环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对 Cd(Ⅱ)吸附性能

谢厦[1,2], 徐应明[1,2], 闫翠侠[1,3], 罗文文[1,2], 孙约兵[1,2*]

(1. 农业农村部环境保护科研监测所,农业农村部产地环境污染防控重点实验室,天津 300191; 2. 农业农村部环境保护科研监测所,天津市农业环境与农产品安全重点实验室,天津 300191; 3. 新疆农业大学草业与环境科学学院,乌鲁木齐 830052)

摘要: 为强化海泡石(Sep)对溶液中 Cd^{2+} 的吸附性能,采用酸碱复合改性处理获得改性海泡石(ABsep),借助氮气吸脱附等温线、SEM-EDS、TEM、FTIR 和 XRD 等技术分析了改性前后海泡石的结构特征,采用静态吸附实验研究了时间、ABsep/Cd^{2+} 质量比、温度、吸附剂用量、pH 及共存离子等因素对 ABsep 吸附 Cd^{2+} 的影响. 结果表明,ABsep 孔隙结构发达,比表面积、平均孔径和孔容分别较改性前增加 66.1%、15.7% 和 34.8%,可交换性离子含量有所增加,主要成分为 SiO_2 和 $Mg(OH)_2$. 改性前后海泡石对 Cd^{2+} 吸附过程能较好地以准二级动力学方程和 Langmuir 模型进行拟合,且均为自发吸热反应,以化学吸附为主并伴有物理性吸附;最佳 ABsep/Cd^{2+} 质量比为 3∶1;298 K 时 Sips 拟合 ABsep 对 Cd^{2+} 最大饱和吸附量为 142.43 $mg \cdot g^{-1}$,为改性前海泡石的 3.55 倍;随着吸附剂投加量的增加,Cd^{2+} 吸附量表现为先增大后减小,最佳用量为 0.3 $g \cdot L^{-1}$;ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附量随溶液初始 pH 的升高而增加,最佳 pH 为 7;不同浓度 K^+、Na^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的存在均会对 Cd^{2+} 的吸附产生一定的抑制作用,其中 Mg^{2+} 的抑制作用最强.

关键词:海泡石;酸碱改性;镉;亚结构特征;吸附

中图分类号: X131 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0293-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201906226

Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(Ⅱ)

XIE Sha[1,2], XU Ying-ming[1,2], YAN Cui-xia[1,3], LUO Wen-wen[1,2], SUN Yue-bing[1,2*]

(1. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. College of Grassland and Environment Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: To enhance the adsorption capacity of sepiolite (Sep) on Cd^{2+} in solution, an acid-base Sep (ABsep) was obtained using the method of combined acid-base modification. The structural properties of Sep and ABsep were analyzed by adsorption-desorption isotherms of N_2, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray powder diffraction (XRD). Static adsorption experiments were carried out to evaluate the effects of time, mass ratio of ABsep/Cd^{2+}, temperature, adsorbent dose, pH, and co-existing ions on the adsorption of Cd^{2+} by ABsep. The results showed that the pore structure of the ABsep was more developed than that of Sep. In comparison to Sep, the specific surface area, average pore diameter, and pore volume of ABsep increased by 66.1%, 15.7%, and 34.8%, respectively, and the exchangeable ion contents also increased. The main components of the ABsep were SiO_2 and $Mg(OH)_2$. The adsorption process of Cd^{2+} by Sep and ABsep could be well fitted with a pseudo-second-order kinetic equation and Langmuir isotherm, and both were spontaneous endothermic reactions, which were mainly chemical adsorption along with physical adsorption. The best mass ratio of ABsep: Cd^{2+} was 3∶1, and the maximum saturated adsorption capacity fitted by the Sips model of the ABsep on Cd^{2+} at 298 K was 142.43 $mg \cdot g^{-1}$, which was 3.55 times that of Sep. As the adsorbent dose increased, the adsorption amounts of Cd^{2+} first increased and then decreased, with the optimum dose being 0.3 $g \cdot L^{-1}$. The amount of Cd^{2+} adsorption by the ABsep increased with the initial pH of the solution, whereby the best pH was 7. We also found that the presence of K^+, Na^+, Mg^{2+}, and Ca^{2+} at different concentrations could inhibit the adsorption of Cd^{2+}, whereby the inhibition of Mg^{2+} was the highest.

Key words: sepiolite; acidic and basic modification; cadmium; substructure; adsorption

镉是一种生物体非必需金属元素,其主要污染源为电镀、冶炼、电池和化工生产等过程[1,2],在环境中累积会对动植物体产生极大危害. 目前,常见的去除水体镉的方法主要有离子交换、化学沉淀、电渗析、反渗透和吸附等[3~5],其中吸附法因操作简便、实用环保和吸附剂来源丰富等优点而被广泛应用.

海泡石是一种天然的纤维状多孔硅酸镁黏土矿

收稿日期: 2019-06-30; **修订日期**: 2019-08-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801402, 2018YFD080300); 天津市自然科学基金重点项目(17JCZDJC34200, 18JCZDJC34000)

作者简介: 谢厦(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染土壤的修复技术,E-mail: 2695163629@qq.com

* 通信作者,E-mail: sunyuebing@aepi.org.cn

物,其化学式 $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$,有 3 条辉石式单链构成的 2∶1结构带以及连续的硅氧四面体层,表面活性吸附中心主要是四面体片中的氧原子、与结构边缘 Mg^{2+} 配位的水分子以及 Si—O—Si 分解产生的硅烷基团[6~8]. 天然海泡石储量丰富,价格低廉,但因腔孔阻塞、比表面积受限等缺点限制了其在重金属吸附处理中的应用. 目前,无机强酸活化是常用的材料改性方法之一,徐应明等[7]的研究发现海泡石酸处理后,半径 1 ~ 5 nm 的孔洞百分比增加,海泡石纯度提高,腔道通畅,且三大强酸对海泡石比表面积提高能力依次为 HCl > HNO_3 > H_2SO_4. 严鹤峰[9]发现酸改性可以有效降低海泡石零电荷点,增加表面质子数量和吸附点位,促进重金属离子的吸附. "三酸两碱"在化工生产中应用广泛,国内外一些研究者尝试将酸碱复合处理用于黏土矿物中蛭石和凹凸棒石的改性,Silva 等[10]发现经酸碱处理的蛭石对废水中阳离子药物有良好的吸附性能,由改性前的(3.9 ± 0.2) $mg \cdot g^{-1}$ 增加到改性后的(33 ± 4) $mg \cdot g^{-1}$,可能因为酸碱处理蛭石吸附过程中促进物质扩散到中间层通道. 张建民等发现[11],凹凸棒石酸处理可去除碳酸盐等杂质,扩大孔道体积和比表面积;碱处理可选择性地脱除矿物中的 Si,降低 Si/Al 比,还可提高其离子交换性能. 然而,有关酸碱复合改性海泡石前后结构性质及其对 Cd 吸附的研究尚未见报道.

本文以海泡石为原料,对其进行酸碱复合处理,分析改性前后海泡石的结构特征和对 Cd^{2+} 吸附特性,以期为 Cd 污染修复提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 海泡石的改性制备

称取 20 g 海泡石 (Sep)加入到盛有 500 mL、2.5 $mol \cdot L^{-1}$ 盐酸溶液(1∶25,质量浓度)的烧杯中,搅拌反应 24 h,然后在上述溶液中逐滴加入 20% 的 NaOH 溶液调节 pH = 10,搅拌反应 2 h,静置 3 h 后离心过滤去掉上清液,剩余产物依次用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 盐酸和去离子水洗涤至近中性,再次离心后在 70℃ 恒温干燥箱中烘干,研磨过筛备用,获得酸碱复合改性海泡石(ABsep).

