

文章编号: 1000-5862(2021)05-0420-06

黄原酸化改性凹凸棒土对 Pb^{2+} 的去除性能

李芙蓉, 贺莉萍

(甘肃中医药大学药理学教学部, 甘肃 定西 743000)

摘要: 以 NaOH 和 CS_2 为黄原酸化剂, MgSO_4 为稳定剂, 黄原酸化改性凹凸棒原土(N-XAP) 制得了黄原酸化凹凸棒土(X-ATP)。X-ATP 对 Pb^{2+} 具有良好的吸附性能, 采用单因素试验得到在其处理含 Pb^{2+} 模拟废水时的最佳条件为温度 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 、起始质量浓度 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附剂质量浓度 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值 $5.0 \sim 6.0$ 、振荡吸附时间 30 min, 最高去除率可达 99.82%, Pb^{2+} 残余质量浓度为 $0.720 0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于国家 1 级排放标准。对 X-ATP 及其原料进行了 SEM、XRD 和粒度分析等结构表征, 进一步佐证了其对于 Pb^{2+} 的良好吸附性能。

关键词: 黄原酸化凹凸棒土(X-ATP); 吸附; 去除; Pb^{2+}

中图分类号: O 643 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.05.16

0 引言

凹凸棒土在中国储量充足, 总储量占全球总量 50% 以上, 主要分布在江苏省盱眙县、安徽省明光市和甘肃省临泽县、靖远县等地区^[1], 现已探明远景储量超过 10 亿 t^[2]。凹凸棒土呈孔型链层状结构, 硕大的内表面积和表面能, 使其具有较强的吸附性能, 且其表面存在大量的可交换阳离子和羟基, 具有较高的离子交换性能, 可用于废水处理^[3-5]。但原状凹凸棒土含杂质量大, 影响其吸附性能, 经提纯、转型和改性可达到更好的吸附效能^[6-7]。以凹凸棒土改性制备新型水处理剂已是目前环保研究的重要热点^[8-9]。

随着社会经济的发展和工业规模的扩大, 含铅废水排放量与日俱增, 对水体污染问题日趋严重^[10]。铅对人体有毒害作用^[11-12], 正常人体血液含铅质量浓度应低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13]。 Pb^{2+} 对水体污染严重, 且持续时间长、难降解^[14]、易富集, 严重危害人体神经、生殖和免疫系统, 影响肝、脑、肾功能^[15-16], 甚至具有“三致”作用^[17], 对生态环境也有极大危害。 Pb^{2+} 污染已引起各界的高度重视^[18-19]。

含铅重金属废水处理方法主要有吸附法、化学沉淀法、膜分离法、电解法和离子交换法等。吸附法经济、高效、低耗、适应性强、操作简便, 吸附剂来源广泛^[20], 尤其对低浓度废水处理效果更佳。其他处理方法各有其优缺点。如离子交换法处理效果好,

但离子交换剂价格昂贵、再生及再生液处理工艺复杂; 电解法电流效率低、废水负荷量小、能耗高; 化学沉淀法会产生大量含水量大、重金属含量高的污泥, 后续脱水处理及处置比较困难等^[21-22]。因此, 上述方法都不同程度地存在二次污染、操作困难和费用较高等问题, 故以廉价矿物材料凹凸棒等黏土矿物吸附废水中重金属离子的研究受到广泛关注^[23]。

黄原酸基有机阴离子具有较强的捕集、螯合金属阳离子的能力, 研究者采用 NaOH 和 CS_2 为黄原酸化剂, 以 MgSO_4 为稳定剂, 改性各种环境友好高分子^[24-25]等, 并将其黄原酸化产物应用于对各种废水的处理中^[26]。本文将凹凸棒原土(N-ATP) 黄原酸化改性, 制备了黄原酸化凹凸棒土(X-ATP), 并以其吸附处理含 Pb^{2+} 模拟废水, 初步试验效果较好。进一步进行了 X-ATP 与其原料 N-ATP 的吸附性能的比较, 考察了待吸附液初始质量浓度、吸附剂质量浓度、吸附作用时间、吸附温度及 pH 值等因素对其吸附 Pb^{2+} 的吸附性能影响^[27]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 凹凸棒土原土(N-ATP, 取自甘肃省靖远县); 黄原酸化凹凸棒土(X-ATP, 自制, 100 目); 二次蒸馏水(自制); $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaOH 、 HCl 、 CS_2 、

