



改性凹凸棒土对 Cd(II)、Pb(II) 的吸附性能

申保收^{1,2}, 孙明奇^{1,2}, 赵纪星^{1,2}, 张世玉^{1,2}, 黄玖玲^{1,2}, 张嘉容^{1,2}, 郭忠明^{1,2}

1. 陕西省地表系统与环境承载力重点实验室, 陕西 西安 710127;

2. 西北大学 城市与环境学院/地表系统与灾害研究院, 陕西 西安 710127

摘要 凹凸棒土因其优异的离子交换能力和络合特性, 广泛应用于重金属吸附材料的研究与开发。本研究通过碱热改性技术, 成功制备了一种重金属高效吸附材料(500-ATP-OH), 该材料在吸附 Cd(II) 和 Pb(II) 方面性能优异。改性后的凹凸棒土通过离子交换作用, 实现了晶体结构的优化, 增加了材料的比表面积和孔容。研究表明, 碱热改性处理后的凹凸棒土材料(500-ATP-OH) 对 Cd(II) 的吸附去除率高达 99%, 吸附容量为 123 mg/g; 对 Pb(II) 的吸附去除率更是达到了 100%, 吸附容量高达 331 mg/g。可见, 500-ATP-OH 作为一种低成本、环境友好型材料, 在处理重金属污染水体方面有较大应用潜力。

关键词 凹凸棒; 碱热改性; Cd(II); Pb(II); 吸附

中图分类号: X52 **DOI:** 10.16152/j.cnki.xdxbr.2026-01-002

Study on the adsorption performance of modified attapulgite for Cd(II) and Pb(II)

SHEN Baoshou^{1,2}, SUN Mingqi^{1,2}, ZHAO Jixing^{1,2}, ZHANG Shiyu^{1,2},
HUANG Jiuling^{1,2}, ZHANG Jiarong^{1,2}, GUO Zhongming^{1,2}

1. Shaanxi Key Laboratory of Earth Surface System and Environmental Carrying Capacity, Xi'an 710127, China;

2. Institute of Earth Surface System and Hazards/College of Urban and Environmental Sciences,
Northwest University, Xi'an 710127, China

Abstract Attapulgite has been widely studied and used for heavy metal adsorption materials due to its excellent ion exchange ability and complexation properties. In this study, 500-ATP-OH as highly efficient adsorbent was successfully prepared by alkaline thermal modification technology. The material has excellent performance in adsorbing Cd(II) and Pb(II). The modified attapulgite realizes the optimization of crystal structure through ion exchange, and increases the specific surface area and pore volume of the material. The results showed that the adsorption and removal rate of 500-ATP-OH for Cd(II) was as high as 99%, and the adsorption capacity was 123 mg/g. The adsorption removal rate of Pb(II) reached 100%, and the adsorption capacity was as high as 331 mg/g. The results revealed that 500-ATP-OH, as a low-cost and environmentally friendly material, had great application potential in treating water polluted by heavy metals.

Keywords attapulgite; alkali thermal modification; Cd(II); Pb(II); adsorb

收稿日期: 2025-09-11 修回日期: 2025-10-17

基金项目: 科技部重点研发项目(2021YFC1808903)

第一作者: 申保收, 男, 博士, 副教授, 从事水土修复材料开发与电容去离子技术研究, bsshen@nwu.edu.cn。

镉是剧毒重金属之一,在世界卫生组织指定的饮用水中,镉最大允许量为 0.003 mg/L,是所有重金属中允许浓度最低的^[1]。饮用含有镉的水超过此限度会对生物体造成威胁,导致如血压升高、慢性肾功能障碍、骨髓癌、肾损伤、DNA 和细胞膜损伤等,甚至引发死亡风险^[2]。世界卫生组织将铅列入最受关注化学品名单,并将饮用水中铅的最高限量定为 0.01 mg/L^[3],铅可通过消化、呼吸和皮肤接触等方式侵入机体,引起神经系统、血液、胃肠、心血管、生殖系统和肾脏疾病,即使少量铅也会造成严重损害,而且损伤往往不可逆。因此,探索并开发经济高效去除水中镉、铅等重金属离子的技术迫在眉睫。目前,已有多种技术来去除水中的重金属,如化学沉淀、膜过滤、电化学、离子交换、植物修复和吸附等^[4]。在众多方法中,吸附法因其工艺简单、经济高效、吸附剂可回收利用等优势而备受关注,而吸附剂材料的开发则是关键。

黏土矿物因具有成本低、原料来源广泛、比表面积大、阳离子交换量高、机械稳定性好等诸多优势,被广泛用于吸附净化领域。凹凸棒土是以凹凸棒石为主要矿物组成的一种天然非金属黏土,广泛分布在世界干旱和半干旱地区,对重金属具有良好的吸附去除效果^[5]。根据 Bradley 晶体结构模型,凹凸棒土(ATP)的理想分子式为 $\text{Si}_8\text{Mg}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是一种一维纳米水合镁铝硅酸盐黏土矿物,也称为坡缕石。由于凹凸棒单晶内部的孔道结构及纳米单晶纤维间平行排列形成的隧道空隙,使得凹凸棒的空隙体积能占到总体积的 30% 以上,并使其具有较大的比表面,以上特点使其具有良好的吸附性能^[6-9]。Wang 等合成了环保的铜交联聚乙二醇/海藻酸盐/凹凸棒复合水凝胶珠^[10],用于去除水溶液中的磷酸盐;Wang 等利用盐酸活化处理的凹凸棒土吸附溶液中的 Cd(II)^[11],发现酸处理可以使凹凸棒土得到更多的硅烷醇基,从而增加了更多的吸附点位,在盐酸浓度为 12 mol/L 时,对 Cd(II)的吸附量达到最高 52.58 mg/g。

凹凸棒土作为天然非金属黏土,因含有相当比例的共生杂质而削弱了整体的物化性能,导致其对污染物的吸附较弱,吸附容量较低。为了提高吸附能力,往往需要进行改性优化。凹凸棒土的晶体结构可以通过改性处理得到有效改善,如研磨处理调整顺序结构来暴露更多的缺陷点位,