1.2 物化性质分析

样品表面形貌及结构特性用带有能谱的扫描电镜 (日立 SU3500)和透射电镜(日本电子 JEM2010)分析,XRD 图案用 X 射线衍射仪(D/Max 2500,Rigaku)获得,比表面积和孔径采用比表面及孔隙度分析仪(ASAP 2020M)测定,红外光谱用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380)分析, Zeta 电位用 POWEREACH 微电泳仪(上海中晨 JS94H)测定,溶液中 Cd^{2+} 浓度用原子吸收分光光度计(普析 TAS-990)测定,有效 CEC 测定采用 HJ889-2017 方法.

1.3 实验方法

(1)吸附动力学 称取不同质量改性前后海泡石(吸附剂/Cd^{2+} 质量比 1、3、5、10、20 和 25)置于 1 L 初始 Cd^{2+} 质量浓度为 100 $mg \cdot L^{-1}$ $Cd(NO_3)_2$ 溶液中, 25℃下,未调节溶液 pH(此时 pH 为 5.5),不添加共存离子,用磁力搅拌器以 220 $r \cdot min^{-1}$ 连续搅拌 24 h,分别在 1、3、5、10、20、30、60、120、180、240、360、540、720 和1 440 min取样,过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd^{2+} 质量浓度.

(2)吸附热力学 称取 0.0105 g 改性前后海泡石分别置于一系列 35 mL、pH 为 7 的不同 Cd^{2+} 质量浓度(30、40、50、80、100 和 200 $mg \cdot L^{-1}$)的溶液中,在 220 $r \cdot min^{-1}$,温度分别为 10、25 和 45℃ 的恒温培养振荡箱振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd^{2+} 质量浓度.

(3)吸附影响因素实验 ①ABsep 投加量设为 0.1、0.3、0.5、1、1.5、2 和 2.5 $g \cdot L^{-1}$ 分别置于一系列 35 mL 的 Cd^{2+} 质量浓度为 100 $mg \cdot L^{-1}$ 溶液中,在 220 $r \cdot min^{-1}$, 25℃ 的恒温培养振荡箱振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd^{2+} 质量浓度;②溶液 pH 值用稀 HNO_3 或 NaOH 调节为 2.0 ~ 7.0,以不加吸附剂,只调节了溶液 pH 作为对照,将 ABsep 以 0.3 $g \cdot L^{-1}$ 置于 35 mL、Cd^{2+} 质量浓度为 100 $mg \cdot L^{-1}$ 溶液中,在 220 $r \cdot min^{-1}$, 25℃ 的恒温培养振荡箱振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd^{2+} 质量浓度;③共存离子质量浓度分别为 0、20、50、100、150 和 200 $mg \cdot L^{-1}$ 的 K^+、Na^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+},将 ABsep 以 0.3 $g \cdot L^{-1}$ 置于 35 mL、pH 为 7、Cd^{2+} 质量浓度为 100 $mg \cdot L^{-1}$ 溶液中,在 220 $r \cdot min^{-1}$, 25℃ 的恒温培养振荡箱振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd^{2+} 质量浓度.

1.4 数据处理

改性前后海泡石对溶液中 Cd^{2+} 吸附量(q)及去除率(η)分别为:

$$q = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中,m 为吸附剂用量(g);V 为溶液总体积(L);c_0 和 c_t 分别为吸附前及吸附 t 时刻时溶液中 Cd^{2+} 质量浓度($mg \cdot L^{-1}$).

2　结果与讨论

2.1　材料结构表征与分析

2.1.1　孔径分布和 N_2 吸附-脱附等温线

根据 N_2 吸附-脱附等温线，用 BET 公式获得的比表面积 ABsep（509.29 $m^2 \cdot g^{-1}$）显著高于 Sep（306.69 $m^2 \cdot g^{-1}$），且 BJH 计算得到的 ABsep 和 Sep 的平均孔径分别为 3.937 nm 和 3.403 nm，孔容分别为 0.535 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 和 0.397 $cm^3 \cdot g^{-1}$，与原始海泡石相比分别增加了 66.06%、15.69% 和 34.76%，可见酸碱改性后其表面性能比改性前有了很大提升. 这可能因为海泡石经酸化后，其晶体结构中的 Mg^{2+} 被滤出，使其孔容积显著增加，再经连续碱处理淋滤出的 Mg^{2+} 形成 $Mg(OH)_2$，附着在酸化海泡石得到的非晶 SiO_2 表面，使海泡石比表面积和孔容积进一步增大[12]. 此外，改性后有效态 CEC 含量（45 $cmol^+ \cdot kg^{-1}$）比改性前（7.3 $cmol^+ \cdot kg^{-1}$）提高了 83.7%. 如图 1，酸碱改性前后的海泡石吸附/脱附滞后循环均出现在 p/p_0 为 0.5 ~ 1.0 时，且其孔径集中分布在 3 ~ 50 nm，说明改性前后海泡石的孔结构均以介孔为主，有利于重金属离子吸附. 与 Sep 相比，ABsep 的 BET 等温线属于典型的中孔结构，它属于Ⅳ型等温线并具有较深度的 H3 滞后回线[1, 13]，表明孔隙体积相对较高，孔隙度显着增加，这与 BJH 结果一致. 其发达的孔道和较大的比表面积，有利于对 Cd^{2+} 的物理吸附[14].

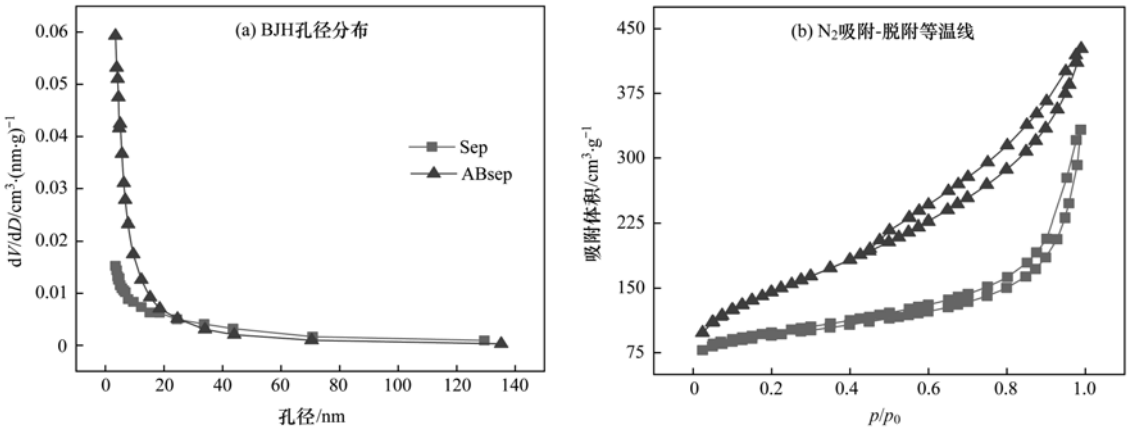
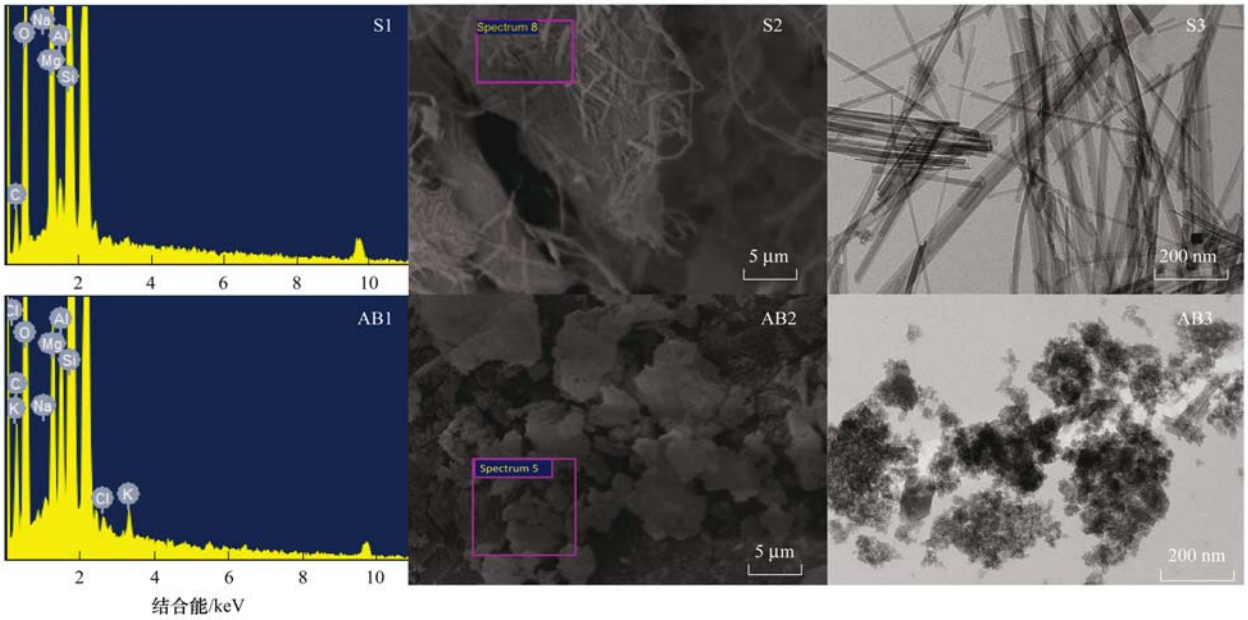


