魏 凤,徐怀洲,向春晓,等.不同前处理方式下钠基蒙脱石对重金属镉的吸附研究[J].农业环境科学学报,2018,37(3):456-463.

WEI Feng, XU Huai-zhou, XIANG Chun-xiao, et al. Research on Ca<sup>2+</sup> adsorption using Na-montmorillonite through different pretreatment methods[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 456–463.

# 不同前处理方式下钠基蒙脱石对重金属镉的吸附研究

魏 凤1、徐怀洲2、向春晓1、刘 颖1、袁 林1、杨 刚1\*

(1.四川农业大学生态环境研究所,成都 611130; 2.环境保护部南京环境科学研究所,南京 210042)

摘 要:采用不同前处理方式(100 ℃烘干、200 ℃煅烧、300 ℃煅烧、冻干)制备出钠基蒙脱石,通过表征手段分析了其理化性质差异,并考察了其对溶液中 Cd²的吸附行为,以探究不同前处理方式对钠基蒙脱石物化性质的影响及对 Cd²吸附的差异。结果表明:不同前处理方式对钠基蒙脱石比表面积、孔容与层间距等物理性质影响较大,但对表面官能团、阳离子交换量等化学性质影响较小。吸附动力学显示钠基蒙脱石对镉的吸附符合拟二级动力学方程,属离子交换吸附,24 h 可达吸附平衡;吸附等温线符合Langmuir 等温线方程,属单层吸附。不同方式处理的钠基蒙脱石对于 Cd²吸附效果是有差异的。300 ℃煅烧处理的钠基蒙脱石吸附效果最好,饱和吸附量达到 11.1 mg·g¹;100 ℃烘干处理的钠基蒙脱石吸附量最差,饱和吸附量为 9.1 mg·g¹。

关键词:钠基蒙脱石;前处理;表面特性;吸附;镉

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)03-0456-08 doi:10.11654/jaes.2017-1064

# Research on Ca2+ adsorption using Na-montmorillonite through different pretreatment methods

WEI Feng<sup>1</sup>, XU Huai-zhou<sup>2</sup>, XIANG Chun-xiao<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, YUAN Lin<sup>1</sup>, YANG Gang<sup>1\*</sup>

(1.Institute of Ecological and Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Nanjing Institute of Environmental Sciences of the Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

**Abstract**: In this paper, 4 Na-montmorillonites were prepared by 4 pretreatment methods, including oven-drying at 100 °C, calcination at 200 °C and 300 °C, and freeze-drying. Their physical and chemical properties were investigated. Meanwhile, the adsorption behaviors of the obtained Na-montmorillonites with regard to Cd<sup>2+</sup> was discussed. The purpose was to investigate the influence of different pretreatment methods on the physicochemical properties of Na-montmorillonite and its difference in the adsorption of Cd<sup>2+</sup>. Results showed that the different pretreatment methods had a significant influence on the physical properties, such as the specific surface area, pore volume, and interlayer spacing. However, the effects on chemical properties, such as surface functional groups and cation exchange capacity, were not obvious. The adsorption could achieve equilibrium in 24 hours, while the adsorption kinetics indicated that the quasi-second-order kinetic equation was more suitable for describing the adsorption process, indicating ion-exchange adsorption. The adsorption isotherm was in accordance with the Langmuir isotherm model, partially proving single-layer adsorption. The maximum adsorption capacity of Na-montmorillonite could be achieved by calcination at 300 °C, with an adsorption capacity of 11.1 mg·g<sup>-1</sup>. However, only 9.1 mg·g<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> could be adsorbed, as Na-montmorillonite from the oven-drying treatment at 100 °C was employed.

Keywords: Na-montmorillonite; pretreatment; surface property; adsorption; cadmium

蒙脱石是土壤和环境中常见的活性较大的硅酸 盐粘土矿物。由于较大的比表面积和层间可交换阳离 子的存在,造就了蒙脱石具有良好的吸附性、离子交

换性,可交换的阳离子数目多,分散性好,易改性或用化学处理调节性能<sup>11</sup>。天然条件下,蒙脱石矿物多为钙基蒙脱石,层间主要被水分子占据,阳离子交换性能

收稿日期:2017-08-03 录用日期:2017-11-15

作者简介:魏 凤(1994—),女,四川泸州人,硕士研究生,从事土壤污染与修复方面研究。E-mail:echoowf@163.com

<sup>\*</sup> 通信作者:杨 刚 E-mail:yg8813@163.com

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21507036);四川省教育厅重点项目(16ZA0043);四川省科技厅重点项目(2015SZ0007)

较差<sup>[2-3]</sup>。较之钙基蒙脱石,经钠饱和处理后的钠基蒙脱石具有膨胀容量大,离子交换容量大,在水介质中分散性好,胶质价高<sup>[4-5]</sup>等优点。