收稿日期: 2021-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(21865030), 甘肃省教育科学“十三五”规划课题(GS[2019]GHB2150)和甘肃中医药大学定西校区校级教改重点课题(JGZD201903)资助项目。

作者简介: 李芙蓉(1971—), 女, 甘肃甘谷人, 副教授, 主要从事分析化学教学、环境友好高分子和中药材绿色养护研究。

E-mail: lfgrfz@163.com

MgSO_4 、 CH_3COCH_3 均为国产分析纯试剂。

仪器: ZHWY-2102 型恒温振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司); 岛津 AA-6880 型原子吸收分光光度计(上海岛津国际贸易有限公司); D/MAX-2500x 型多晶粉末 X-射线衍射仪(日本理学株式会社); nano series Zetasizer 粒径测试仪(Malvern Instruments Ltd., UK); hitachi s4800 场发射低真空扫描电子显微镜(日本日立公司)。

1.2 实验

1.2.1 吸附剂的制备过程 黄原酸化凹凸棒土(X-ATP)制备工艺为

凹凸棒原土(N-ATP) $\xrightarrow[\text{分散}]{\text{加水}}$ 凹凸棒土浆液 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{NaOH}}$ 乳白色土浆 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{CS}_2}$ 乳黄色土浆 $\xrightarrow[\text{洗涤3次}]{\text{MgSO}_4}$ 淡蓝绿色土浆 $\xrightarrow[\text{抽滤,干燥}]{\text{丙酮洗涤3次}}$ 灰蓝色粗粒土 $\xrightarrow[\text{过100目筛}]{\text{研磨}}$ 淡灰蓝色粉末黄原酸化凹凸棒土(X-ATP)。

1.2.2 X-ATP 吸附剂对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附试验 (i) 含铅贮备液的配制. 精密称取一定量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (A. R.) 用二次蒸馏水溶解, 定量转移至容量瓶中, 滴加适量浓硝酸后定容, 配制成 Pb^{2+} 质量浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Pb^{2+} 贮备溶液, 密封备用. (ii) 吸附实验方法. 将 50 mL 已知准确质量浓度的含 Pb^{2+} 模拟废水加入 200 mL 的具塞锥形瓶中, 加入待定质量的吸附剂, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 或 NaOH 调节模拟废水的 pH 值, 恒温振荡(转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 待定时间, 稍静置后过滤, 滤液进行残余 Pb^{2+} 质量浓度测定。

1.2.3 Pb^{2+} 质量浓度的测定 将吸附实验后的滤液采用岛津 AA-6880 型原子吸收分光光度计测定其吸光度, 测试条件为灯电流 15 mA、波长 283.3 nm、狭缝宽度 0.7 nm、乙炔流速 $0.154 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、空气流速 $0.38 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、火焰高度 5 mm. 计算 Pb^{2+} 残余浓度, 按下面公式计算 Pb^{2+} 的去除率:

$$\text{去除率}/\% = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\%, \quad (1)$$

其中 c_0 为吸附前模拟废水中 Pb^{2+} 的起始质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为吸附后模拟废水中 Pb^{2+} 的残余质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

准确称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (A. R.) 159.85 mg 于小烧杯中, 用二次蒸馏水溶解后定量转移至 1 L 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 得 Pb^{2+} 质量浓度为 $100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Pb^{2+} 标准溶液, 备用. 精密移取

$100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含 Pb^{2+} 标准溶液 10.0 mL, 用二次蒸馏水稀释至 100.0 mL, 得 Pb^{2+} 质量浓度为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Pb^{2+} 标准溶液. 再精密移取质量浓度为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 标准溶液各 0.1. 0、2.0、4.0、8.0 mL 置于已编号为 1~5 的 10 mL 比色管中, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 得到质量浓度分别为 0.1. 0、2.0、4.0 和 8.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液. 精密移取 3.0 mL $100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液置于编号为 6 的 25 mL 比色管中, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 得质量浓度为 $12.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 标准溶液^[28]. 以二次蒸馏水作为参比溶液, 按 1.2.3 节的实验条件测定 1~6 号标准溶液的吸光度值(A), 以 A 为纵坐标, 以 Pb^{2+} 的质量浓度(c)为横坐标, 求得回归方程为 $A = 0.0805c + 0.0101$, $R^2 = 0.9993$. Pb^{2+} 溶液的标准曲线如图 1 所示。