图 1　改性前后海泡石的 BJH 孔径分布及 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 1　BJH pore size distribution and N_2 adsorption-desorption curves of Sep and ABsep

2.1.2　EDS-SEM-TEM 分析

如 EDS 图显示（图 2），Sep 及 ABsep 主要组成元素均为 O、Si 和 Mg，且这 3 种元素所占质量分数分别为 29.35%、47.60%、16.13% 和 38.73%、



S：Sep；AB：ABsep；1：EDS；2：SEM；3：TEM

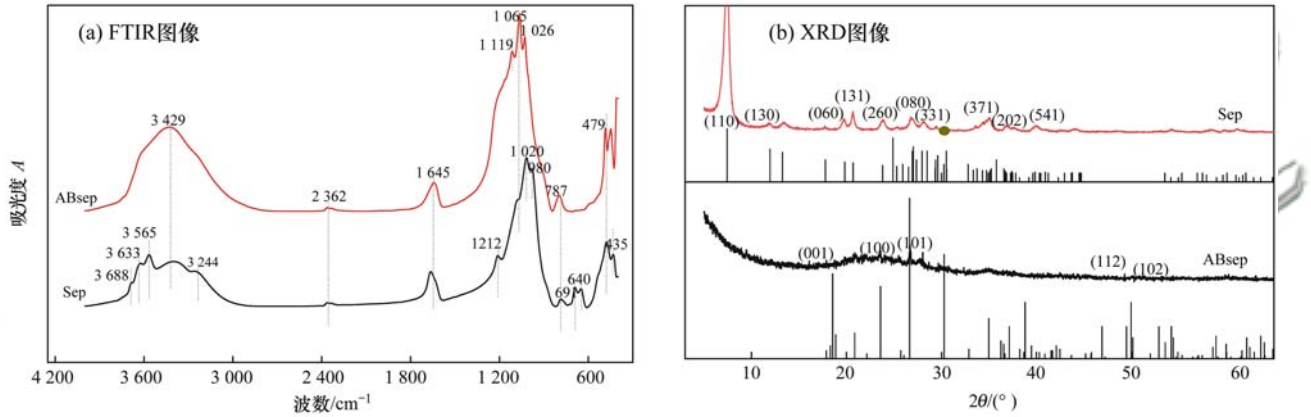
图 2　改性前后海泡石的 EDS、SEM 和 TEM 图像

Fig. 2　EDS, SEM, and TEM images of Sep and ABsep

45.05%、2.48%,且 ABsep 还有很少的 Al、K 和 Na 元素存在,其元素所占质量分数分别为 2.46%、3.15%和 0.14%,表明其可交换性离子含量有所增加,有利于其对 Cd^{2+} 的离子交换,与 CEC 结果一致. SEM 和 TEM 显示 Sep 呈现出一种扁平或细直的棒状纤维结构,纤维间彼此粘附以形成相对较大的致密束[15],表面孔隙结构不是很发达,这和它具有较小的比表面积符合;而 ABsep 显示其表面凹凸不平,纳米纤维被破碎成粗糙杂乱的块状结构并随机分散,孔隙结构较发达,表明可能生成了新的纳米黏土材料. 这可能是因为,HCl 处理使海泡石晶体结构中的 Mg^{2+} 被完全置换出来,破坏了其中氧镁八面体结构,而保留了更为稳定的硅氧四面体,形成 SiO_2 胶体.

2.1.3 FTIR 分析

如图 3 所示,在 Sep 的光谱中,1 110 ~ 900 cm^{-1} 范围内的震动带主要是硅酸盐的特征吸收峰,其中 1 020 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的反对称振动带,约 1 212 cm^{-1} 处的峰对应于 Si—O—Si 键的伸缩振动[8, 12, 16];并且3 565 cm^{-1}处的峰对应于 Mg^{2+} 连接的 OH(属于 Mg_3OH)的拉伸, 435 cm^{-1}处的吸收峰源自于海泡石晶体内 O—Mg 八面体中 Si—O—Mg 键的振动吸收,这些峰不存在于 ABsep 的峰中,可作为海泡石硅酸镁结构破坏的良好指示. ABsep 的红外图谱主要为 SiO_2 和 $Mg(OH)_2$ 的特征峰,其中 1 065 cm^{-1}和 787 cm^{-1}处为 Si—O—Si 的振动吸收峰,位于3 429 ~ 3 500 cm^{-1}左右的吸收峰是分子间氢键 O—H 的伸缩振动;3 688 cm^{-1}、691 cm^{-1}和 640 cm^{-1}处的吸收峰对应于 Mg—OH 键的吸收振动[15],仅在 700 ~ 600 cm^{-1}范围内的振动带与 SiO_2 不同,这可能与形成的水镁石有关[8, 12, 16]. 以上结果表明海泡石连续酸碱处理后可能新生成了 SiO_2 和 $Mg(OH)_2$.



(a) FTIR 图像;(b) XRD 图像

图 3 酸碱复合改性前后海泡石的 FTIR 和 XRD 图像

Fig. 3 FTIR images and XRD images of Sep and ABsep

2.1.4 XRD 分析

如图 3 所示,Jade 6.0 检测到 Sep 存在特征衍射峰 2θ 为 7.300°、11.837°、19.712°、20.390°、23.707°、26.426° 和 35.022°, 分别对应晶面(110)、(130)、(060)、(131)、(260)、(080)和(371),与海泡石(PDF No. 13-0595) 相符,显示具有空间群 Pncn 的正交晶系[17]. 与原始海泡石相比,ABsep 的衍射强度降低,特征衍射峰(110)、(130)、(060)及(131)等消失,且出现一些新的特征衍射峰 2θ 为 20.859°、26.639°和 50.138°,与 SiO_2(PDF No. 46-1045)相符,分别对应晶面(100)、(101)和(112);同时,一些较小的平面峰 2θ 为 18.527°、50.785°分别对应晶面(001)、(102),与 $Mg(OH)_2$(PDF No. 44-1482)相一致,表明海泡石原位酸碱处理后可能生成了 SiO_2-$Mg(OH)_2$ 纳米材料,与红外谱图结果一致,此外,ABsep 呈现出三方晶系特征[18],改性后衍射峰的强度减弱,可知其结晶程度较 Sep 有所降低,表面改性破坏了海泡石纤维的聚集,与 TEM 结果一致.