镉作为有毒重金属污染元素之一,在环境中的累积和污染状况越来越严重<sup>[6-7]</sup>。离子态镉通过食物链进入人体,对人体有致畸、致癌、致突变作用,严重时还会导致死亡<sup>[8-11]</sup>。因此,寻找有效经济的重金属去除方法已成为环保科研领域中一个热点<sup>[12-13]</sup>。

大量研究表明,一些成本低、储量大的非金属粘 土矿物对水体中镉污染具有去除效率高、二次污染小 及可重复使用等优点,开发矿藏丰富的矿物吸附剂及 对粘土矿物进行适当改性处理以获得更佳的吸附效 果,是当前功能材料发展的前沿课题[4]。研究发现钠 基蒙脱石对水体中镉吸附容量较大,镉最大去除率高 达 95%[15]。利用机械化学对钠基蒙脱石改性,对水溶 液中 Pb2+、Cd2+、Cu2+和 Zn2+均有良好的吸附效果[16],利 用十六烷基三甲基溴化铵对钠基蒙脱石预先改性,并 辅以羟基铝柱撑改性后,对重金属铬的去除率可达 94.7%[17]。可见蒙脱石通过一定的改性处理对于重金 属的去除有较好的应用前景。不同干燥方式对材料的 形状、体积、表面积均有较大影响。研究发现将蒙脱石 于高温下煅烧活化会产生新的物理和化学变化,煅烧 温度不同影响样品孔隙分布,温度过高会造成土样体 积收缩、失去层间结合水[18-19],进而影响吸附性能。目 前在水体镉污染去除方面用蒙脱石作吸附剂的研究 较多,但用钠基蒙脱石进行吸附及不同干燥前处理方 式对其性质影响的研究鲜有报道。本文对比研究了通 过不同干燥前处理方式制备的钠基蒙脱石理化性质 差异,并以 Cd2+为目标污染物,探究了不同前处理方 式下钠基蒙脱石对水体中镉的吸附行为,以期掌握不 同前处理方式对钠基蒙脱石理化性质和吸附性能的 影响,为蒙脱石在制备及处理镉污染中的实际应用提 供一些理论基础。

## 1 材料与方法

#### 1.1 材料

#### 1.1.1 原料性质

蒙脱石原料购于浙江丰虹有限公司,为钙基蒙脱石。基本参数:层间距 1.3 nm,pH 为 7.9。该蒙脱石原料由矿石粉碎制得,物理外观为白色粉末。

# 1.1.2 不同处理条件下钠基蒙脱石的制备

将 20 g 蒙脱石溶解于 1 L 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中,恒温振荡 24 h,使蒙脱石形成较为均匀的悬浊液。

于800 r·min<sup>-1</sup> 转速下离心 5 min,向离心后非流体部分加入 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液,振荡 15 min 后再次离心,收集流体部分,此过程重复两次。将收集的蒙脱石溶液灌入透析袋(3500 道尔顿)中,用去离子水透析5~6 次直至 AgNO₃ 检测为阴性,以洗脱多余盐分<sup>[20]</sup>。将透析完的溶液分成四等份,一份于烘箱100 ℃下脱水干燥 2 h(记为 A1),两份在马弗炉中分别于 200、300 ℃下煅烧 2 h(分别记为 A2、A3),一份于冰箱中预冻成冰块后置于冷冻干燥仪冻干 3~4 d 至完全干燥(记为 A4),将原蒙脱石样记为 A0。所有干燥样品分别碾磨后过 100 目筛,待用。

## 1.2 钠基蒙脱石样品性质表征

利用 X 射线荧光光谱仪(ARL-9800,瑞士 ARL) 进行样品表面元素分析; EDTA-NH<sub>4</sub>Ac 方法<sup>[21]</sup>测定阳离子交换量(CEC); X-射线衍射仪(X'TRA,瑞士 ARL)分析并计算层间距; 傅立叶变换红外光谱仪(Spectrum Two, PerkinElmer)进行红外光谱分析; 全自动比表面积及孔径分析仪(ASIQM00000-5, Quantachrome)测定样品氮吸附作用,采用多点 BET 法计算比表面积,利用相对压力  $P/P_0$ =0.99 时的吸附量来计算孔体积。

#### 1.3 吸附实验

#### 1.3.1 吸附动力学实验

称取样品 50 mg 于 40 mL EPA 瓶中,加入初始浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>溶液 30 mL,用 1 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 溶液调节离子强度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup>,体系 pH 调节为 7.0。室温下,以 8 r·min<sup>-1</sup> 的速率旋转,模拟自然条件下的吸附过程,分别于 0、5、10、20、30、45、60、120、240、480、720、1440、2880 min 取样,用 0.22 μm 水相滤膜过滤后,测定滤液中 Cd<sup>2+</sup>浓度。

#### 1.3.2 等温吸附实验

称取 50 mg 样品于 EPA 样品瓶中,分别加入 30 mL pH 为 7.0、离子强度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup>、浓度分别为 0、5、10、20、40、60 mg·L<sup>-1</sup> 的  $Cd^{2+}$ 溶液进行吸附实验, 24 h 后,取滤液测定其  $Cd^{2+}$ 浓度。