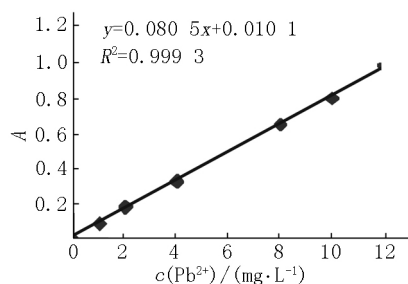


图1 Pb^{2+} 溶液的标准曲线

2.2 X-ATP 及其原料土(N-ATP)对含 Pb^{2+} 模拟废水吸附性能初步试验

在室温和 pH 值为 5.0~6.0 的条件下, 取 2 组 200 mL 的具塞磨口锥形瓶分别依次编号为 X-ATP1~X-ATP7、N-ATP1~N-ATP7. 然后各加入 Pb^{2+} 质量浓度 $c_0 = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟废水 50 mL, 按编号分别加入 X-ATP、N-ATP 吸附剂, 吸附剂加入量 1~7 号分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 3.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 恒温振荡(转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 吸附 60 min, 稍静置后过滤, 测定滤液吸光度, 计算 Pb^{2+} 残留质量浓度, 并按式(1)计算去除率, 实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当吸附剂加入质量浓度为 2.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, X-ATP 和 N-ATP 对 Pb^{2+} 的去除率分别为 98.96% 和 53.59%; 当吸附剂加入质量浓度为 3.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, X-ATP 和 N-ATP 对 Pb^{2+} 的去除率分别为 99.58% 和 57.65%; 当吸附剂加入质量浓度为 3.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, X-ATP 和 N-ATP 对 Pb^{2+} 的去除率分别为 99.78% 和 56.77%。由 X-ATP 吸附处理后的溶液残余 Pb^{2+} 质量浓度为 $0.8800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于国家工业废水 1 级排放标准(最高为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[29]. 可见, X-ATP 对 Pb^{2+} 的吸附能力比其原料土 N-ATP 更强, 同时利用 X-ATP 吸附还有一个明显的特点是吸附后很容易沉降, 稍静置, 吸附剂即可沉淀, 故有必要进行 X-ATP 吸附去除 Pb^{2+} 的各种影响因素的进一步考察。

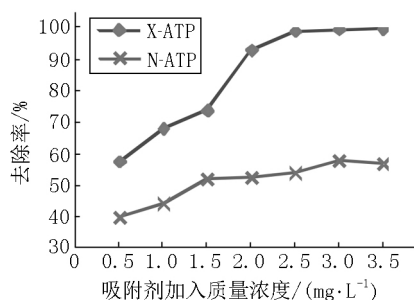


图2 X-ATP及其原料N-ATP对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附

2.3 X-ATP对 Pb^{2+} 吸附性能的影响因素

X-ATP对 Pb^{2+} 的吸附与其结构、纯度等有关,还与其他诸多因素有关,本文重点考察在废水中 Pb^{2+} 的起始质量浓度、吸附剂用量、待吸附液温度、吸附时间、pH值等对X-ATP吸附 Pb^{2+} 能力的影响。

2.3.1 Pb^{2+} 起始质量浓度对X-ATP吸附 Pb^{2+} 的影响 取1组200 mL的具塞磨口锥形瓶,分别加入 Pb^{2+} 质量浓度为20、50、100、200、300、500、800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟废水各50 mL,在25℃和pH值为5.0~6.0的条件下,X-ATP吸附剂用量为2.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡吸附(转速为300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)时间为60 min,考察在不同 Pb^{2+} 起始质量浓度时X-ATP的吸附性能,结果如图3所示。

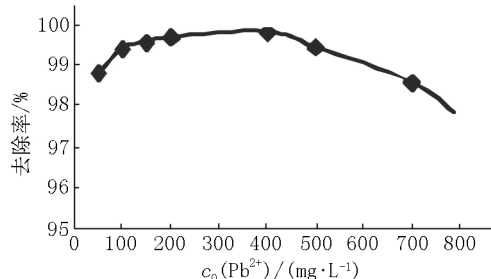
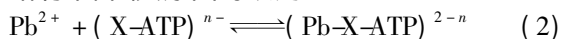


图3 起始质量浓度对X-ATP Pb^{2+} 吸附的影响

由图3可知,当被吸附模拟废水中 Pb^{2+} 起始质量浓度较低时,对 Pb^{2+} 的去除率随着 Pb^{2+} 质量浓度升高而增加,当起始质量浓度为400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,达到最高为99.80%,残余 Pb^{2+} 质量浓度为0.800 0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但当 Pb^{2+} 起始质量浓度超过400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后去除率略有下降,其原因可以用