2.2 改性前后海泡石对 Cd^{2+} 吸附特性研究

2.2.1 吸附动力学

研究了不同吸附剂与 Cd^{2+} 质量比(1、3、5、10、20 和 25)时的吸附动力学特性,采用准一级动力学方程(Pseudo-first-order)和准二级动力学方程(Pseudo-second-order)进行非线性拟合 (结果见图 4、表 1).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \tag{3}$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \tag{4}$$

式中,t 为吸附时间(min);K_1 为准一级动力学方程速率常数(min^{-1});K_2 为准二级动力学方程速率常数[$g\cdot(mg\cdot min)^{-1}$];q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和吸附平衡时 Cd^{2+} 吸附量($mg\cdot g^{-1}$).

如图 4，随时间的增加，改性前后的海泡石对 Cd^{2+} 的吸附量均先快速增大后趋于稳定，在约 12 h 达到吸附平衡；采用不同质量比的吸附剂/Cd^{2+} 时，ABsep 的饱和吸附量均高于 Sep，且改性前后的海泡石均在投加量为 Cd^{2+} 的 3 倍时得到最大平衡吸附量，其中 ABsep 对 Cd^{2+} 最大吸附量 72.56 $mg \cdot g^{-1}$，为改性前的 2.09 倍，这可能因为 ABsep 更大的比表面积和孔径，其表面活性吸附位点数量相应增加，吸附能力增强. 最初的快速吸附可能因为 Cd^{2+} 外扩散附着于材料外表面，此过程主要为离子交换和物理吸附，速度较快，但随着吸附的进行，吸附剂表面可供吸附利用 Cd^{2+} 的活性位点减少，溶液与吸附剂表面 Cd^{2+} 的浓度梯度下降，吸附推动力减小，且溶液中游离 Cd^{2+} 向吸附剂内扩散受到的吸附阻力增大，吸附速率逐渐降低[19, 20].

由表 1 可知，采用最佳质量比吸附剂/Cd^{2+} 为 3 时，准二级动力学拟合的 Sep 和 ABsep 对 Cd^{2+} 吸附 R^2 值分别达到 0.9599 和 0.9530，拟合理论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 分别为 35.75 $mg \cdot g^{-1}$ 和 70.67 $mg \cdot g^{-1}$，与实验测定的 $q_{e,exp}$ 34.65 $mg \cdot g^{-1}$ 和 72.56 $mg \cdot g^{-1}$ 较接近，说明准二级动力学更能准确描述改性前后海泡石对 Cd^{2+} 的吸附. 由准二级动力学模型的假设，可推测出改性前后的海泡石吸附 Cd^{2+} 的过程以化学吸附为速率控制步骤，吸附剂和 Cd^{2+} 之间可能通过共用或交换电子形成化学键，络合、配位或离子交换而发生吸附[21, 22].

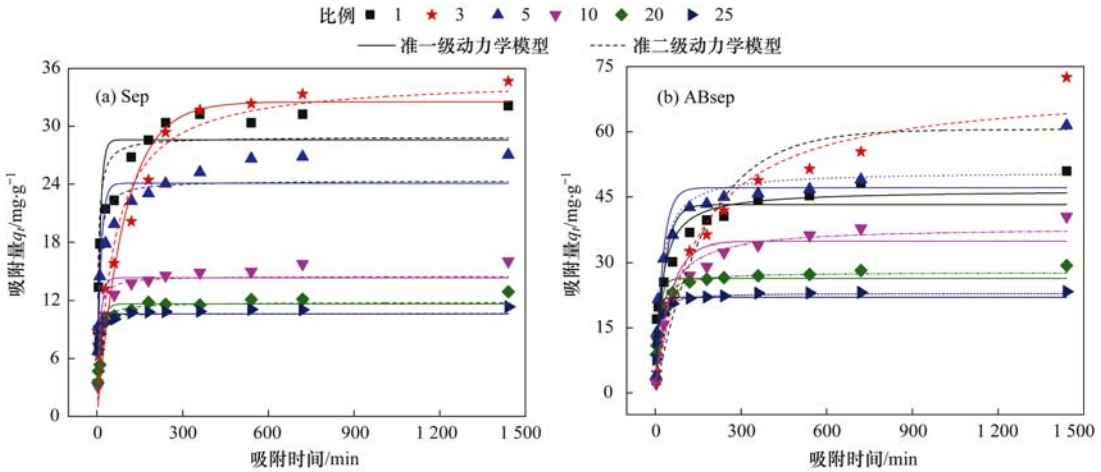


图 4　不同质量比吸附剂/Cd^{2+} 的吸附动力学

Fig. 4　Adsorption kinetics of different mass ratio adsorbents/Cd^{2+}

表 1　Cd^{2+} 吸附动力学相关参数

Table 1　Kinetic parameters of adsorption on Cd^{2+}

项目	质量比	$q_{e,exp}$ /$mg \cdot g^{-1}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$q_{e,cal}$ /$mg \cdot g^{-1}$	K_1 /min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}$ /$mg \cdot g^{-1}$	K_2 /$g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	R^2
Sep/Cd^{2+}	1	32.14	28.61	0.099 2	0.810 3	30.35	0.004 0	0.929 5
	3	34.65	32.53	0.010 4	0.9242	35.75	0.000 4	0.959 9
	5	27.03	24.09	0.0817	0.859 2	25.60	0.004 0	0.955 2
	10	16.09	14.38	0.088 2	0.864 7	15.20	0.007 6	0.951 8
	20	12.90	11.66	0.074 8	0.932 9	12.27	0.008 6	0.976 2
	25	11.35	10.61	0.276 3	0.765 0	10.89	0.044 5	0.945 5
ABsep/ Cd^{2+}	1	50.94	43.24	0.033 6	0.831 0	46.55	0.001 0	0.920 4
	3	72.56	60.55	0.005 6	0.909 0	70.67	0.000 1	0.953 0
	5	61.45	47.11	0.040 1	0.865 8	50.86	0.001 0	0.927 9
	10	40.46	34.83	0.019 3	0.857 2	38.02	0.000 7	0.929 1
	20	29.37	26.37	0.073 5	0.876 3	27.80	0.003 8	0.968 3
	25	23.36	22.04	0.115 4	0.909 8	23.02	0.007 1	0.985 5

2.2.2　吸附等温方程

吸附等温线可描述平衡吸附量随 Cd^{2+} 浓度的变化趋势，判断吸附剂与吸附质的作用类型. 采用 Langmuir、Freundlich 及 Sips (L-F) 进行不同温度(10、25 和 45℃)吸附等温线的非线性拟合，结果见图 5，相关参数见表 2 和表 3.

$$q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{5}$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{Q_m K_S c_e^{\beta}}{1 + K_S c_e^{\beta}} \quad (7)$$

式中，q_e 为平衡吸附量（$mg \cdot g^{-1}$）；c_e 为平衡浓度（$mg \cdot L^{-1}$）；Q_m 为饱和吸附量（$mg \cdot g^{-1}$）；K_L（$L \cdot mg^{-1}$）、K_F[（$mg \cdot g^{-1}$）·（$L \cdot mg^{-1}$）$^{1/n}$]和 K_S[（$L \cdot mg^{-1}$）$^{\beta}$]分别为 Langmuir 吸附常数、Freundlich 吸附常数及 Sips 吸附常数；$1/n$ 是指示吸附强度的常数，其随材料的不均匀性而变化；β 是 Sips 等温线指数[23].