#### 1.4 Cd<sup>2+</sup>分析方法及仪器参数

Cd<sup>2+</sup>浓度采用火焰原子吸收光谱仪(MK II M6, Thermo Electron)测定,分析波长 228.8 nm。

## 2 结果与讨论

## 2.1 钠基蒙脱石样品性质表征

2.1.1 表面元素组成分析与阳离子交换量 制备的 4 种钠基蒙脱石表面元素组成分析结果 如表 1 所示。从表 1 可知,钠基蒙脱石表面主要成分为 SiO<sub>2</sub>,占 60%左右,其次是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。不同样品间各元素含量相似,说明钠饱和处理的蒙脱石通过不同干燥方式处理后对其表面元素组成无明显影响。

阳离子交换量可反映材料吸附各种阳离子的总量。从表2可知,不同前处理方式下钠基蒙脱石的阳离子交换量差别不大,说明不同干燥方式对钠基蒙脱石的阳离子交换性能无显著影响。经钠饱和处理后的钠基蒙脱石阳离子交换量稍大于原蒙脱石,可能是因为原蒙脱石样品中含有一些杂质(例如,石英和硅石),这些杂质不含孔道结构,阳离子交换能力较弱,钠饱和后通过离心该部分杂质截留于底部而去除,获得的样品中钠基蒙脱石含量增大,阳离子交换量增大。

## 2.1.2 层间距分析

根据 X 射线衍射曲线,可由布拉格公式计算出不同前处理方式制备的钠基蒙脱石的层间距 dool<sup>[22]</sup>。结果如表 2 所示,4 种钠基蒙脱石层间距分别为1.280、1.446、1.441、1.332 nm 与 1.470 nm。与蒙脱石原土相比,钠基蒙脱石层间距均有增大,可能是 Na+的引入替换了原蒙脱石层间离子使得层间距增大。其中冻干条件制备的钠基蒙脱石层间距最大,原因是冻干处理只通过物理方式去除层间水,对钠基蒙脱石结构影响较小。300 ℃煅烧钠基蒙脱石相比其他温度处理的钠基蒙脱石,其层间距稍小,可能是在该温度下煅烧脱水和脱羟基后分子体积变小,使层间距稍有减小。

# 2.1.3 红外光谱分析

样品傅里叶红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可见,经过不同前处理的钠基蒙脱石均出现了典型的蒙脱石吸收峰,与原蒙脱石相比,大多数特征峰位置几乎未变,说明表面化学官能团基本没有发生改变,且蒙脱石基本骨架未变,仍保持原有层状结构<sup>[23]</sup>。在 3624 cm<sup>-1</sup> 和 3430 cm<sup>-1</sup> 附近出现的吸收峰属于蒙脱石中结构水与层间吸附水的—OH 伸缩振动吸收峰。在 1638 cm<sup>-1</sup> 附近吸收带为层间吸附水的弯曲振动吸收峰<sup>[24]</sup>。

#### 表 2 不同样品阳离子交换量和层间距

Table 2 Cation exchange capacity and interlayer spacing for different samples

指标	A0	A1	A2	A3	A4
CEC/cmol·kg <sup>-1</sup>	85.1	87.3	87.1	88.9	88.6
层间距/nm	1.280	1.446	1.441	1.332	1.470

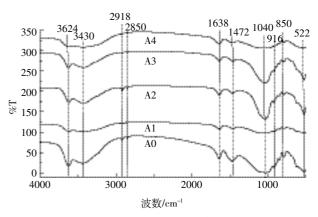


图 1 傅里叶红外光谱图

Figure 1 The graph of Fourier transform infrared spectroscopy

在 1040 cm<sup>-1</sup> 附近吸收带属于 Si-O 伸缩振动吸收峰<sup>[25]</sup>,在 916 cm<sup>-1</sup> 附近吸收带属于八面体 Al-OH-Al 中-OH 的弯曲振动,850 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收带是四面体 Si-O-Si 的伸缩振动在该处发生弱吸收,522 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Mg 的弯曲振动吸收峰<sup>[26-27]</sup>。

与原土 A0 相比,制备的 4 种钠基蒙脱石在蒙脱石结构水吸收峰(3624 cm<sup>-1</sup>)处峰型减小,且其层间吸附水的吸收峰(1638 cm<sup>-1</sup> 和 3430 cm<sup>-1</sup>)强度上有一定程度的减弱,可能是因前处理过程中钠基蒙脱石晶格内部分层间吸附水和结构水被脱去。在 2850 cm<sup>-1</sup> 和 2918 cm<sup>-1</sup> 的两个吸收峰也出现减弱,可能是钠离子引入时使蒙脱石的碳链发生变化,导致振动减弱。在 1040 cm<sup>-1</sup> 附近的 Si-O 伸缩振动吸收峰有明显减弱,可能是钠离子引入层间引起硅层结构变化引起。另外,在 522 cm<sup>-1</sup> 处 Si-O-Mg 弯曲振动吸收峰位置发生偏移和减弱,可能是钠离子的引入替换了镁离子,