Mekhilef 等对凹凸棒土进行 2 次干磨处理后^[12],发现凹凸棒部分棒状晶束游离,比表面积、微孔面积、微孔体积均有所增加,从而提高了其对亚甲基蓝的吸附容量。热改性则可释放 4 个水分子以优化孔隙结构,陶玲等分别在不同温度条件下热解凹凸棒颗粒 2.5 h^[13],发现不同温度的热改性均提高了土壤的 pH、带电离子和阳离子交换量,使土壤中 Cd 含量显著降低。化学浸渍可改变凹凸棒土的四面体、八面体堆积模式,进一步改变纳米棒的长度和分散性,优化其表面官能团的种类和丰富度,赵丹通过 5 mol/L 氢氧化钠处理凹凸棒土^[14],镉吸附量达到 91 mg/g,得到碱改性凹凸棒吸附能力提高的机理包括阳离子交换作用和 Si-O 键的水解作用。以上研究表明,通过纯化改性可以实现凹凸棒土的结构调控与吸附性能优化。

基于此,我们以纯凹凸棒土为原料,同时通过碱处理和热改性的方式制备基于凹凸棒土的改性吸附剂材料,进一步优化工艺参数,筛选出吸附效果最优的碱热改性凹凸棒土材料,测试结果表明,其对 Cd(II)的吸附去除率高达 99%,吸附容量为 123 mg/g;对 Pb(II)的吸附去除率甚至高达 100%,吸附容量高达 331 mg/g。改性后显著提升了其对重金属镉和铅的吸附能力,这将为凹凸棒土作为一种绿色、廉价、高效的吸附剂材料开发应用提供了一种有效方法。

1 材料与方法

1.1 材料的制备

改性凹凸棒土:通过碱改性以及碱热复合改性方式,对凹凸棒土进行改性处理,对比并筛选性能最佳的改性材料。

1) 碱改性凹凸棒:称取 10 g 凹凸棒,溶于 100 mL 5 mol/L NaOH,90 °C 磁力搅拌 4 h,再超声 1 h,使用超纯水洗至 pH 不变,抽滤后 60 °C 干燥 12 h。

2) 碱热改性:分别称取一定质量上述改性材料于磁舟中,管式炉在 N₂ 氛围下以 5 °C/min 升温至 300、400、500、600 °C 保温 1 h,待炉内冷却至室温后,取样装入试管中,避光储存。

1.2 批量吸附实验

称取一定质量的污染物于容量瓶中,并定容至刻度线,以配制不同浓度重金属溶液,储存备用;称量一定量的吸附材料置入 250 mL 锥形瓶中,再加入 50 mL 重金属离子溶液;将该混合液放

入恒温摇床中,振荡直至吸附平衡止;过滤上清液后并稀释,采用原子吸收光谱仪测定浓度。通过控制不同工艺条件研究不同因素对吸附效果的影响。根据公式(1)和(2)计算制备的吸附材料对 Cd(II)、Pb(II)的吸附量和去除率。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

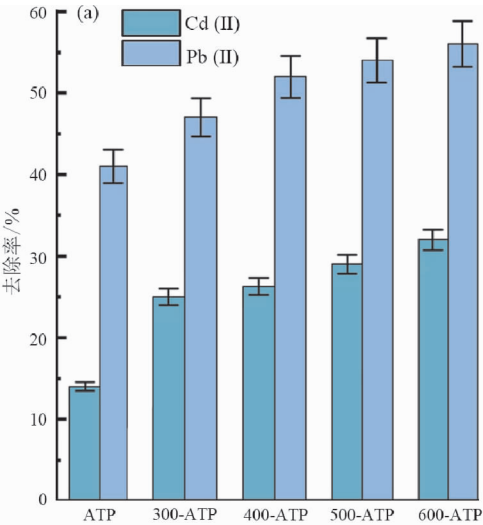
$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{2}$$

式中: C_0 为吸附前重金属溶液的初始浓度 (mg/L); C_e 为吸附后重金属溶液的平衡浓度 (mg/L); η 为去除率(%); m 为吸附剂投加量(mg); q_e 为平衡吸附容量(mg/g); V 为溶液体积(L)。

2 结果与讨论

2.1 材料的筛选

分别称取 25 mg 凹凸棒土和不同改性条件下制得的凹凸棒土材料投加于 50 mL 初始浓度为



50 mg/L Cd(II)、100 mg/L Pb(II)污染液中,初始浓度主要根据这 2 种重金属在实际水体中的浓度范围并结合文献报道确定,同时为了确保实验的可操作性和数据的对比性,我们将 Cd(II)和 Pb(II)的初试浓度固定为 50 mg/L 和 100 mg/L。将上述样品放入恒温振荡器,在环境温度 25 ℃、转速 180 r/min 条件下振荡 24 h 后取出,过滤吸附后溶液稀释至标准曲线测定浓度范围内,用火焰原子吸收仪测定重金属浓度,筛选吸附性能最优的改性凹凸棒土材料。

根据不同热处理温度〔见图 1(a)〕与碱热同时改性处理后去除率对比结果〔见图 1(b)〕可知,碱改性后再复合 500 ℃热改性材料(500-ATP-OH)对 Cd(II)和 Pb(II)重金属离子去除率均高于 98%,因此,选择 500-ATP-OH 为最佳改性材料进行单因素吸附实验,分别探究材料对 2 种重金属的吸附性能^[15]。

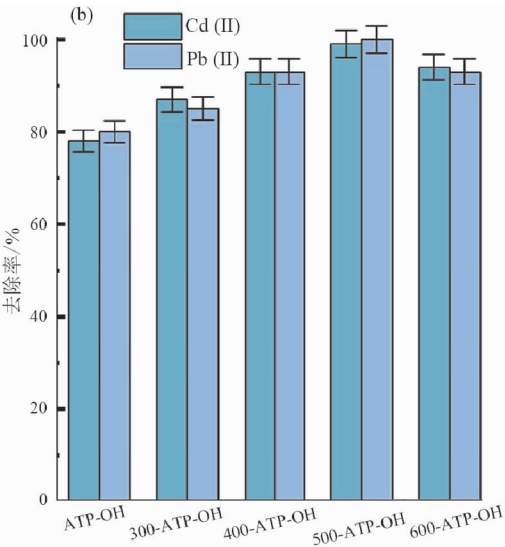


图 1 不同方法改性凹凸棒土对 Cd(II)、Pb(II)的去除效果

Fig. 1 Removal effects of different modified attapulgite on Cd(II) and Pb(II)