不同温度下，Langmuir 及 Sips 两种等温式的 R^2 值高于 Freundlich 等温式（表 2），均能较好地描述 Sep 及 ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附，其中 Sips 模型相关性最好. Langmuir 等温式适于吸附剂表面吸附位点分布均匀的单分子层吸附，无相邻位点和吸附质间粒子的相互作用[24, 25]，因此可推测不同温度下 Sep 及 ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附主要是单分子层均匀吸附过程；Cd^{2+} 的平衡浓度 $c_e < 80\ mg \cdot L^{-1}$ 时，Sep 及 ABsep 对 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q_e 随 c_e 的增大迅速增加，而 Cd^{2+} 的 $c_e > 80\ mg \cdot L^{-1}$ 时，q_e 随 c_e 的增大趋于稳定；Sep 及 ABsep 对 Cd^{2+} 平衡吸附量（q_e）均随温度升高而增大，原因可能有两种：①一定范围内温度升高可以加大扩散系数而加快离子交换[26]；②温度的升高导致吸附剂周围边界层厚度的减小使边界层中 Cd^{2+} 的转移阻力减小[27]. Langmuir 分离系数（R_L）是对吸附剂能否有效吸附污染物的判断依据[28]：

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (8)$$

式中，c_0 为 Cd^{2+} 起始浓度（$mg \cdot L^{-1}$），当 $R_L > 1$ 时，表明吸附反应不易发生；$R_L = 1$ 表示为线性吸附；$0 < R_L < 1$ 表示吸附过程为有利吸附；$R_L = 0$ 则表示吸附不可逆[29]. 如表 3 本研究中的初始浓度范围内，Sep 及 ABsep 对 Cd^{2+} 等温吸附的 R_L 分别在 0.103 8 ~ 0.519 5和0.195 7 ~ 0.727 9范围，表明 Sep 及 ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附反应易于发生，该吸附材料对溶液中 Cd^{2+} 有较高的亲和力.

Sips 等温模型是 Langmuir 和 Freundlich 方程的组合形式，适于描述各种压力下非均相吸附系统的单层异质表面的吸附，金属离子浓度较低时，它接近 Freundlich 等温线；而在高浓度下，它以 Langmuir 等温线类似的方式描述单层吸附[24, 30]. Sips 常数 K_s 可用来评价吸附强度：K_s 值越高，表明吸附质与吸附剂活性位点之间的键越强，由表 2 中的 K_s 值变化，可知 ABsep 与 Cd^{2+} 吸附的强度随温度升高而增强[31]. 本实验最佳相关性模型为 Sips，表明改性前后海泡石对 Cd^{2+} 的吸附主要为单层不均匀性吸附；318K 时 Sips 拟合 ABsep 对 Cd^{2+} 最大饱和吸附量为 166.2 $mg \cdot g^{-1}$，远大于 Sep（48.50 $mg \cdot g^{-1}$），可知酸碱复合改性后海泡石吸附性能得到很大提升.

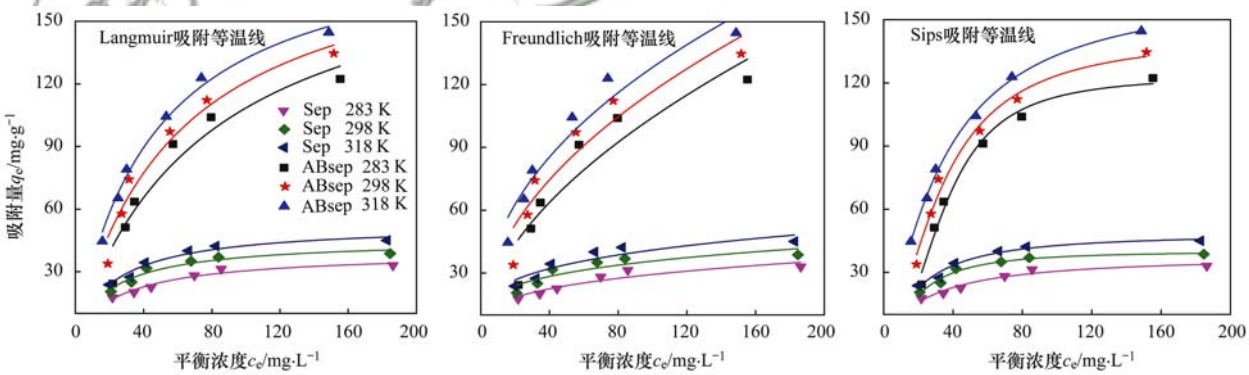


图 5 改性前后海泡石对 Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms on Cd^{2+} of Sep and ABsep

表 2 Langmuir、Freundlich 和 Sips(L-F)吸附等温式相关参数

Table 2 Parameters of Langmuir, Freundlich, and Sips(L-F) isotherm equation fitting for Cd^{2+}

吸附剂	温度/K	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线			Sips(L-F) 吸附等温线			
		K_L /L·mg^{-1}	Q_m /mg·g^{-1}	R^2	K_F /(mg·g^{-1})·(L·mg^{-1})$^{1/n}$	n	R^2	Q_m /mg·g^{-1}	K_S /(L·mg^{-1})$^{\beta}$	β	R^2
Sep	283	0.034 2	39.33	0.945 3	7.681	3.44	0.858 4	37.91	0.025 7	1.10	0.929 0
	298	0.044 0	45.35	0.923 3	11.29	4.00	0.759 7	40.16	0.006 4	1.65	0.953 4
	318	0.041 0	52.82	0.947 0	11.98	3.74	0.817 8	48.50	0.015 9	1.33	0.947 5
ABsep	283	0.012 8	193.0	0.902 3	8.755	1.86	0.823 5	123.4	0.000 2	2.35	0.980 3
	298	0.016 6	193.8	0.950 0	12.23	2.04	0.879 8	142.4	0.002 2	1.73	0.976 9
	318	0.021 4	194.0	0.989 2	16.62	2.25	0.926 6	166.2	0.010 2	1.30	0.996 3

表 3　Langmuir 吸附等温式分离系数 R_L

Table 3　Separation factor of Langmuir isotherm equation fitting for Cd^{2+}

吸附剂	Cd^{2+} 实际初始浓度/mg·L^{-1}	温度/K			吸附剂	Cd^{2+} 实际初始浓度/mg·L^{-1}	温度/K		
		283	298	318			283	298	318
Sep	27.05	0.519 5	0.456 6	0.474 1	ABsep	29.20	0.727 9	0.673 5	0.615 4
	40.40	0.419 9	0.360 0	0.376 4		44.64	0.636 4	0.574 4	0.511 4
	51.20	0.363 5	0.307 4	0.322 7		53.80	0.592 2	0.528 2	0.464 8
	78.30	0.271 9	0.225 0	0.237 5		84.60	0.480 1	0.415 9	0.355 8
	95.00	0.235 3	0.193 1	0.204 3		110.8	0.413 5	0.352 2	0.296 6
	196.2	0.129 7	0.103 8	0.110 6		192.0	0.289 2	0.238 8	0.195 7

为了评价 ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附性能，将其与不同的吸附剂进行比较，表 4 可以看出，本研究制备的改性海泡石的饱和吸附量显著高于大多数吸附材料，ABsep 对溶液中 Cd^{2+} 有很高的吸附能力，且改性操作简便，原材料海泡石价格低廉，所以 ABsep 可以作为一种溶液中镉吸附的高效材料.