表 1 不同样品表面元素组成

Table 1 The composition of the surface elements of different samples

样品	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O₃J%	MgO/%	CaO/%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Na <sub>2</sub> O/%	TiO₂/%	K <sub>2</sub> O/%	SrO/%	MnO/%
A1	57.5	17.2	3.30	2.87	2.50	0.08	0.12	0.19	0.05	0.06
A2	59.2	18.4	3.43	2.88	2.46	0.07	0.13	0.19	0.05	0.05
A3	61.2	18.5	3.51	2.96	2.66	0.08	0.13	0.22	0.04	0.05
A4	58.6	15.6	3.11	2.98	2.14	0.07	0.10	0.15	0.04	0.06

峰型和位置发生变化。

# 2.1.4 比表面积及孔容、孔径分析

样品比表面积及孔容、孔径如表 3 所示。结果显 示:不同前处理方式对孔径影响较小,而对比表面积 和孔容影响显著。就本研究而言,比表面积大小表现 为: 冻干>300 ℃煅烧>200 ℃煅烧>100 ℃烘干>原土, 孔容表现为 300 ℃煅烧>冻干>200 ℃煅烧>100 ℃烘 干>原土。

原蒙脱石的比表面积为 20.281 m2·g-1, 马炽丽 等[28]对钙基蒙脱石研究发现其比表面积为 49.230 m2· g-1, 孔容为 0. 097 mL·g-1。而本实验制备出的钠基蒙 脱石比表面积与孔容均高于这两类土。冻干钠基蒙脱 石比表面积和孔容分别为 150.56 m²·g-1 与 0.271 mL· g-1, 较蒙脱石原土提高了 624.4%和256.5%, 这是因为 钠基蒙脱石在制备中通过离心取流体部分,使得不含 孔道结构的 CaCO3 等杂质截留在底部得以去除,只保 留了粒径<2 µm 的部分,所以通过提纯其比表面积和 孔容增加。300 ℃煅烧钠基蒙脱石比表面积和孔容分 别为 141.85 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 与 0.342 mL·g<sup>-1</sup>, 较原土分别提高 了 599.42%与 350%, 也高于 200 ℃煅烧与 100 ℃烘 干处理,比表面积与孔容在该范围内随煅烧温度增加 而增加。这是由于一定温度范围内层间结构未发生塌 陷,煅烧活化过程可脱除层间结构中以不同状态存在 的水分子,使结构变得疏松多孔,增加孔容积和比表 面积[18]。Lv 等[18]通过研究热处理对蒙脱石的影响发现 煅烧温度高于 375 ℃会使膨润土的中间层结构发生 不可逆改变,降低吸附效果。本实验材料结构保持完 好,层间结构未出现坍塌,所以比表面积与孔容增大。 冻干样比表面积高于煅烧样是因烘干过程中土样发 生了收缩,加上土样中水分迁移时分子应力分布不均 匀产生裂隙,在高温下还可发生颗粒间的物化作用, 这些因素都会影响土样的原状结构。而冻干过程中土 样不会发生收缩变形[29],且具有典型的峰窝状结构,

表 3 比表面积及孔容、孔径大小一览表

Table 3 The list of specific surface area, pore volume and pore diameter

样品	比表面积/m²·g-1	孔容/mL·g <sup>-1</sup>	孔径/nm
A0	20.281	0.076	3.833
A1	50.206	0.144	3.830
A2	96.378	0.219	3.826
A3	141.85	0.342	3.825
A4	150.56	0.271	3.826

从而具有较大比表面积。

# 2.2 钠基蒙脱石对 Cd 吸附特性

## 2.2.1 吸咐时间对 Cd2+吸附的影响及动力学特征

由图 2 可知,不同前处理方式制备的钠基蒙脱石 对 Cd2+的吸附浓度特征曲线均表现为在短时间内显 著升高,之后保持相对稳定的变化趋势,且均在1440 min 前即达到平衡。吸咐前 10 min 时, 钠基蒙脱石对 镉吸附量均能占平衡吸附量的50%以上,后期吸附量 虽有增加但变化幅度不大,说明它的吸附是快反应。 这是因反应初期溶液中 Cd2+浓度较大,浓度驱动力较 强,增加了 Cd<sup>2+</sup>与钠基蒙脱石接触的机会。另外,钠基 蒙脱石表面的空余吸附点位较多,吸附点位对 Cd2+存 在较强吸附作用。随着时间延长,吸附逐渐饱和,最后 吸附与解吸达到动态平衡,表明它们对 Cd2+的吸附可 能主要以化学吸附(离子交换)为主,而非物理吸附。