表示的吸附平衡来解释。在其他条件不变时,升高 Pb^{2+} 的质量浓度有利于吸附反应向正反应方向进行,X-ATP对 Pb^{2+} 的吸附量增加。但当 Pb^{2+} 的起始质量浓度超过400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,虽然吸附量继续增加,但 Pb^{2+} 的残余质量浓度也升高。当 Pb^{2+} 起始质量浓度为500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,虽然去除率仍高达到99.43%,但此时 Pb^{2+} 残余质量浓度却超过了1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以,为了能够达到排放标准,选定 Pb^{2+} 的起始质量浓度为400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3.2 吸附剂质量对X-ATP吸附 Pb^{2+} 的影响 在12个200 mL的具塞磨口锥形瓶中各加入质量浓度

为 $c_0 = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含 Pb^{2+} 模拟废水50 mL,振荡吸附(转速为300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)60 min,在25℃及pH值为5.0~6.0的条件下,X-ATP吸附剂加入质量浓度分别为0.1、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5和5.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,考察X-ATP用量对其吸附 Pb^{2+} 性能的影响,结果如图4所示。由图4可知,在 Pb^{2+} 的质量浓度相同的模拟废水中,随着吸附剂质量浓度的增加,吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率提高。由式(2)吸附平衡可知,吸附剂质量浓度增加有利于吸附反应向正反应方向进行,故吸附后溶液中残余 Pb^{2+} 质量浓度降低,即去除率随着吸附剂用量增加而增加。当吸附剂质量浓度超过2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,虽然去除率都高达99.23%以上,但整体增幅相对趋缓。考虑实际应用中的处理费用,选定吸附剂质量浓度为2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

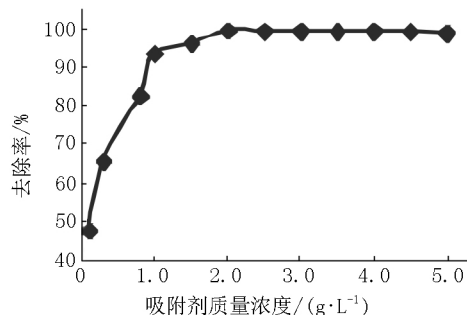


图4 吸附剂质量浓度对吸附 Pb^{2+} 的影响

2.3.3 吸附作用时间对X-ATP吸附 Pb^{2+} 的影响

在9个200 mL的具塞磨口锥形瓶中各加入质量浓度 $c_0 = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含 Pb^{2+} 模拟废水50 mL,在25℃,pH值为5.0~6.0的条件下,吸附剂加入质量浓度为2.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,考察振荡吸附(转速为300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)时间对X-ATP吸附剂吸附 Pb^{2+} 的影响,结果如图5所示。

由图5可知,在吸附作用进行的前30 min的初始阶段中,X-ATP吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率随吸附时间增加而明显升高,在吸附30 min时达到了99.82%, Pb^{2+} 的残余质量浓度为0.680 0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而后随着吸附时间增长去除率仍然高于99.03%,但整体略呈下降趋势。由此可推测X-ATP吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附以物理吸附为主^[30],吸附过程进行得很快,达到平衡所需时间较短,故后续实验吸附时间采用30 min。

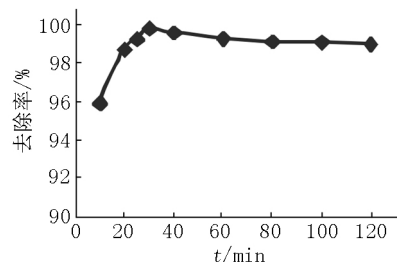


图5 吸附时间对吸附 Pb^{2+} 的影响

2.3.4 温度对 X-ATP 吸附 Pb^{2+} 的影响 在 9 个 200 mL 的具塞磨口锥形瓶中各加入质量浓度 $c_0 = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含 Pb^{2+} 模拟废水 50 mL,在 pH 值为 5.0~6.0 的条件下,吸附剂加入质量浓度为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 振荡吸附(转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 时间 30 min,改变待吸附含 Pb^{2+} 模拟废水的温度,考察温度对 X-ATP 吸附 Pb^{2+} 的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知, Pb^{2+} 的去除率随温度升高而增加,原因可能是温度升高模拟废水中离子运动速度加快,增加了 Pb^{2+} 与 X-ATP 颗粒表面的有效碰撞机会,加快 Pb^{2+} 在吸附剂表面和微细孔内扩散,从而加快吸附反应速率。在 20~25 °C 时去除率最高为 99.81%, 残余质量浓度远低于国家排放标准。故选定实验温度为 20~25 °C。