表 4　不同吸附剂对重金属 Cd^{2+} 的吸附性能比较

Table 4　Comparison of adsorption properties of different adsorbents for Cd^{2+}

吸附剂	q_{max} /mg·g^{-1}	吸附条件			等温模型	文献
		初始浓度/mg·L^{-1}	温度/K	pH		
氨基硫脲壳聚糖凝胶	257.2	20	298	4.26	Langmuir	[30]
酸碱复合改性海泡石	142.4	30～200	298	7.00	Sips	本研究
2N-SBA-15	101.0	25	298	4.26	Langmuir	[31]
蚕丝被废弃物生物炭	91.07	10～150	298	7.00	Langmuir	[1]
Fe(Ⅲ)-海泡石	79.30	5～150	298	7.00	Sips	[29]
改性 EDTA-nSiO2	48.67	5～250	298	4.30	Langmuir	[3]
膨润土	30.40	5～800	298	6.00	Freundlich	[32]

2.2.3　吸附热力学

一般由吉布斯自由能变化(ΔG^θ)、焓变(ΔH^θ)、熵变(ΔS^θ)这 3 种热力学参数分析吸附热效应.

$$\Delta G^\theta = -RT\ln K_0 \tag{9}$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \tag{10}$$

$$K_0 = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s}{v_e}\frac{c_s}{c_e} \tag{11}$$

式中，c_0 为初始浓度(mg·L^{-1})；c_e 为平衡浓度(mg·L^{-1})；V 为溶液体积(L)；m 为吸附剂质量(g)；R 为通用气体常数[8.314 J·(mol·K)$^{-1}$]；T 为绝对温度(K)；K_0 为吸附热力学平衡常数(mL·g^{-1})[32, 33]，a_s 和 a_e 分别是吸附剂所吸附的及吸附平衡时溶液中 Cd^{2+} 的活性，c_s 是吸附剂吸附 Cd^{2+} 的质量摩尔浓度(mmol·g^{-1})，c_e 是平衡时溶液中 Cd^{2+} 浓度(mmol·mL^{-1})，v_s 和 v_e 分别是吸附的及溶液中 Cd^{2+} 的活度系数. 以 $\ln(c_s/c_e)$ 对 c_s 作图，基于最小二乘分析进行线性回归，并将 c_s 外推至零来确定 y 轴截距 $\ln K_0$ 的值. 以 $\ln K_0$ 对 $1/T$ 作图，由线性回归分析所得的截距、斜率可分别计算出 ΔS^θ 和 ΔH^θ，ΔG^θ 由公式(9)直接计算.

如表 5，当温度由 283 K 增大为 318 K 时，Cd^{2+} 在 Sep 及 ABsep 上的吸附均有 $\Delta G^\theta < 0$，$\Delta H^\theta > 0$，表明该吸附是自发的吸热反应，$\Delta S^\theta > 0$，表明吸附过程增加了固-液界面分子运动的混乱程度；随温度升高 ΔG^θ 变小，说明升高温度有利于对 Cd^{2+} 的吸附，吸附量随温度的升高而增加. ΔH^θ 在 0～40 kJ·mol^{-1}之间主要为物理吸附，在 40～418 kJ·mol^{-1} 为化学性吸附[34, 35]. 本研究中，在 283～318 K 时改性前后海泡石的 ΔH^θ 分别为 12.784 kJ·mol^{-1} 和 22.791 kJ·mol^{-1}，改性后吸附过程的 ΔH^θ 有所增加，两种材料对 Cd^{2+} 的吸附过程属于物理吸附，吸附机制可能为静电力作用与孔隙填充，结合动力学吸附结果，可知改性前后海泡石对 Cd^{2+} 的吸附同时存在物理吸附及化学吸附，但以化学吸附为主；$\ln K_0$ 均随温度的升高而增大，说明升温有利于吸附的进行，且不同温度时 ABsep 吸附 Cd^{2+} 的 $\ln K_0$ 变化更大，更易受温度影响.

表 5　Cd^{2+} 吸附热力学相关参数

Table 5　Thermodynamic parameters of Cd^{2+} adsorption

吸附剂	温度/K	$\ln K_0$	ΔG^θ /kJ·mol^{-1}	ΔH^θ /kJ·mol^{-1}	ΔS^θ /J·(mol·K)$^{-1}$
Sep	283	7.982	-18.782	12.784	111.82
	298	8.354	-20.698	12.784	111.82
	318	8.586	-22.700	12.784	111.82
ABsep	283	7.468	-17.572	22.791	142.76
	298	8.002	-19.826	22.791	142.76
	318	8.537	-22.571	22.791	142.76

2.3 ABsep 对 Cd^{2+} 吸附性能的影响因素分析

2.3.1 吸附剂投加量对 Cd^{2+} 吸附性能影响

如图 6 所示,随 ABsep 投加量的增大,Cd^{2+} 的去除率也随之增大,然后趋于稳定. 当吸附剂投加量为 2 $g\cdot L^{-1}$ 时,去除率达到最大,为 97.65%. 然而,ABsep 对 Cd^{2+} 的单位吸附量随吸附剂增加呈现出则先增大后减小的趋势,在当 ABsep 为 0.3 $g\cdot L^{-1}$ 时,吸附量达到最大值 72.56 $mg\cdot g^{-1}$. 这是因为随着 ABsep 投加量的增加,ABsep 的相对比表面积和吸附位点数量增加,因此其对 Cd^{2+} 的去除率迅速增大,但溶液中 Cd^{2+} 浓度恒定,继续增大吸附剂的投加量 Cd^{2+} 去除率基本不变,但当吸附剂量超过一定浓度(0.3 $g\cdot L^{-1}$),ABsep 投加量的增加使溶液中总的吸附位点迅速增加,吸附剂的一些吸附位点不能被完全占据造成单位吸附位点吸附的 Cd^{2+} 数量较低,而表现为单位吸附量的减少,这与文献[36,37]的研究结果一致.

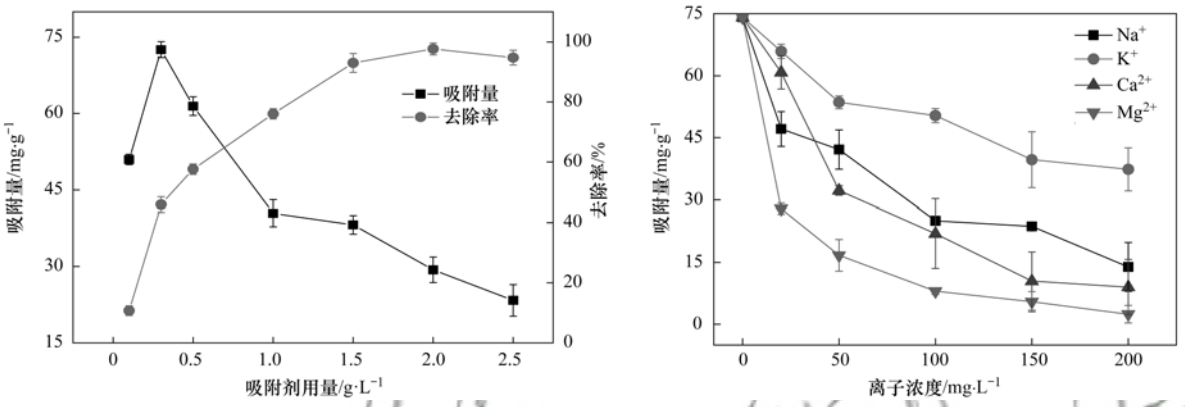


图 6 不同吸附剂用量和共存阳离子对 Cd^{2+} 吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of different dosage of adsorbent and co-existing ions on Cd^{2+} adsorption

2.3.2 共存阳离子对 Cd^{2+} 吸附性能影响

实际废水中存在一些浓度较高的碱金属及碱土金属离子,这可能会对吸附剂吸附性能产生影响. 添加不同浓度的 K^+、Na^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时,Cd^{2+} 的吸附量均减小(图 6),吸附受到抑制,且随着共存阳离子浓度逐渐增大,其对 Cd^{2+} 的吸附抑制作用逐渐增强,抑制作用强弱为 $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$,当 K^+、Na^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度增加至 200 $mg\cdot L^{-1}$,此时 ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附分别比 CK 降低了 49.61%、81.24%、87.84% 和 96.69%,表明在相同浓度条件下,二价阳离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})比一价阳离子(K^+ 和 Na^+)抑制作用强,其中 Mg^{2+} 抑制作用最强,K^+ 抑制作用最弱;共存阳离子种类相同时,离子浓度越大其对 Cd^{2+} 的抑制作用越显著,Cd^{2+} 吸附量也越低.