用二级动力学方程对数据进行拟合,结果如图 3 所示,动力学模型基本参数如表 4 所示。从图 3 和表4 可知,二级动力学可很好地拟合 Cd2+在不同前处理钠 基蒙脱石上的吸附。吸附达到平衡时,不同处理方式 的钠基蒙脱石吸附量大小为:300 ℃煅烧>200 ℃煅 烧>冻干>100 ℃烘干。前三种钠基蒙脱石间吸附量均 高于 100 ℃烘干土样,100 ℃烘干的钠基蒙脱石吸附 量仅 5.206 mg·g-1, 原因可能是前三种钠基蒙脱石比

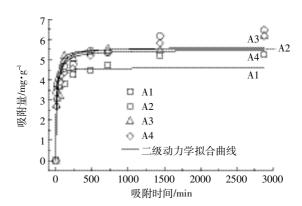


图 2 样品对 Cd2+吸附的吸附动力学

Figure 2 Adsorption kinetics of Cd2+ adsorption on samples

表 4 动力学模型参数

Table 4 The kinetic model parameters

样品	实际吸附量	拟	型	
作中日日	$q_{ ext{e}}/ ext{mg} \! \cdot \!  ext{g}^{ ext{-l}}$	$q_{ m e}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$k_2$	$R^2$
A1	5.206	4.590	0.045	0.890
A2	5.826	5.570	0.017	0.901
A3	6.166	5.622	0.010	0.920
A4	5.487	5.486	0.011	0.931

460 农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

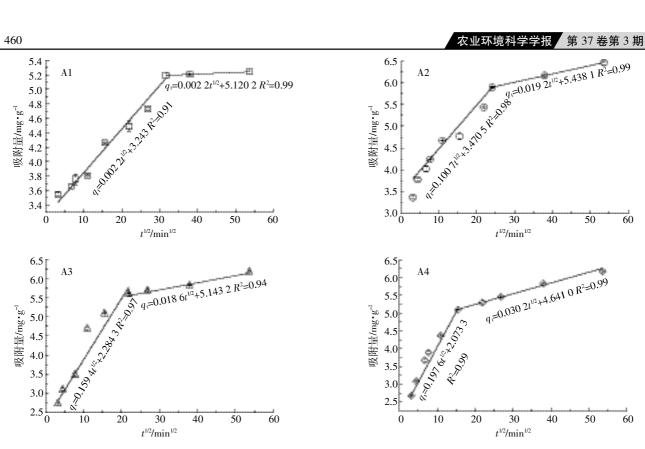


Figure 3 Internal diffusion model for Cd2+ adsorption by different samples

图 3 样品对 Cd2+吸附的内扩散模型

表面积和孔容均大于100℃烘干土样。

为检验 Cd2+从溶液中转至不同钠基蒙脱石样品 孔隙的过程对反应速率的影响,用内扩散模型对实验 结果进行拟合。图 3 为  $t^{1/2}$  和  $q_e$  的拟合结果,由图 3 可见,四种样品的拟合曲线均可分为两段,第一段是 指Cd2+从溶液表面转移到样品表面,第二段是在其内 部扩散。前一段的斜率大于后一段,说明内扩散在吸 附过程中不是限制吸附速率的过程。

## 2.2.2 Cd2+浓度对吸附的影响及等温吸附研究

吸附等温线用于吸附剂与吸附质间平衡关系的 探讨,其中 Freundlich 模型表征的是假设吸附焓值在 吸附剂表面为非均匀分配且随表面覆盖度增加; Langmuir 模型表征单层吸附,吸附剂表面均匀同质且 吸附点位间不存在相互作用。根据平衡浓度和平衡吸 附量,利用 Ce 及 qe 用 Freundlich、Langmuir 方程进行 拟合,结果表明 Langmuir 型方程比 Freundlich 型方程 更能吻合钠基蒙脱石对 Cd2+的吸附过程,可较好地拟 合实验结果,吸附等温线分别如图 4、图 5 所示,相关 参数如表 5 所示。可见 4 种钠基蒙脱石对 Cd<sup>2+</sup>的吸附 均属于非均相吸附。Freundlich 模型中的 1/n 可用于 描述吸附背离线性的程度。1/n>2表示吸附较难,0.1<

1/n<2 表示吸附容易进行。由表 5 可见 4 种钠基蒙脱 石 1/n 均大于 0.1,表明钠基蒙脱石对 Cd2+的吸附较 为容易。K<sub>F</sub>表示吸附能力的强弱,可看出 300 ℃煅烧 的钠基蒙脱石  $K_F$  值更大,表明其吸附能力更强,100 ℃烘干钠基蒙脱石 K<sub>F</sub> 值最小,表明其吸附能力相对 较弱,K<sub>F</sub>值得出的吸附能力强弱程度也与不同样品 的饱和吸附量大小相吻合。