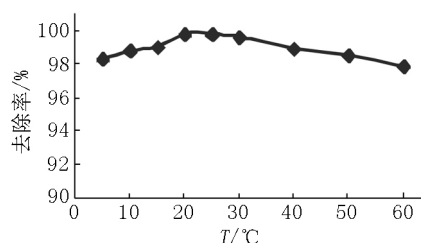


图6 吸附液温度对吸附 Pb^{2+} 的影响

2.3.5 pH 值对 X-ATP 吸附 Pb^{2+} 的影响 在 9 个 200 mL 的具塞磨口锥形瓶中各加入质量浓度 $c_0 = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含 Pb^{2+} 模拟废水 50 mL,在自然水温条件下,用玻璃棒小心蘸取少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 或 NaOH 溶液,搅拌模拟废水调节其 pH 值至待定值, X-ATP 吸附剂加入质量浓度为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 振荡吸附(转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 30 min,考察含 Pb^{2+} 模拟废水 pH 值对 X-ATP 吸附 Pb^{2+} 的影响,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,当 pH 值为 3.0~9.0 时, Pb^{2+} 的去除率均在 99.02% 以上,当溶液 pH 为 5.0 和 6.0 时 Pb^{2+} 的去除率分别为 99.79% 和 99.81%, 残余质量浓度低于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的国家最低排放标准。当溶液 pH 值为 7.0、8.0 和 9.0 时 Pb^{2+} 的去除率分别为 99.80%、99.59% 和 99.69%。在 pH 值为 3.0~7.0 时 Pb^{2+} 的去除率随 pH 值的增大呈上升趋势,之后略有下降,但在整个测试范围内 Pb^{2+} 的去除率都较高,这表明 pH 值对 Pb^{2+} 的去除效果影响不太明显。当 pH 值为 6.0 时 Pb^{2+} 的去除率最高,原因可能是除了 X-ATP 吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附去除外,随着 pH 值升高, Pb^{2+} 本身会与 OH^- 结合,生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,此时 X-ATP 的加入既有对 Pb^{2+} 的吸附作用,又起到晶种作用,加速 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的沉降。但因 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为两性氢氧化物^[31],当 pH 值过高时 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 会出现“返溶”现象。因此,在实际应用中调节含 Pb^{2+} 模拟废水的 pH 值为 5.0~6.0。

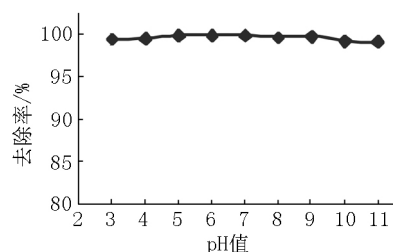


图7 pH 值对吸附 Pb^{2+} 的影响

2.4 X-ATP 吸附剂及其原料结构和形貌表征

2.4.1 X-射线衍射分析(XRD) 利用多晶粉末 X-射线衍射仪对凹凸棒土原土(N-ATP) 和黄原酸化凹凸棒土(X-ATP) 进行 XRD 分析,检测层间距的变化。测试条件: 粉体样品, Cu 靶($K\alpha$), 管电压/管电流为 $40 \text{ kV}/100 \text{ mA}$, 扫描角度范围为 $10^\circ \sim 65^\circ$, 扫描速率为 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。图 8 分别为 N-ATP 和 X-ATP 的 XRD 图。由图 8 可知 2 者的 2θ 角在 45° 之后峰的峰形、位置与强度基本相同。与 N-ATP 比较, X-ATP 在 2θ 为 13.1919° 、 16.0996° 和 22.9847° 处的 3 个凹凸棒土的特征小峰位置变化很小(N-ATP 的 2θ 角分别为 13.3929° 、 16.1330° 和 23.8871°), 但峰形变得宽且钝。同时, N-ATP 和 X-ATP 在 $2\theta = 19.7761^\circ$ 、 26.6277° 和 35.0168° 处的 3 组主要强峰位置基本无改变,但 X-ATP 的 3 组主要强峰较 N-ATP 的均有所减弱。另外, N-ATP 在 30.9392° 处有 1 个小峰, X-ATP 在此处及附近未出现此峰,但 X-ATP 在 35.7575° 处出现了 1 个小的新峰。所有这些不同均可能是经由黄原酸化后凹凸棒土中的部分羟基被黄原酸基所取代所致。