2.2 改性材料 500-ATP-OH 的表征

图 2(a)、(b)和(c)分别是材料凹凸棒(ATP)、碱改性凹凸棒(ATP-OH)和 500 ℃碱热改性凹凸棒(500-ATP-OH)的 SEM 扫描电镜图。从图 2(a)看出,未改性处理的凹凸棒具有清晰的棒状结构,经过氢氧化钠处理后,棒状结构的尺寸变小〔见图 2(b)〕,这可能是由于氢氧化钠将凹凸棒土中的杂质去除引起的。同时,材料表面新增了部分不规则形状的物质,这可能是由于凹凸棒的硅氧键、铝氧键和镁氧键的断裂,产生了少量

氢氧化硅、氢氧化铝和氢氧化镁等新物质^[16]。再经过氮气条件下管式炉 500 ℃高温处理后,凹凸棒的棒状晶束所形成的聚集体结构变得更为疏松,呈丝网状结构,热改性使得凹凸棒脱水,进一步增加多孔性。

由表 1 分析可知,改性材料 500-ATP-OH 的 BET 比表面积和孔容均得到提升,其中 BET 比表面积由原来的 62.75 m²/g 增大到 100.13 m²/g。比表面积变化是由于氢氧化钠浸渍与热处理脱水,钠离子与镁、铝离子交换,生成氢氧化镁和氢

氧化铝沉淀,同时氢氧化钠使凹凸棒中含有的杂质加速溶解,留下更多孔隙而增大了比表面积。碱热改性处理后,凹凸棒平均孔径为 3.805 nm,说明大多为介孔,而且平均孔径变小,比表面积增大^[17]。等温氮气吸附脱附曲线如图 2(d)所示,根据 IUPAC 分类,改性凹凸棒 500-ATP-OH 的等

温氮气吸附脱附曲线属于Ⅳ类曲线,对应的是介孔类材料的吸附曲线。同时,吸脱附曲线形成的回滞环属于 H3 型回滞环,说明主要由层状结构的聚集体狭缝形成的介孔,这与凹凸棒的结构特性一致^[18]。

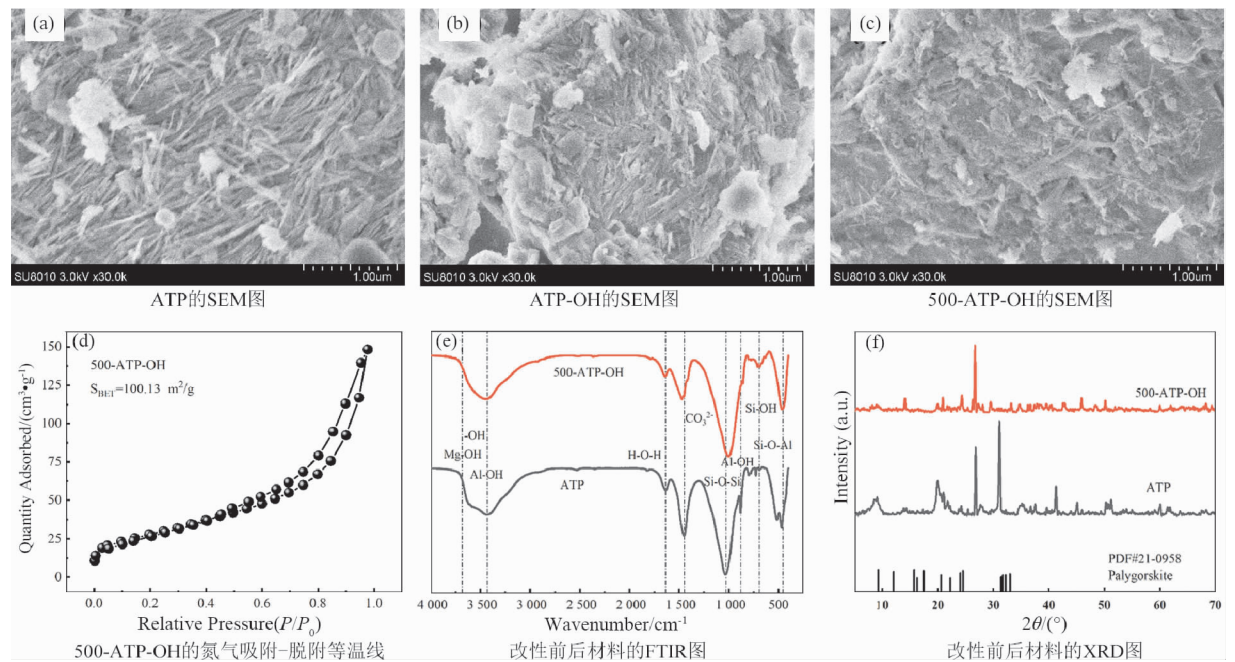


图 2 ATP 改性前后形貌结构表征

Fig. 2 Characterization of the morphological structure of ATP before and after modification

表 1 改性前后材料 BET 参数

Tab. 1 BET parameters of materials before and after modification

吸附剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
ATP	62.75	0.161	18.933
500-ATP-OH	100.13	0.222	3.805

温氮气吸附脱附曲线属于Ⅳ类曲线,对应的是介孔类材料的吸附曲线。同时,吸脱附曲线形成的回滞环属于 H3 型回滞环,说明主要由层状结构的聚集体狭缝形成的介孔,这与凹凸棒的结构特性一致^[18]。