不同样品饱和吸附量对比如图 6 所示。4 种样品 饱和吸附量分别为 9.1、10.6、11.1、9.2 mg·g-1, 饱和吸 附量大小:300 ℃煅烧>200 ℃煅烧>冻干>100 ℃烘干, 300 ℃煅烧钠基蒙脱石同等条件下对 Cd2+的吸附量显 著高于其他三种样品(P<0.05), 较 100 ℃烘干土样提 高了21.98%。冻干样与 100 ℃烘干样之间吸附量差异 不大。朱霞萍等[30]研究蒙脱石对 Cd2+吸附得出蒙脱石 的吸附量为 2.880 mg·g-1, 杨秀红等[31]研究钙基膨润 土及钠饱和处理膨润土对 Cd2+的吸附得出吸附量分 别为2.960、8.450 mg·g-1。可见经钠饱和处理后的蒙脱 石吸附性能不仅优于蒙脱石原土,还对 Cd2+有较好的 吸附效果,而经煅烧处理后吸附量又相对提高,其中 300 ℃煅烧后的饱和吸附量最大。这可能是因为烘干 与冻干处理方式只是使得钠基蒙脱石内部部分层间

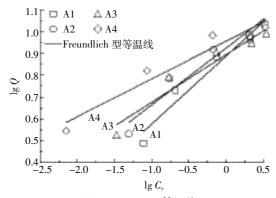


图 4 Freundlich 等温线

Figure 4 The Freundlich isotherm

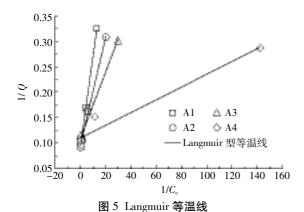


Figure 5 The Langmuir isotherm

吸附水和结构水被脱去,且烘干处理还会影响样品孔隙分布并造成体积收缩<sup>[29]</sup>。不同温度下煅烧活化的钠基蒙脱石可脱除其层间结构中不同存在状态的水,高温煅烧时温度不同对于钠基蒙脱石的活化效果存在差异,实验表明 300 ℃以内的煅烧未造成钠基蒙脱石层间结构塌陷。高温煅烧使得钠基蒙脱石表面脱羟基化,可交换阳离子从层间转移到四面体腔内<sup>[32]</sup>,使得Cd²+与钠基蒙脱石表面可交换离子间的作用力增加,此外,比表面积、孔容与层间距的增大,这些因素共同使得吸附亲和力增强,更多地镶嵌和滞留外来的污染物,提高吸附性能。

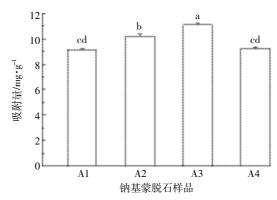
# 3 结论

(1)蒙脱石经钠饱和处理后,不同前处理方式对 其表面官能团、表面元素组成及阳离子交换量等化学 性质无影响,但对其物理性质有较大影响,其比表面 积大小表现为冻干>300 ℃煅烧>200 ℃煅烧>100 ℃烘 干>原蒙脱石,孔容表现为300 ℃煅烧>冻干>200 ℃ 煅烧>100 ℃烘干>原蒙脱石。钠饱和处理后的钠基蒙

#### 表 5 吸附模型相关参数

Table 5 Parameters of the adsorption models fitted

样品 -	Freu	Freundlich 等温线			Langmuir 等温线		
	$K_{\mathrm{F}}$	1/n	$R^2$	$Q_0$	A	$R^2$	
A1	7.720	0.311	0.943	9.140	1.034	0.994	
A2	8.406	0.261	0.930	10.62	0.641	0.994	
A3	9.038	0.218	0.913	11.12	0.128	0.982	
A4	7.834	0.173	0.921	9.229	0.060	0.947	



柱状图上方不同小写字母代表不同处理的钠基蒙脱石 对 Cd<sup>2</sup>\*的饱和吸附量差异显著(*P*<0.05)

#### 图 6 不同样品饱和吸附量对比图

Figure 6 Saturated adsorption of different samples

脱石层间距较蒙脱石原土有增大。

- (2)不同处理方式的钠基蒙脱石对 Cd<sup>2+</sup>的吸附浓度特征曲线变化趋势均表现为先显著升高后保持相对稳定,吸附动力学显示四种钠基蒙脱石均符合拟二级动力学方程,主要表现为离子交换吸附;吸附等温线符合 Langmuir 等温线方程,Cd<sup>2+</sup>在钠基蒙脱石上的吸附属于单层吸附,且吸附较为容易。
- (3)不同前处理方式的钠基蒙脱石对于 Cd²+吸附效果有差异。300 ℃煅烧制备的钠基蒙脱石吸附效果较好。该条件下制备的钠基蒙脱石对于镉的吸附去除有较好的研究前景。

# 参考文献:

- [1] 王 晋,徐媛媛,韩颜颜,等.改性蒙脱石对有机污染物的吸附性能研究[J].济南大学学报:自然科学版,2008,22(1):72-76.
  - WANG Jin, XU Yuan-yuan, HAN Yan-yan, et al. Modification of mont-morillonite and advances in adsorption of organic pollutants[J]. *Journal of Jinan University*(Science & Technology), 2008, 22(1):72–76.
- [2] 韩 敏, 李志伟, 孙自军, 等. 某低品位钙基膨润土提纯、钠化及制备高效活性白土试验研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 24-26.
  - HAN Min, LI Zhi-wei, SUN Zi-jun, et al. Research on activated clay preparation by low grade Ca-bentonite after purification and Na<sup>+</sup>-transformation[J]. *Non-Metallic Mines*, 2012, 35(4):24–26.