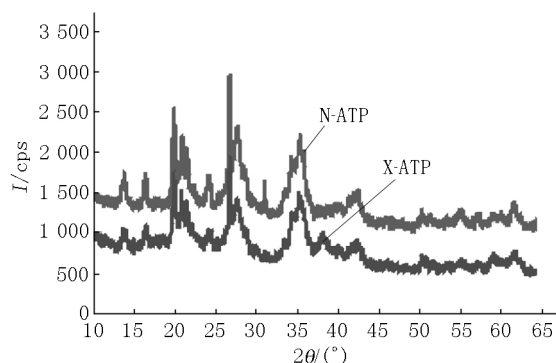
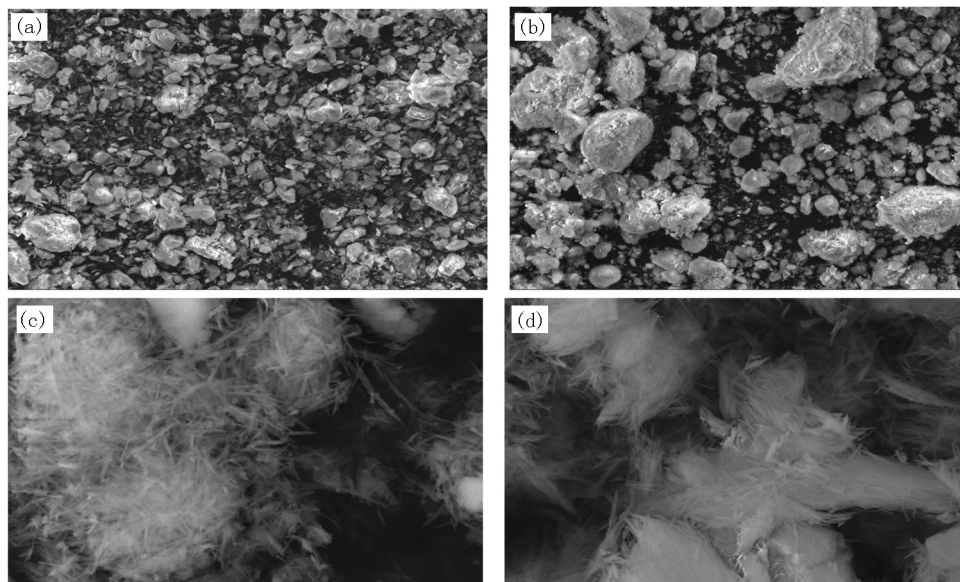


图8 N-ATP 和 X-ATP 的 XRD 分析图

2.4.2 扫描电镜分析(SEM) 图 9 为 2 组(放大倍数不同) 凹凸棒土原土(N-ATP) 和黄原酸化凹凸棒土(X-ATP) 的扫描电镜(SEM) 图。由 2 者的 $\times 1000$ 的扫描图(见图 9(a)、(b)) 可以看到, X-ATP 的颗粒较 N-ATP 明显增大,同时由 2 者的 $\times 20000$ 的扫描图(见图 9(c)、(d)) 可以清楚地看到凹凸棒土的毛发状、纤维状或毛毯状的形貌^[32]。相比较而言, N-ATP 晶束较长,且相互间致密聚集,更多显示的是晶束的集合或聚集体^[33];而 X-ATP 的晶束细且短,

相互间结合得相对松散. 因此, 黄原酸化改性可能使凹凸棒土内部的细长、致密而有序的晶束被破碎、折

断和分散, 进而增大了微晶表面的粗糙度, 从而提高了其有效比表面积, 使其吸附性能提高.



(a) N-ATP (b) X-ATP, $\times 1\,000$; (c) N-ATP (d) X-ATP, $\times 2\,000$.

