易得的改性剂对蒙脱石进行巯基改性是下一阶段的主要研究方向。

4 参考文献

- [1] 梁彦秋, 刘婷婷, 铁梅, 邓斌, 孙鹏, 藏树良. 镉污染土壤中镉的形态分析及植物修复技术研究 [J]. 环境科学与技术, 2007, 2(3): 57-58.
- [2] 鞠建英, 申东炫. 膨润土在工程中的开发与应用 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003: 1-2.
- [3] Balomenou G, Stathi P, Enotiadis A, Gournis D, Deligian-nakis Y. Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes intercalated in montmorillonite clay: H-binding and metal uptake [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325: 74-83.
- [4] 原金海, 邓利均. 改性膨润土的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附性能研究 [J]. 功能材料, 2011, 42(6): 980-984.
- [5] 李增新, 王彤, 黄海兰, 张道来, 孟韵. 壳聚糖改性膨润土修复土壤镉污染的研究 [J]. 土壤通报, 2009, 40(1): 176-178.
- [6] 朱霞萍. 酸雨条件下珠江三角洲土壤中镉砷的迁移规律研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- [7] 李虎杰, 刘爱平, 易发成, 白萍. 膨润土对 Cd²⁺ 的吸附作用及影响因素 [J]. 中国矿业, 2004, 11(11): 79-81.
- [8] 曾江萍. 镉在膨润土中的吸附和解吸行为研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- [9] 朱霞萍, 白德奎, 李锡坤, 曾江萍, 曹三勇. 镉在蒙脱石等黏土矿物上的吸附行为研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(6): 643-648.
- [10] Huang R H, Wang B, Yang B C, Zheng D S, Zhang Z Q. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC-bentonite [J]. *Desalination*, 2011, 280: 297-304.
- [11] 周建兵, 吴平霄, 朱能武, 党志. 十二烷基磺酸钠 (SDS) 改性蒙脱石对 Cu²⁺、Cd²⁺ 的吸附研究 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(1): 88-96.
- [12] 王毅, 王艺, 王恩德. 改性蒙脱石吸附 Pb²⁺、Hg²⁺ 的实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 565-567.
- [13] 张一平. 膨润土的巯基功能化研究 [J]. 浙江教育学院学报, 2007(1): 35-37.
- [14] Mercier L, Preparation C D. Characterization, and application as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 1318-1323.
- [15] Malferrari D, Brigatti M F, Laurora A, Pini S, Medici L. Sorption kinetics and chemical forms of Cd(II) sorbed by thiol-functionalized 2:1 clay minerals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 73-81.
- [16] Liang X F, Xu Y M, Sun G H, Wang L, Sun Y, Qin X. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 349: 61-68.
- [17] 李虎杰. 盐亭膨润土的物化性能及对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附研究 [J]. 中国矿业, 2006, 15(5): 76-79.
- [18] Ijagbemi C O, Baek M H, Kim D S. Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni²⁺ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174: 746-755.
- [19] Eren E. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 63-70.
- [20] Grawal A A, Sahu K K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 915-924.
- [21] Yang S T, Zhao D L, Zhang H, Lu S S, Chen L, Yu X J. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183: 632-640.
- [22] von Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J]. *Chemosphere*, 1991, 22: 285-304.
- [23] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1406-1411.

Mechanism Study of Cadmium(II) Adsorption on Thiol-Modified Montmorillonite

ZHU Xia-ping¹, LIU Hui¹, TAN Jun¹, LIU Wen-hua², FENG Chao²

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions, Chengdu 610059, China;
2. Material Testing Center of Guangdong Province, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Montmorillonite (MMT) is a good sorbent of cadmium, but the adsorbability is weak. Thiol-Modified Montmorillonite could increase the adsorption of cadmium, but the studies about thiol-modified montmorillonite (MMT-SH) and the adsorption mechanism of cadmium on MMT-SH are rarely reported. In this study, the MMT-SH was prepared through modifying natural MMT with 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane and the adsorption mechanism of cadmium on MMT-SH was investigated. The characteristic results of FT-IR and XRD indicated the successful tethering of the thiol group on MMT. The experimental results of cadmium adsorption on MMT-SH showed that the adsorption efficiency of cadmium on MMT-SH was much better than that on natural MMT, which had been increased 39 times. Adsorption efficiency was influenced by ionic strength and pH value of the system. Except for electrostatic adsorption, ion-exchange and hydroxyl coordination, the thiol coordination was one of the main reactions in adsorption of cadmium on MMT-SH. The adsorption behavior of cadmium on MMT-SH fitted well with the Langmuir adsorption isotherm and Lagergren-second-order kinetic model which indicates that the adsorption is a chemical process. The thermodynamic parameters (ΔH , ΔG and ΔS) show that the adsorption of cadmium on MMT-SH is a spontaneous endothermic process.

Key words: montmorillonite; thiol-modified; cadmium; adsorption mechanism

第九届全国地质与地球化学分析学术报告会暨 第三届全国地质与地球化学分析青年论坛征文通知

为推动全国地质与地球化学分析技术的发展,促进国内与国际学术交流,培养、造就青年科技人才,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于2014年6~7月举办“第九届全国地质与地球化学分析学术报告会暨第三届全国地质与地球化学分析青年论坛”。

本届大会主题“生态、能源与实验技术”。涵盖以下主要领域:

- 岩石与矿物分析
 - 生态与环境地球化学分析
 - 油气与有机地球化学分析
 - 生物地球化学实验技术与方法
 - 微区、形态、物相分析技术与方法
 - 标准物质研制及相关技术与方法
 - 数据处理、分析仪器研制与软件研发
 - 材料、建材、核工业、煤等相关应用分析技术
- 大会将邀请国内外著名学者作大会特邀报告。

热忱欢迎广大地质与地球化学分析及相关领域的人员踊跃投稿并积极参会。欢迎国内外厂商到会报告并参展。会议将出版会议文集,《岩矿测试》将择优发表相关论文。

对于本届及此前第一届、第二届青年论坛获奖者将在会议期间由专委会全体会议按第二届青年论坛所定条例统一审定执行。

投稿者(含青年论坛)请将论文摘要(1500字以内)于2014年3月1日前用电子邮件发给联系人。

联系人: 吴晓军 沈亚婷

电话: 010-68999770 传真: 010-68998605

电子邮件: xrs_chn2007@sina.com

通讯地址: 北京市西城区百万庄大街26号,国家地质实验测试中心(邮编100037)

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会

2013年5月4日