傅里叶红外表征改性前后凹凸棒土结果如图 2(e)所示。ATP 与 500-ATP-OH 的图谱特征峰基本一致。在较高波数区域,3 284 ~ 3 639 cm^{-1} 具有较宽的特征峰,对应的是-OH 伸缩振动峰^[19]。此处的吸收峰减弱是由于在碱处理过程中,Al-Mg-OH 和 Al-OH-Al 键断裂,镁离子、铝离子与钠离子发生离子交换^[20]。热碱改性会使凹凸棒失去部分吸附水以及沸石水,因此,1 631 cm^{-1} 对应水的弯曲振动峰峰强相对减弱^[21]。在 1 447 cm^{-1} 所出现的峰是 CO_3^{2-} 的伸缩振动峰,说明材料上含有碳酸盐^[22]。Si-O 伸缩振动带在红外光谱分析的波数范围为 950 ~ 1 200 cm^{-1} ,包括 Si-O-M(VI), Si-O-Si 和 SiO_4 四面体的基础呼吸振动,1 033 cm^{-1} 为 Si-O-Si 对称拉伸振动^[23]。882

cm^{-1} 处峰是 Al-OH 的伸缩振动引起的,改性后几乎消失,说明晶体骨架可能断裂。798 cm^{-1} 对应于 Si-O-Si 键的对称伸缩振动吸收峰,改性后此处的峰消失,说明碱改性后晶格内的 Si-O-Si 键可能水解断裂形成 Si-O 键,增加了凹凸棒的表面负电性,提高其对重金属的吸附能力。

由图 2 可知,凹凸棒土的晶型属于正交晶系与标准卡片特征峰一致,2 θ = 8.3°处有凹凸棒的基础骨架(110)晶面特征衍射峰,2 θ = 20.9°对应(040)晶面特征衍射峰^[24]。2 θ = 30.9°可能为白云石的特征衍射峰,说明样品中可能存在白云石等杂质,通过碱热改性后均被去除。改性促使硅氧四面体结构部分被破坏,与其对应的晶面在 2 θ = 35.2°处的衍射峰强度变低,改性后材料结晶

度降低,说明改性后石英杂质转变为非晶硅酸镁,有利于凹凸棒的吸附性能的提升^[25]。改性凹凸棒特征衍射峰整体的强度降低,证明改性过程破坏了部分体片带状层结构和有序排列的晶格整体结构。

2.3 影响因素分析

与重金属去除有关的最重要的溶液参数包括投加量、pH、初始浓度、背景离子强度等,其影响结果如图 3 所示。从图 3(a) 的投加量对去除率与吸附容量的影响结果可知,随着 500-ATP-OH

投加量增加,对 Cd(II) 去除率呈现先增加后稳定的趋势。说明在污染物总量一定的情况下,吸附位点越多越有利于污染物的去除。当大多数污染物已被吸附在材料表面后,继续增加材料的投加量,则不再发生显著变化。吸附容量随投加量增加呈现先增大后下降的趋势。投加量对于 Pb(II) 吸附影响与 Cd(II) 基本一致,在兼顾去除率与吸附容量基础上,我们确定了 500-ATP-OH 在 Cd(II)、Pb(II) 溶液中的最佳投加量分别为 20 mg、15 mg。

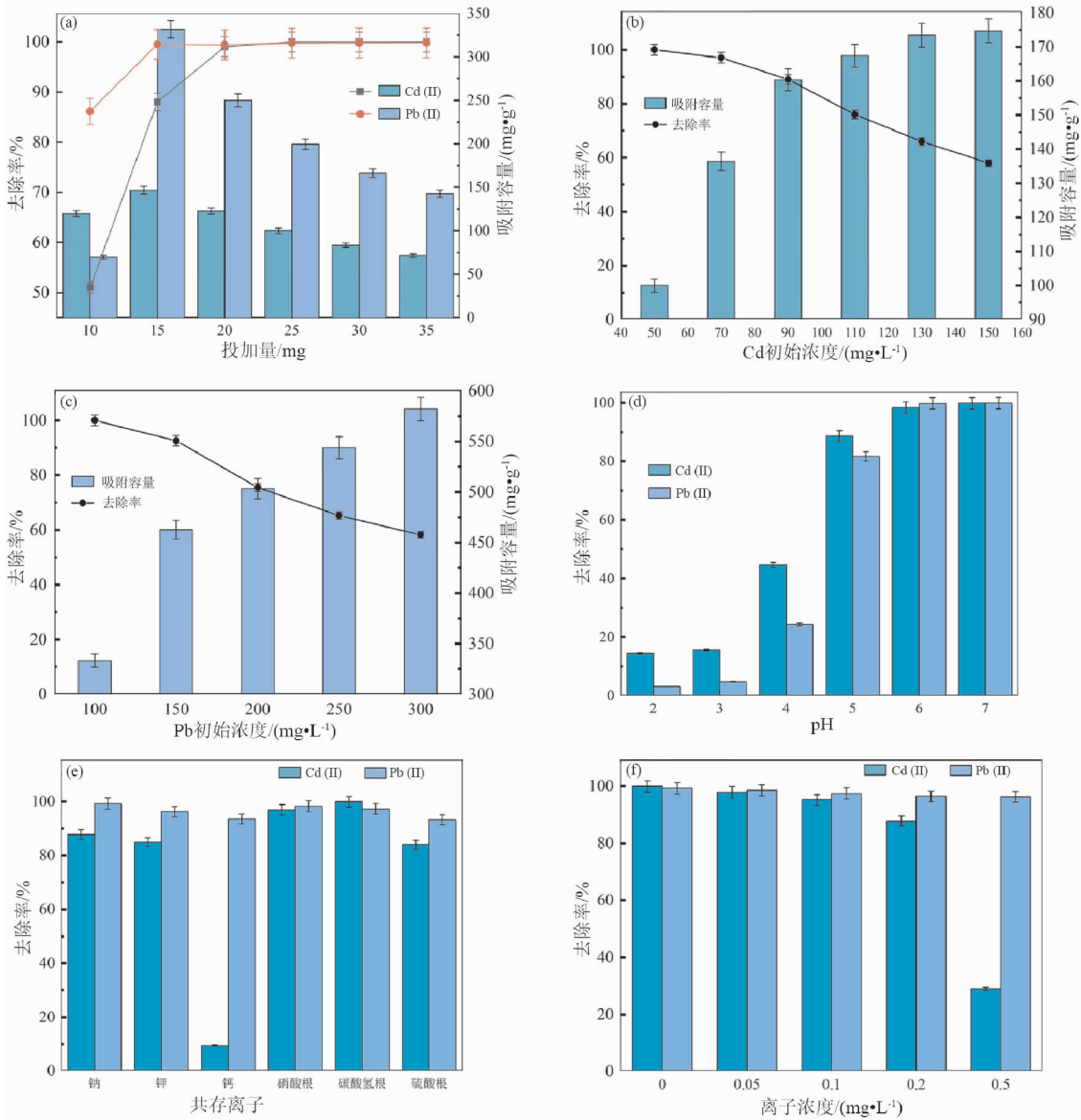


图 3 不同条件下 500-ATP-OH 吸附 Cd(II) 和 Pb(II) 的影响

Fig. 3 Influence of 500-ATP-OH adsorption on Cd(II) and Pb(II) under different conditions