图9 N-ATP 和 X-ATP 扫描电镜图

2.4.3 粒度分析 用 Zetasizer(nano series) 粒径测试仪进行粒度分析, 粒度测试范围为 $10\,\mu\text{m} \sim 0.3\,\text{nm}$, 温度范围为 $0 \sim 90\,^{\circ}\text{C}$, pH 值范围为 $2 \sim 12$. 取样品约 $20\,\text{mg}$ 置于 $10\,\text{mL}$ 小试管中, 加 $5\,\text{mL}$ 蒸馏水, 加塞, 在 $25\,^{\circ}\text{C}$ 下, 在超声波清洗器中超声 $5\,\text{min}$, 在同温下进行粒度分析, 结果如表 1 所示. 由表 1 可以看出, X-ATP 平均粒径是其原料 N-ATP 的 6 倍,

N-ATP 平均粒径为 $1.018\,\mu\text{m}$, 出现 3 个峰, 粒径分别为 1.262 、 0.173 和 $5.126\,\mu\text{m}$, 所占百分比分别为 87.9% 、 6.9% 和 5.2% ; X-ATP 平均粒径为 $5.872\,\mu\text{m}$, 仅出现 1 个峰, 粒径为 $1.159\,\mu\text{m}$, 所占百分比为 100% . 因此有机改性使得其原料的颗粒增大, X-ATP 颗粒远大于其原料, 因此吸附 Pb^{2+} 后易于沉降.

表1 X-ATP 和 N-ATP 粒度分析结果

编号	样品名	$T/^{\circ}\text{C}$	平均粒径/nm	峰 1 粒径/nm	峰 2 粒径/nm	峰 3 粒径/nm	Pk1/%	Pk2/%	Pk3/%
1	N-ATP	25	1 018	1 262	173	5 126	87.9	6.9	5.2
2	X-ATP	25	5 872	1 159	0	0	100	0	0

3 小结

1) X-ATP 对 Pb^{2+} 的吸附性能良好, 以其对含 Pb^{2+} 模拟废水进行吸附处理, Pb^{2+} 的去除率较高. X-ATP 处理含 Pb^{2+} 模拟废水的最佳条件是温度为 $20 \sim 25\,^{\circ}\text{C}$ 、模拟废水 Pb^{2+} 起始质量浓度为 $400\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、X-ATP 吸附剂质量浓度为 $2.0\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 $5.0 \sim 6.0$ 、振荡(转速为 $300\,\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 吸附时间为 $30\,\text{min}$. 在此条件下, Pb^{2+} 的去除率最高可达 99.82% , Pb^{2+} 残余质量浓度为 $0.720\,0\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于国家 1 级排放标准;

2) 通过对 X-ATP 及其原料 N-ATP 的 SEM、XRD 和粒度分析进一步佐证了 X-ATP 对 Pb^{2+} 的良好吸附性能, 为黏土矿物的改性和应用提供了理论参考和技术指导.

4 参考文献

- [1] 王文波, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料 [J]. 中国科学: 化学 2018, 48(12): 1432-1451.
- [2] 籍向东, 王智璇, 王苏花, 等. 改性凹凸棒石的制备及其催化性能研究 [J]. 广州化工 2021, 49(4): 33-36.
- [3] Fu Cheng, Zhu Xiaping, Dong Xun. Study of adsorption property and mechanism of lead(II) and cadmium(II) onto sulfhydryl modified attapulgite [J]. Arabian Journal of Chemistry 2021, 14(2): 102960-.
- [4] 杨秀敏. 凹凸棒石对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附实验研究 [J]. 中国矿业 2020, 29(11): 94-99.
- [5] 王坤坤, 王永强, 刘芳. 凹凸棒石在环境保护中的应用 [J]. 化工新型材料 2016, 44(5): 224-226.
- [6] 杨宜珺. 改性凹凸棒石络合重金属的超滤处理效果与影响机制研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学 2020.
- [7] 柏文博. 盐改性凹凸棒黏土吸附剂的吸附性能研究