- [3] 曾祥峰, 张 凯, 于晓曼, 等. 碱性盐化条件下蒙脱石和伊利石对镉的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2251-2257.

  ZENG Xiang-feng, ZHANG Kai, YU Xiao-man, et al. Adsorption behaviors of Cd on montmorillonite/illite in alkaline salinity conditions[J].

  Journal of Agro- Environmental Sciences, 2008, 27(6):2251-2257.
- [4] 曹 蕊, 张安龙, 王 森. 改性蒙脱石的制备及对苯酚的吸附性能 [J]. 工业水处理, 2013, 33(10):52-55.
  - CAO Rui, ZHANG An-long, WANG Sen. Preparation of modified mont-morillonite and its adsorption on phenol[J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(10):52–55.
- [5] 许小龙, 刘兰俊. 膨润土钠化改性无机柱撑研究进展及应用[J]. 当代化工,2013,42(9):1261-1263.
  - XU Xiao long, LIU Lan jun. Research progress and application of sodium modified and inorganic pillared bentonite[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2013, 42(9):1261–1263.
- [6] 唐秋香, 缪 新. 土壤镉污染的现状及修复研究进展[J]. 环境工程, 2013, 31(增刊 1); 747-750.
  - TANG Qiu-xiang, MIAO Xin. Progress of remediation on soil polluted by cadmium[J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(Suppl1):747–750
- [7] 张兴梅, 杨清伟, 李 扬. 土壤镉污染现状及修复研究进展[J]. 河北农业科学, 2010, 14(3):79-81.
  - ZHANG Xing-mei, YANG Qing-wei, LI Yang. Progress of status and remediation of soil cadmium pollution[J]. *Hebei Agricultural Sciences*, 2010, 14(3):79–81.
- [8] 邓 新, 温璐璐, 迟鑫姝. 镉对人体健康危害及防治研究进展[J]. 中国医疗前沿, 2010, 5(10):4-5.
  - DENG Xin, WEN Lu-lu, CHI Xin-shu. Cadmium hazards to human health and the prevention and treatment research New[J]. *National Medical Frontiers of China*, 2010, 5(10):4–5.
- [9] 宋文恩, 陈世宝, 唐杰伟. 稻田生态系统中镉污染及环境风险管理 [J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9):1669-1678.
  - SONG Wen-en, CHEN Shi-bao, TANG Jie-wei. Cadmium pollution and environmental risk management in paddy field ecosystem[J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*, 2014, 33(9):1669–1678.
- [10] Liu Y, Xiao T, Perkins R B, et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 176:42–49.
- [11] Zhuang P, Zou H, Shu W, et al. Biotransfer of heavy metals along a soil-plant-insect-chicken food chain: Field study[J]. *Journal of Envi*ronmental Sciences, 2009, 21(6):849-853.
- [12] 串丽敏,郑怀国,赵同科,等.基于专利文献分析的土壤污染修复技术发展现状与展望[J].农业环境科学学报,2016,35(11):2041-2048
  - CHUAN Li-min, ZHENG Huai-guo, ZHAO Tong-ke, et al. The development status and future prospective of remediation technology for contaminated soils based on patent analysis[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11):2041–2048.
- [13] 吴志能, 谢苗苗, 王莹莹. 我国复合污染土壤修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12):2250-2259.
  - WU Zhi-neng, XIE Miao-miao, WANG Ying-ying. Remediation of

- soils with combined pollution in China; A review[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2016, 35(12);2250–2259.
- [14] 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[J]. 工业水处理, 2009, 29(5):1-4.

  XU Yuan-yuan, XIN Xiao-dong, ZHENG Xian-peng, et al. Study on
  - the adsorption of heavy metals with modified bentonite and its applied progress[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(5):1–4.
- [15] 张 媛, 王亚娥, 康 峰, 等. 钠基蒙脱石对水体中 Cd²+的大容量吸附实验研究[J]. 非金属矿, 2015, 38(2):74-76.

  ZHANG Yuan, WANG Ya-e, KANG Feng, et al. Experimental study of high adsorption capacity of Cd²+ on Na-montmorillonite in aqueous solution[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(2):74-76.
- [16] Ksenija R Kumrić, Andelka B Dukić, Tatjana M Trtić Petrović, et al. Simultaneous removal of divalent heavy metals from aqueous solutions using raw and mechanochemically treated interstratified montmoril lonite/kaolinite clay[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(23):7930–7939.
- [17] 周跃花, 杜晓莉, 李学坤, 等. 有机-无机复合改性蒙脱石同时吸附水中苯酚和铬( VI )[J]. 环境化学, 2014, 33(4):663-668.