图 3(b)、(c) 为重金属初始浓度对去除率与吸附容量的影响,总体都呈现为随着重金属初始浓度增大,去除率下降而吸附容量逐渐增加。当

重金属离子浓度较低时,如 Cd(II) 浓度低于 50 mg/L,500-ATP-OH 表面存在大量的空余吸附位点,有足够的活性位点可提供给 Cd(II) 直至重金

属离子全部被吸附。随着重金属离子浓度增加,吸附剂表面的活性位点逐渐被占据,吸附能力与去除率逐渐降低。而随着重金属初始浓度增大,提高了吸附剂材料与重金属离子之间的碰撞几率,增加了吸附的可能性,从而使吸附容量增加。

溶液 pH 值会直接影响重金属的形态、离子化程度以及吸附剂的表面电荷,是影响重金属与吸附剂亲和力的关键性因素^[26]。如图 3(d)所示,吸附材料 500-ATP-OH 对 Cd(II)、Pb(II)的去除率随 pH 的升高逐渐升高,最终趋于稳定。根据图 4 不同 pH 下 Zeta 电位结果可知,在 pH 增大过程中,吸附剂材料表面由正电荷转为负电荷,增加了吸附剂与重金属阳离子的静电吸附。此外,随着 pH 值增大,氢氧根离子含量增加,降低了氢离子的竞争吸附。

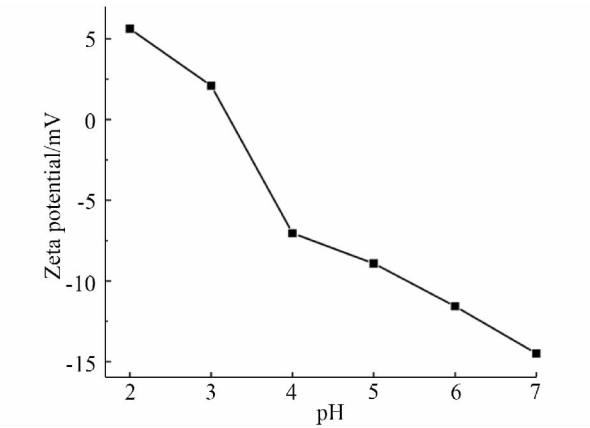


图 4 不同 pH 下 Zeta 电位图

Fig.4 Zeta potential plots at different pH values

由图 3(e)可知,阳离子中,钾离子和钠离子对 500-ATP-OH 吸附 Cd(II)有轻微抑制作用,主要是由于带正电荷离子与重金属离子同电荷相斥。而钙离子对吸附过程则有很强的抑制作用,除了同种电荷相斥影响外,还存在钙离子与 Cd(II)强烈的竞争吸附。由于钙离子的离子半径较大,其水合半径小而离子交换能力更强。此外,钙离子与水电离出的氢氧根离子生成微溶的氢氧化钙,导致溶液中剩余更多氢离子,酸性环境也会抑

制 Cd(II)的吸附。碳酸氢根离子由于其自身强碱弱酸性,与水电离产生的氢离子形成碳酸,而使剩余的氢氧根数量增多,这样溶液呈弱碱性,对吸附起到了一定的促进作用,以上与 pH 影响因素实验的结果一致。硝酸根离子及氯离子对 Pb(II)吸附过程影响不大。分别投加不同种类的盐于 100 mg/L Pb(II)溶液中,形成一定浓度的盐溶液,各阴阳离子对吸附 Pb(II)几乎无影响,说明 500-ATP-OH 对 Pb(II)的吸附主要为内层络合作用(专性吸附类型),不易受共存离子影响,这与 NaCl 离子强度影响规律一致。由图 3(f)可知,NaCl 对 Pb(II)吸附基本无干扰作用,而对 Cd(II)则不同。500-ATP-OH 对 Cd(II)的吸附率随钠离子浓度的升高逐渐下降,主要是由于高浓度钠离子引入增加了 Cd(II)与 500-ATP-OH 形成于自由层的双电层厚度,而双电层厚度的增加阻碍了 Cd(II)向 500-ATP-OH 材料表面移动;同时钠离子与 Cd(II)竞争结合 500-ATP-OH,占据有效活性位点并通过静电排斥 Cd(II),减弱了 500-ATP-OH 与 Cd(II)离子交换强度,造成吸附效率下降。

2.4 吸附行为及机理

2.4.1 吸附动力学

为了阐明 500-ATP-OH 对 Cd(II)和 Pb(II)的吸附动力学行为,探究 500-ATP-OH 随时间对 2 种重金属的吸附速率变化及吸附过程涉及的机理,明确控制吸附速率的步骤,对吸附数据进行拟一级和拟二级动力学模型拟合,拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知,500-ATP-OH 对 2 种重金属的拟二级动力学模型的相关系数均大于拟一级动力学模型,500-ATP-OH 对 Cd(II)、Pb(II)的理论吸附平衡容量与实验所测得的吸附平衡容量具有较高的相似性,整个吸附过程更符合拟二级吸附动力学模型,说明此过程中 Cd(II)和 Pb(II)在 500-ATP-OH 上的吸附主要作用为化学吸附,吸附速率是由离子交换作用或化学吸附剂吸附质相互作用决定的,而不是由传质决定的。

表 2 500-ATP-OH 拟一、二级动力学模型拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of the first and second order kinetic models of 500-ATP-OH

重金属	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	$q_{e,1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min	R^2	$q_{e,2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_2/min	R^2
Cd(II)	42.66	0.168 8	0.955 4	101.01	0.009 9	0.999 9
Pb(II)	54.86	0.011 7	0.936 2	332.23	0.000 9	0.999 9