这可能因为 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与 Cd^{2+} 具有相似的离子结构而对 Cd^{2+} 的竞争吸附作用更强,且竞争作用随离子浓度增加而增强[1,38];或共存阳离子的存在改变了 ABsep 表面的双电层厚度,使其与 Cd^{2+} 间静电力变小;有研究表明[39,40],黏土矿物对重金属离子的选择性吸附顺序与离子的电荷数、水合能、离子半径及有效水合半径密切相关,离子的带电荷数越多,半径越小越易与黏土层间阳离子发生离子交换而竞争吸附能力越强. 因此,相同浓度时,二价阳离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})比一价阳离子(K^+ 和 Na^+)对 Cd^{2+} 吸附抑制作用强. 如表 6 所示,电荷数相同时,有效水合半径 $Mg^{2+} < Ca^{2+}$, $Na^+ < K^+$,因此其对 Cd^{2+} 吸附抑制大小为 $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$.

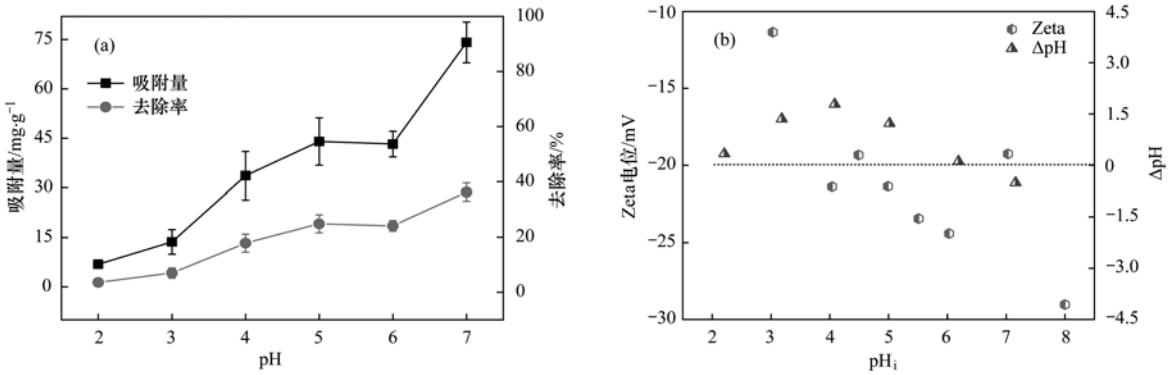
表 6 金属离子的离子半径、水化半径及其有效水合半径[26,41]

Table 6 Ion radius, hydrated radius, and effective hydration radius of metal ions

金属离子	离子半径 /nm	水化半径 /nm	有效水合半径 /nm
Cd^{2+}	0.083	0.426	0.231
K^+	0.133	0.331	0.278
Na^+	0.098	0.358	0.207
Ca^{2+}	0.106	0.412	0.245
Mg^{2+}	0.078	0.428	0.199

2.3.3 pH 变化对 Cd^{2+} 吸附性能的影响

溶液 pH 变化不仅可以改变吸附剂表面电荷数量而影响吸附质-吸附剂颗粒间的静电作用,还可以改变金属离子存在形态而影响吸附效果[42]. pH 为 2 ~7 时(图 7),ABsep 对 Cd^{2+} 吸附量及去除率均随 pH 增大而增加,在 pH 为 2 时吸附效果最差,吸附量及去除率分别为 3.60 $mg\cdot g^{-1}$、6.89%,这是因为 pH 越小溶液中 H^+ 含量越高,H^+ 与 Cd^{2+} 对 ABsep 表面吸附位点竞争越激烈;最优 pH 为 7,吸附量及去除率达到最大值分别为 74.11 $mg\cdot g^{-1}$、36.30%,这主要由于 pH 变化改变了 Cd^{2+} 在溶液中的存在形态,pH 较小时,Cd^{2+} 主要以离子态存在,随着 pH 的增大,溶液中的 OH^- 会与 Cd^{2+} 结合,以 $Cd(OH)^+$



(a)不同 pH 对 Cd^{2+} 吸附性能的影响；(b) ABsep 的 Zeta 电位和吸附反应的 ΔpH

图 7　pH 变化及其对 Cd^{2+} 吸附性能的影响

Fig. 7　Change of pH and its effect on the adsorption performance of Cd^{2+}

或者 $Cd(OH)_2$ 的形式存在[1]，产生沉淀而抑制吸附. 此外，Zeta 电位结果表明 ABsep 表面带负电荷[43]，Cd^{2+} 能够聚集在吸附剂表面的带电点上，ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附包含静电作用[35]；随着 pH 的增加，Zeta 电位负值增大，表面上的负电荷密度增加，ABsep 的负电位点和带正电 Cd^{2+} 间的静电引力增强，且 H^+ 的竞争吸附能力减弱，产生更大的吸附量. 此外，可以获得所有条件下的最终 pH(pH_f) 都高于初始 pH(pH_i)，表明 ABsep 的加入改变了吸附体系的酸碱性.

3　结论

(1) 改性后 ABsep 具有发达的孔道和较大的比表面积，可交换性离子含量有所增加，ABsep 属于三方晶系，主要组成为 SiO_2 和 $Mg(OH)_2$.

(2) ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附过程符合 Sips 等温模型和准二级动力学模型，最佳吸附剂/Cd^{2+} 质量比为 3∶1；为自发吸热反应，以化学性吸附为主并伴有物理吸附；当温度为 318K 时，ABsep 对 Cd^{2+} 最大饱和吸附量为改性前的 3.4 倍.

(3) ABsep 对 Cd^{2+} 的吸附量随投加量的增加而先增大后减小，随溶液 pH 升高而增大，最佳 pH 为 7；金属离子抑制了材料对 Cd^{2+} 的吸附，其中 Mg^{2+} 最强，K^+ 最弱.

参考文献：

[1] 计海洋，汪玉瑛，吕豪豪，等. 不同炭化温度制备的蚕丝被废弃物生物炭对重金属 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 应用生态学报，2018，**29**(4)：1328-1338.
Ji H Y, Wang Y Y, Lyu H H, *et al*. Cadmium adsorption by biochar prepared from pyrolysis of silk waste at different temperatures[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, **29**(4): 1328-1338.

[2] Li J R, Xu Y M. Immobilization remediation of Cd-polluted soil with different water condition[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **193**: 607-612.

[3] 蒋顺成，秦睿，李满林，等. EDTA-$nSiO_2$ 纳米颗粒对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 环境科学，2016，**37**(9)：3480-3487.
Jiang S C, Qin R, Li M L, *et al*. Adsorption Cd^{2+} from solution by EDTA-modified silicate nanoparticles[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3480-3487.