  ZHOU Yue-hua, DU Xiao-li, LI Xue-kun, et al. Simultaneous sorption of aqueous phenol and Cr( VI ) onto inorganic-organic modified mont-morillonite[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(4):663-668.
- [18] Lv D, Wan Y, Shi X, et al. Effect of heat treatment on sorption of polar and nonpolar compounds to montmorillonites and soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4):1284–1289.
- [19] 闫智超, 王海玲, 孙德尚, 等. 钠基膨润土插层改性的微结构与吸附机理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9):4879-4886.
  YAN Zhi-chao, WANG Hai-ling, SUN De-shang, et al. Microstructure and adsorption mechanism of intercalated modified Na-bentonite[J].
  Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9):4879-4886
- [20] 徐怀洲. 粘土矿物与有机物间的作用机制及影响因素研究[D]. 南京:南京大学, 2014. XU Huai-zhou. Study on the mechanism and influencing factors of clay minerals and organic matter[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.
- [21] Bao N, Liang T. Research in the EDTA-ammonium salt express analysis of soil cation exchange capacity[J]. Northern Environment, 2012, 25 (3):156-158.
- [22] Holmboe M, Wold S, Jonsson M. Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling[J]. *Journal of Contaminant Hy-drology*, 2012, 128(1):19–32.
- [23] Clegg F, Breen C, Khairuddin. Synergistic and competitive aspects of the adsorption of Poly(ethylene glycol) and Poly(vinyl alcohol) onto Na-bentonite[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(46): 13268–13278.
- [24] 王 栋, 刘 卉, 王伯涛. 矿物药金礞石的红外光谱分析[J]. 分析测试学报, 2011, 30(5):577-581.

  WANG Dong, LIU Hui, WANG Bo-tao. FIRT analysis of mineral medicine lapis micae aureus[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(5):577-581.
- [25] Holtzer M, Grabowska B, Bobrowski A, et al. Methods of the montmo-

- rillonite content determination in foundry bentonites[J]. Archives of Foundry Engineering, 2009, 9(4):69–72.
- [26] 周跃花, 屈颖娟, 孙 平, 等. 有机改性蒙脱石的表征及去除污水 COD 的应用[J]. 光谱实验室, 2013, 30(4): 2004-2009.
  - ZHOU Yue-hua, QU Ying-juan, SUN Ping, et al. Characterization of organic modified montmorillonite and application of COD removal [J]. *Spectroscopy Laboratory*, 2013, 30(4):2004–2009.
- [27] 吴选军, 余永富, 袁继祖. 钠基蒙脱石的制备及有机改性研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(5): 1-2.
  - WU Xuan-jun, YU Yong-fu, YUAN Ji-zu. Preparation and organic modification of Na-montmorillonite[J]. *Non-metallic Mineral*, 2008, 31 (5):1-2.
- [28] 马炽丽, 田承圣, 曾凡桂. 钙钠基蒙脱石铝柱撑的制备和表征[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(5): 21-26.
  - MA Zhi-li, TIAN Cheng-sheng, ZENG Fan-gui. Preparation and characterization of Al-pillared Ca-Na montmorillonite[J]. *Chinese Journal of Ceramics*, 2006, 25(5):21–26.
- [29] 王 睿. 凹凸棒多孔疏水材料的冷冻干燥法制备及吸附性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.

- WANG Rui. Study on preparation and adsorption performance of hydrophobic porous attapulgite via freeze drying[D]. Lanzhou; Lanzhou University of Technology, 2015.
- [30] 朱霞萍, 白德奎, 李锡坤, 等. 镉在蒙脱石等粘土矿物上的吸附行为研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(6):643-648.
  - ZHU Xia-ping, BAI De-kui, LI Xi-kun, et al. The adsorption behaviors of montmorillonite and some other clay minerals for cadmium[J]. *Journal of Rock and Mineral Resources*, 2009, 28(6):643-648.
- [31] 杨秀红, 胡振琪, 高爱林, 等. 钠化改性膨润土对  $Cd^2$ 的吸附研究 [J]. 环境化学, 2004, 23(5): 79-83.
  - YANG Xiu-hong, HU Zhen-qi, GAO Ai-lin, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> by sodium-modified bentonite[J]. *Environmental Science*, 2004, 23 (5):79-83.
- [32] 吕 丹. CTO-375 ℃处理对极性和非极性化合物在粘土矿物和土壤上吸附行为的影响研究[D]. 南京:南京大学, 2012.
  - LÜ Dan. Effect of heat treatment(CTO-375 °C) on sorption of polar and nonpolar compounds to montmorillonites and soils[D]. Nanjing:Nanjing University, 2012.