为了进一步探究吸附过程中不同阶段的吸附速率,对动力学数据进行颗粒内扩散模型拟合和耶洛维奇动力学模型拟合,结果如图 5 所示。500-ATP-OH 对 Cd(II) 和 Pb(II) 吸附过程描述为三段线性拟合,分别为颗粒外扩散(膜扩散)阶段、颗粒内部扩散阶段、吸附反应阶段。如图 5 所示,颗粒内扩散模型拟合 500-ATP-OH 对 Cd(II) 和 Pb(II) 吸附过程呈线性,拟合得到的直线均未经过原点,说明限制吸附速率的因素除了粒子内扩散,第一阶段液膜扩散也起到关键作用。由表 3 拟合相关参数可知,500-ATP-OH 对 2 种重金属的吸附内扩散速率常数 $k_{d1} > k_{d2} > k_{d3}$,说明重金属离子从溶液扩散至吸附剂表面的速率是最快的,这一过程推动力最大。常数 C 代表与边界层

厚度正相关的参数,500-ATP-OH 吸附过程, C 值随时间延长及吸附推进而不断升高,说明液膜扩散对吸附的控制作用会随着吸附进程越来越大。三阶段相关系数中,前两阶段较高,说明膜扩散及颗粒内扩散可以更好描述吸附过程,这两个阶段为主导吸附的主要步骤。Elovich 方程的应用十分广泛,其假设随着吸附时间的积累,反应活化能越高,且吸附材料表面吸附位点分布不均匀。表 3 及图 5 为 500-ATP-OH 对 Cd(II) 和 Pb(II) 的 Elovich 模型拟合结果,可以看到 2 种金属的拟合相关系数均低于 0.9 ($R^2 = 0.836\ 9$ 、 $0.869\ 2$),代表吸附过程吸附材料表面非均匀吸附的可能性偏低。这与热力学等温线更符合 Langmuir 模型的结论是一致的。

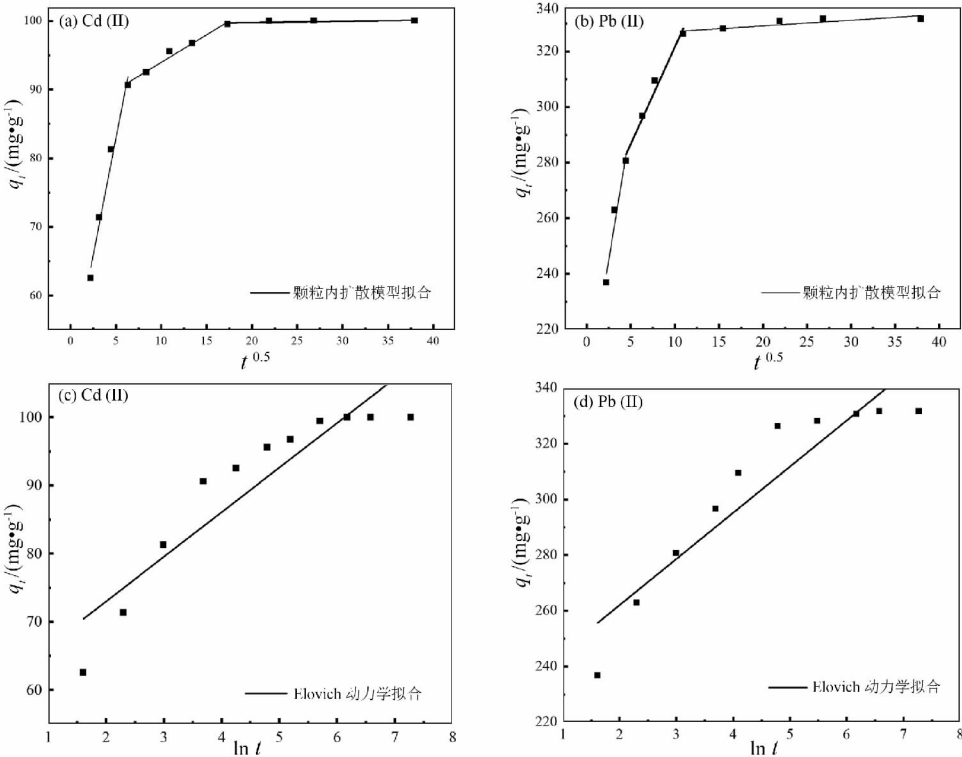


图 5 500-ATP-OH 对 Cd(II) 和 Pb(II) 的颗粒内扩散模型拟合和 Elovich 模型拟合

Fig.5 500-ATP-OH model fitting for Cd (II) and Pb (II) intra granular diffusion and Elovich model fitting

表 3 500-ATP-OH 颗粒内扩散动力学模型拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of the 500-ATP-OH intracellular diffusion kinetic model

重金属	$k_{d1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$k_{d2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$k_{d3}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	R^2_{d1}	R^2_{d2}	R^2_{d3}
	$C_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_3/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$			
Cd(II)	6.792 35	0.803 21	0.019 05	0.989 9	0.989 7	0.658 2
	48.940 9	85.932 7	99.374 9			
Pb(II)	19.192 50	6.976 40	0.204 30	0.956 9	0.979 1	0.778 7
	197.007 1	251.807 9	325.041 6			

2.4.2 吸附热力学及等温线

为了研究不同温度对 500-ATP-OH 吸附 Cd(II)、Pb(II)的影响,分析吸附材料在重金属溶液中吸附容量变化规律及机理,绘制了 Cd(II)、Pb(II)在不同温度下的吸附等温线,对曲线进行模型拟合,结果如图 6 所示。由图 6 可知,500-ATP-OH 对 Cd(II)、Pb(II)的吸附容量随着两者平衡浓度的升高逐渐增加。初期吸附阶段,吸附容量增加最快,随浓度继续增大速率变小。可以看出

2 种金属离子随温度的升高,最大吸附容量均显著提升。温度越高重金属的去除效果越好,表明吸附过程属于吸热反应^[27]。经过 2 种等温吸附模型分别拟合得知,500-ATP-OH 对重金属 Cd(II)、Pb(II)的吸附都更符合 Langmuir 模型,Langmuir 模型相关系数均高于 Freundlich 模型相关系数,且均大于 0.99,说明该吸附属于表面均匀的单分子层吸附过程。

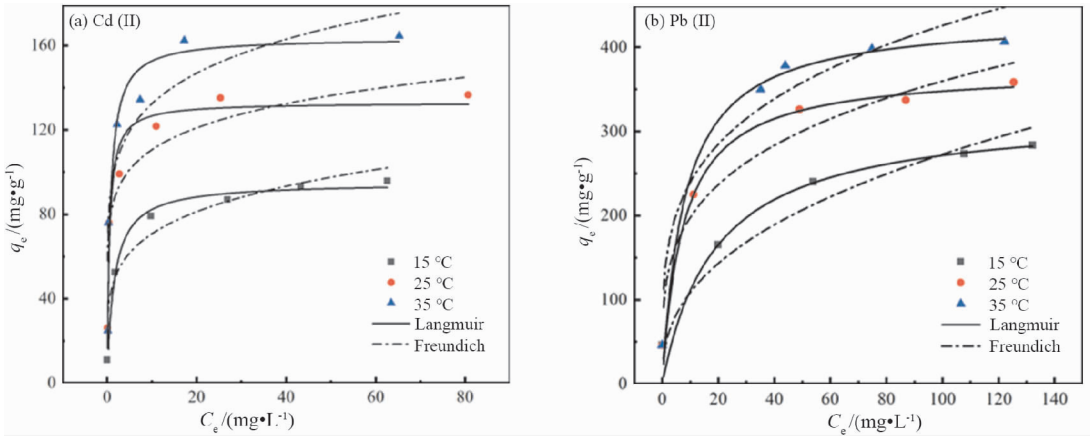


图 6 不同温度下 500-ATP-OH 对 Cd(II)和 Pb(II)的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Cd (II) and Pb (II) by 500-ATP-OH at different temperatures

吸附热力学为依据不同温度对吸附性能的影响,研究吸附过程热效应、自发性及驱动力。其计算公式为

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{3}$$

$$\Delta G = \Delta G - T\Delta S \tag{4}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5}$$

式中: G 为吉布斯自由能变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为理想气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T 为反应温度(K); H 为焓变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); K_d 为平衡常数; S 为熵变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

通过热力学相关公式计算出 500-ATP-OH 对 Cd(II)、Pb(II)的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS ,计算结果见表 4。由表可知,吉布斯自由能变 G 均小于零,说明 500-ATP-OH 对 Cd(II)、Pb(II)的吸附是自发的,且对应的吸附驱动力由 ΔG 绝对值大小表示,因此随着温度的升高,驱动力变大。500-ATP-OH 对 Cd(II)、Pb(II)的焓变 ΔH 为正值,为吸热反应,温度越高越有利于反应发生,这一结果与吸附等温实验中吸附容量随温度变化趋势一致。 ΔS 大于零代表熵增,说明吸附过程中体系混乱程度增加。

表 4 500-ATP-OH 吸附 Cd(II)和 Pb(II)的热力学方程拟合参数

Tab. 4 Thermodynamic equation fitting parameters for the adsorption of Cd (II) and Pb (II) by 500-ATP-OH

重金属	温度/K	$\Delta G/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Cd(II)	288	-1.659	4.16	0.161
	298	-2.558		
	308	-2.732		
Pb(II)	288	-2.770	9.82	0.044
	298	-3.187		
	308	-3.644		

2.5 吸附机理

图 7(a) 为 FTIR 分析吸附前后 500-ATP-OH 官能团位置及吸收峰强度变化情况。结果显示, 吸附重金属后位于 $3\,437\text{ cm}^{-1}$ 的 -OH 吸收峰减弱, 由原位置分别偏移至 $3\,436\text{ cm}^{-1}$ (吸附 Cd 离子后)、 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ (吸附 Pb 离子后), 这可能是由于氢氧根与重金属离子键合后产生了红移。 $1\,033\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si-O 特征峰减弱, 说明官能团与重金属发生了络合反应^[28]。由吸附动力学及吸附等温模型可知, 500-ATP-OH 对 2 种重金属的吸附主要为单分子层化学吸附, 这也与 FTIR 分析

得到的结果一致。改性后比表面积扩大、孔隙增加都增大了吸附活性位点。此外, 由改性前后 FTIR 的对比可知, Si-O-Si 的断裂使凹凸棒土的表面负电性增强也促进了重金属阳离子的吸附, NaOH 改性后凹凸棒内部金属阳离子被钠离子交换, 随后在吸附过程中钠离子又与重金属发生了离子交换, 这与图 7(b) XPS 中碱改性后产生 Na 1s 峰, 吸附后 Na 1s 峰消失的测试结果相一致, 进一步证明了离子交换和络合反应是 500-ATP-OH 吸附重金属的主要机制。

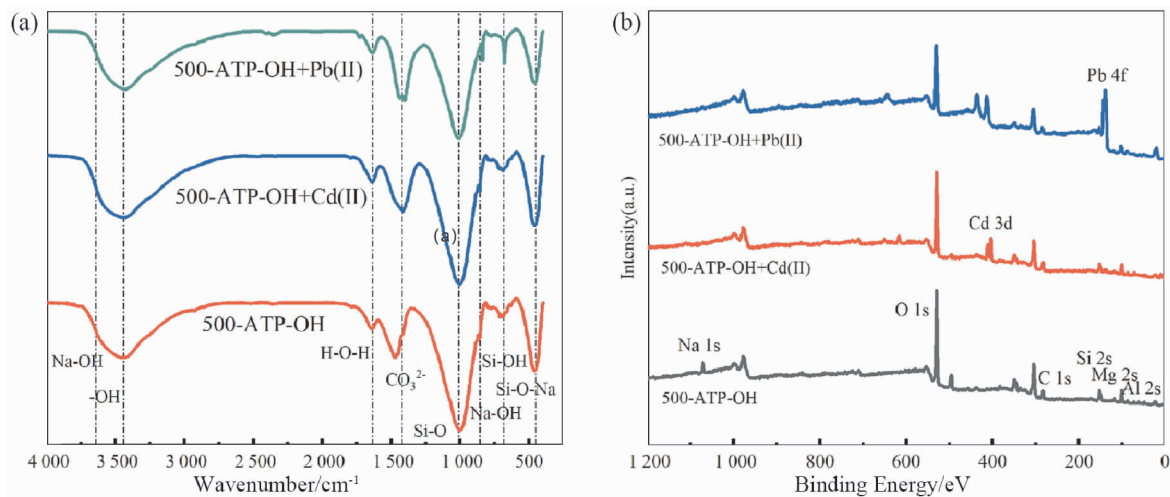


图 7 吸附前后 500-ATP-OH 的 FTIR 和 XPS 图

Fig. 7 FTIR and XPS of 500-ATP-OH before and after adsorption

3 结语

通过碱热改性工艺参数调控与吸附条件优化, 制备了对 Cd(II) 和 Pb(II) 2 种重金属离子均具有优异吸附性能的改性凹凸棒吸附材料 (500-ATP-OH)。吸附动力学分析显示, 吸附过程符合拟二级动力学模型, 表明以化学吸附为主, 且吸附速率受液膜扩散和颗粒内扩散控制。Langmuir 模型的拟合结果揭示了吸附过程为表面均匀的单分子层吸附, 理论吸附容量分别为 163.5 mg/g 和 436.5 mg/g 。吸附过程是自发的吸热反应, 温度升高有利于吸附效率的提升。材料表征分析表明, 500-ATP-OH 的比表面积和孔隙得到显著提升, 棒状结构尺寸细小化, 离子交换和络合反应是这 2 种重金属离子的主要吸附机制。研究表明通过碱热改性后的凹凸棒土显著提升其对 Cd(II) 和 Pb(II) 重金属离子的吸附性能, 其作为一种高效吸附材料在重金属污染治理领域具有较大的应

用潜力。

参考文献

- [1] AHMAD S Z N, SALLEH W N W, ISMAIL N H, et al. Effects of operating parameters on cadmium removal for wastewater treatment using zeolitic imidazolate framework-L/graphene oxide composite[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106139.
- [2] SUHANI I, SAHAB S, SRIVASTAVA V, et al. Impact of cadmium pollution on food safety and human health[J]. Current Opinion in Toxicology, 2021, 27: 1-7.
- [3] POUDEL M B, AWASTHI G P, KIM H J. Novel insight into the adsorption of Cr(VI) and Pb(II) ions by MOF derived Co-Al layered double hydroxide @ hematite nanorods on 3D porous carbon nanofiber network[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129312.
- [4] AZIMI A, AZARI A, REZAKAZEMI M, et al. Re-

- removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2017, 4(1): 37-59.
- [5] WANG W B, WANG A Q. Nanoscale Clay Minerals for Functional Ecomaterials: Fabrication, Applications, and Future Trends[M]. Cham: Springer International Publishing, 2019: 2409-2490.
- [6] MU B, WANG A Q. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 1274-1294.
- [7] GARCIA-ROMERO E, SUAREZ M. Sepiolite-palygorskite polysomatic series: Oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments[J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(8/9): 1653-1661.
- [8] CHRYSSIKOS G D, GIONIS V, KACANDES G H, et al. Octahedral cation distribution in palygorskite[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(1): 200-203.
- [9] GARCÍA-ROMERO E, SUÁREZ M. Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 86: 129-144.
- [10] WANG B, HU X L, ZHOU D, et al. Highly selective and sustainable clean-up of phosphate from aqueous phase by eco-friendly lanthanum cross-linked polyvinyl alcohol/alginate/palygorskite composite hydrogel beads[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298: 126878.
- [11] WANG W J, CHEN H, WANG A Q. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(2): 157-164.
- [12] MEKHILEF S, SAIDUR R, KAMALISARVESTANI M. Effect of dust, humidity and air velocity on efficiency of photovoltaic cells[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2920-2925.
- [13] 陶玲, 管天成, 刘瑞珍, 等. 热改性坡缕石对土壤 Cd 污染的钝化修复研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4): 782-790.
- TAO L, GUAN T C, LIU R Z, et al. Stabilization remediation of cadmium contaminated soil by using heat-modified palygorskite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 782-790.
- [14] 赵丹. 改性凹凸棒去除水中重金属[D]. 天津: 天津大学, 2017:60.
- [15] HUANG R L, LIN Q T, ZHONG Q F, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4): 4994-5008.
- [16] 孙雪妮, 陈懿媛, 谢洪德, 等. CTAB/Al₂O₃/ATP 复合材料对甲醇碳酸二甲酯的吸附分离性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(5): 994-1001.
- SUN X N, CHEN S Y, XIE H D, et al. Adsorption separation performance of methanol-dimethyl carbonate by CTAB/Al₂O₃/ATP adsorbent [J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2021, 37(5): 994-1001.
- [17] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [18] NOVAIS R M, CAETANO A P F, SEABRA M P, et al. Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 1137-1147.
- [19] YAN W C, LIU D, TAN D Y, et al. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 1052-1057.
- [20] TANG J, MU B, ZONG L, et al. One-step synthesis of magnetic attapulgite/carbon supported NiFe-LDHs by hydrothermal process of spent bleaching earth for pollutants removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 673-685.
- [21] WANG W B, TIAN G Y, ZHANG Z F, et al. From naturally low-grade palygorskite to hybrid silicate adsorbent for efficient capture of Cu(II) ions[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132: 438-448.
- [22] LIU Q F, YAO X, CHENG H F, et al. An infrared spectroscopic comparison of four Chinese palygorskites [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 96: 784-789.
- [23] WANG J, HAN P P, XIA Y. A cationic metal-organic framework for the highly efficient removal of thiocyanate from water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 287: 107-113.
- [24] FROST R L, DING Z. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 397(1/2): 119-128.
- [25] WANG W B, TIAN G Y, ZHANG Z F, et al. A simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high efficient adsorption of Methylene blue and Cu(II) ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 265:

228-238.

[26]

PELLERA F M, GIANNIS A, KALDERIS D, et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 96(1): 35-42.

[27]

CHEN H, ZHAO J, DAI G L, et al. Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen Cinnamomum Camphora leaves

[J]. Desalination, 2010, 262(1/2/3): 174-182.

[28]

CHEN C, LIU H B, CHEN T H, et al. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2015, 118: 239-247.

(编辑 李 波)