- [D]. 兰州: 兰州交通大学 2020.
- [8] 李文翠. 凹凸棒土改性条件的探究及对污水中重金属离子的去除研究 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学 2018.
- [9] 杨敏, 王丽娟, 宋岩. 凹凸棒石吸附重金属的研究进展 [J]. 硅酸盐通报 2019, 38(11): 3445-3449, 3464.
- [10] 尚宏儒. 镁化合物负载玉米芯生物炭的制备及其 $Pb(II)$ 吸附性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 2019.
- [11] 王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 83-90.
- [12] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估 [J]. 环境科学, 2019, 40(1): 439-455.
- [13] 闫洪志, 杨晓超, 张斌, 等. 磁性氧化石墨烯对水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2016, 33(5): 656-663.
- [14] 李芳蓉. 膨润土的改性及其在废水处理中的应用研究 [D]. 兰州: 西北师范大学 2007.
- [15] Bhuiyan M A, Parvez L, Islam M A, et al. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh [J]. Journal of Hazardous Materials 2010, 173(1/2/3): 384-392.
- [16] Jarup L. Hazards of heavy metal contamination [J]. Brit Med Bull 2003, 68(1): 167-182.
- [17] 刘坤, 閻明勇, 汤睿, 等. $Pb(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cu(II)$ 在碱性钙基膨润土上的竞争吸附 [J]. 非金属矿, 2019, 42(1): 17-20.
- [18] Khan Khalid. Adsorption properties of magnesium phosphate cement-based adsorption materials for lead Ions [D]. 绵阳: 西南科技大学 2020.
- [19] 吴征帅, 余胜, 廖运文, 等. 多杂环改性碳纳米管的合成及对水中铅离子的吸附 [J]. 西华师范大学学报: 自然科学版 2019, 40(3): 1-6.
- [20] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社 2000.
- [21] 付逸群, 于颖敏. 化学沉淀反应在工业废水处理中的应用 [J]. 山东化工 2020, 49(4): 244-246.
- [22] 郭亚丹, 宫志恒, 李玲, 等. 生物聚合硫酸铁去除铅离子的絮凝机理研究 [J]. 东华理工大学学报: 自然科学版 2019, 42(3): 279-284.
- [23] 田漪兮, 李宏伟, 谢晶晶, 等. 黏土质白云岩去除水中铅离子作用及机理 [J]. 岩石矿物学杂志 2017, 36(1): 104-109.
- [24] 周洋凯, 罗义, 李延博, 等. 改性膨润土对印染废水中染料的吸附效果研究 [J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版 2018, 41(3): 252-255.
- [25] Anbia M, Hariri S A, Ashrafizadeh S N. Adsorptive removal of anionic dyes by modified nanoporous silica SBA-3 [J]. Appl Surface Sci 2010, 256(10): 3228-3233.
- [26] 谢婷. 两性复配修饰膨润土和两性磁性膨润土对 $Cd(II)$ 和 $Cr(VI)$ 的吸附研究 [D]. 西安: 西北农林科技大学 2019.
- [27] 俞旭唯, 万瑀, 王莹茹. 累托石吸附处理含铅废水试验结果 [J]. 水资源研究 2020, 9(3): 344-352.
- [28] 王程, 张玉全, 李治军, 等. 微波热裂解-KOH 活化制备杏壳活性炭及其对甲基橙的吸附性能 [J]. 化工新型材料 2020, 48(3): 207-212.
- [29] 喻林. 水质监测分析方法标准实用手册(四) [M]. 北京: 中国环境科学出版社 2002.
- [30] 吴珏, 张聪男, 吴青兰, 等. 米糠不溶性膳食纤维的提取及吸附铅离子探究 [J]. 中国食品学报 2020, 20(2): 154-161.
- [31] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社 2011.
- [32] 赵家政, 徐洮. 分析电子显微实用手册 [M]. 宁夏人民出版社 1996.
- [33] 代伟伟, 刘义新. 安徽明光凹凸棒土盐酸改性前后的矿物学特征及其孔结构 [J]. 矿物学报, 2005, 25(4): 393-398.

The Study of Adsorption Performance of Organic Modified Attapulgite for Pb^{2+}

LI Fangrong, HE Liping

(Department of Pharmaceutical Teaching, Gansu University of Chinese Medicine, Dingxi Gansu 743000, China)

Abstract: Using NaOH and CS_2 as xanthogens, $MgSO_4$ as stabilizers and xanthate modifies attapulgite (N-XAP) to prepare xanthate attapulgite (X-ATP). X-ATP has good adsorption performance for Pb^{2+} . The single factor test is used to obtain the best conditions for treating simulated wastewater containing Pb^{2+} : temperature 20—25 °C, initial concentration 400 $mg \cdot L^{-1}$, adsorbent dosage 2.0 $g \cdot L^{-1}$, pH 5.0—6.0, shaking adsorption time 30 min. The highest removal rate can reach 99.82%, and the Pb^{2+} residual concentration is 0.720 0 $mg \cdot L^{-1}$, which is lower than the national first-level emission standard. The structural characterization of X-ATP and its raw materials by SEM, XRD and particle size analysis further prove its good adsorption performance for Pb^{2+} .

Key words: xanthate modified attapulgite; adsorption; removal; Pb^{2+}

(责任编辑: 刘显亮)