[4] 余铁萍，戴友芝，王未平，等. 磁性海泡石吸附水中重金属离子的特性及机理[J]. 环境化学，2013，**32**(8)：1566-1570.
Yu T P, Dai Y Z, Wang W P, *et al*. Adsorption characteristic and mechanism of heavy metals onto magnetically modified sepiolite[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(8): 1566-1570.

[5] Purkayastha D, Mishra U, Biswas S. A comprehensive review on Cd(Ⅱ) removal from aqueous solution[J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, **2**: 105-128.

[6] Tartaglione G, Tabuani D, Camino G. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, **107**(1-2): 161-168.

[7] 徐应明，梁学峰，孙国红，等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb^{2+}、Cd^{2+} 性能的影响[J]. 环境科学，2010，**31**(6)：1560-1567.
Xu Y M, Liang X F, Sun G H, *et al*. Effects of acid and heating treatments on the structure of sepiolite and its adsorption of lead and cadmium[J]. Environmental Science, 2010, **31**(6): 1560-1567.

[8] Eren E, Cubuk O, Ciftci H, *et al*. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study[J]. Desalination, 2010, **252**(1-3): 88-96.

[9] 严鹤峰. 海泡石的改性及其在重金属废水处理中的应用研究[D]. 西安：西北大学，2013.

[10] Silva A, Martinho S, Stawinski W, *et al*. Application of vermiculite-derived sustainable adsorbents for removal of venlafaxine[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(17): 17066-17076.

[11] 张建民，周磊，刘玉涛，等. 凹凸棒石的碱酸改性及除磷效果探究[J]. 西安工程大学学报，2013，**27**(6)：760-763.
Zhang J M, Zhou L, Liu Y T, *et al*. Modification of palygorskites by alkali-acid and the effect of the phosphorus removal[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2013, **27**(6): 760-763.

[12] 于生慧. 纳米环境矿物材料的制备及重金属处理研究[D]. 合肥：中国科学技术大学，2016.
Yu S H. Preparation of nano-mineral ecomaterials and their applications in heavy metals treatment[D]. Hefei: University of

Science and Technology of China, 2016.

[13] Addy M, Losey B, Mohseni R, *et al*. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand[J]. Applied Clay Science, 2012, **59-60**: 115-120.

[14] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2783-2792.
Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2783-2792.

[15] Zhang J H, Yan Z L, Fu L J, *et al*. Silver nanoparticles assembled on modified sepiolite nanofibers for enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. Applied Clay Science, 2018, **166**: 166-173.

[16] Marjanović V, Lazarević S, Janković-Č astvan I, *et al*. Adsorption of chromium(Ⅵ) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites[J]. Applied Clay Science, 2013, **80-81**: 202-210.

[17] Liang X F, Xu Y M, Sun G H, *et al*. Preparation and characterization of mercapto functionalized sepiolite and their application for sorption of lead and cadmium[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **174**(1): 436-444.

[18] 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012. 283.

[19] 史佳伟, 刘菁, 严梅君. 壳聚糖-g-聚丙烯酸/海泡石复合材料对 Hg(Ⅱ)的吸附[J]. 广州化工, 2011, **39**(5): 65-68.
Shi J W, Liu J, Yan M J. Adsorption performance of Hg(Ⅱ) onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/sepiolite composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, **39**(5): 65-68.

[20] 庞湘. 有机改性海泡石对阳离子染料与重金属的吸附试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
Pang X. Adsorption of cationic dye and heavy metals from aqueous solutions onto organic sepiolite[D]. Changsha: Hunan University, 2014.

[21] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 681-689.

[22] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, *et al*. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 616-645.

[23] Benavente M, Moreno L, Martinez J. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, **42**(6): 976-988.

[24] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156**(1): 2-10.

[25] 谢厦, 罗文文, 王农, 等. 蒙脱土-稻壳炭复合材料对 Pb(Ⅱ)吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(11): 2578-2585.
Xie S, Luo W W, Wang N, *et al*. Study of adsorption characteristics of Pb^{2+} on montmorillonite-rice husk bio-charcoal composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(11): 2578-2585.

[26] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 403.

[27] Lazarević S, Janković-Častvan I, Djokić V, *et al*. Iron-modified sepiolite for Ni^{2+} sorption from aqueous solution: an equilibrium, kinetic, and thermodynamic study[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, **55**(12): 5681-5689.

[28] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(2): 551-559.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R. Adsorptive characteristics of cadmium onto biochar produced from pyrolysis of wheat straw in aqueous solution[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(2): 551-559.

[29] 何文婷. 有机改性海泡石对阴离子染料的吸附试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
He W T. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions onto organic modified sepiolite[D]. Changsha: Hunan University, 2014.

[30] Tzabar N, Ter Brake H J M. Adsorption isotherms and sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride[J]. Adsorption, 2016, **22**(7): 901-914.

[31] Habish A J, Lazarević S, anković-Častvan I, *et al*. The effect of salinity on the sorption of cadmium ions from aqueous medium on Fe(Ⅲ)-sepiolite[J]. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2015, **21**(2): 295-303.

[32] Zhang J H, Fu H, Lv X S, *et al*. Removal of Cu(Ⅱ) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, **35**(1): 464-472.

[33] Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al*. Sorption of Cd^{2+} on mercapto and amino functionalized palygorskite[J]. Applied Surface Science, 2014, **322**: 194-201.

[34] 李克斌, 张涛, 魏红, 等. 壳聚糖吸附酸性大红及 Cu^{2+} 对吸附的增强作用[J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2586-2591.
Li K B, Zhang T, Wei H, *et al*. Adsorption of acid red 3R on chitosan and its enhancement by Cu^{2+} co-sorption[J]. Environmental Science, 2009, **30**(9): 2586-2591.

[35] 谢婧如. 巯基改性海泡石对 Hg(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的吸附特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
Xie J R. Study on the adsorption characteristics of sulfydryl-modified sepiolite to Hg(Ⅱ) and Cd(Ⅱ)[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.

[36] 丁洋, 靖德兵, 周连碧, 等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(9): 1933-1941.
Ding Y, Jing D B, Zhou L B, *et al*. The adsorption of aquatic cadmium(Ⅱ) by chestnut inner shell[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(9): 1933-1941.

[37] 张萌, 杨亚提, 秦睿, 等. 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 离子的吸附研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2677-2685.
Zhang M, Yang Y T, Qin R, *et al*. Adsorption of Cd^{2+} ions in aqueous by diamine-modified ordered mesoporous SBA-15 particles[J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2677-2685.

[38] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, **29**(6): 997-1003.
Wu Z J, Liu H N, Zhang H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2010, **29**(6): 997-1003.

[39] 岳钦艳, 李仁波, 高宝玉, 等. 腐殖酸以及共存阳离子对膨润土吸附废水中铅离子的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1897-1902.
Yue Q Y, Li R B, Gao B Y, *et al*. Effect of humic acid and coexistent cation on the adsorption of Pb(Ⅱ) in wastewater onto bentonite[J]. Environmental Science, 2008, **29**(7): 1897-1902.

[40] Nada A M A, Hassan M L. Phosphorylated cation-exchangers from cotton stalks and their constituents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, **89**(11): 2950-2956.

[41] Tansel B, Sager J, Rector T, *et al*. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes[J]. Separation and Purification Technology, 2006, **51**(1): 40-47.

[42] 师杰, 赵志伟, 崔福义, 等. 化学改性强化活性炭纤维吸附重金属离子[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, **48**(8): 102-107.
Shi J, Zhao Z W, Cui F Y, *et al*. Enhancement of heavy metals adsorption on activated carbon fibers by chemically modification [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, **48**(8): 102-107.

[43] Depci T, Kul A R, Önal Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single-and multi-solute systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **200-202**: 224-236.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2019 年 11 月 19 日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续 18 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS