

# 十八烷基三甲基氯化铵/双十八烷基二甲基氯化铵修饰 ATP 的制备及其吸附重金属的性能

漆佳<sup>1</sup> 焦文涛<sup>2</sup> 焦振寰<sup>3</sup> 林爱军<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院 北京市环境污染控制与资源化工程研究中心, 北京 100029;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 北京市昌平区水务局, 北京 102200)

**摘要:** 使用 12 mol/L 的盐酸对天然凹凸棒石晶体(ATP)进行粗提处理,再用十八烷基三甲基氯化铵(DOTAC)和双十八烷基二甲基氯化铵(DODMAC)分别对 ATP 进行接枝改性,得到十八烷基三甲基氯化铵改性凹凸土(1831-ATP)和双十八烷基二甲基氯化铵改性凹凸土(D1821-ATP)。通过红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)和比表面积(BET)等表征手段对改性前后凹凸土的晶体结构变化进行分析比较,并利用扫描电镜(SEM)观察了 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 的形貌变化。对比研究了 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 对常见重金属  $Pb^{2+}$  的吸附性能,吸附实验结果表明:吸附平衡时间为 4 h;在 pH 9 时,  $Pb^{2+}$  在 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 上的吸附量达到最高,去除率均达到 99% 以上,去除效果好。动力学和热力学模型拟合结果表明,吸附数据符合准二级动力学方程和 Freundlich 等温吸附方程。

**关键词:** 季铵盐; 凹凸棒石晶体; 铅; 吸附

**中图分类号:** O647 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.04.001

## 引言

铅在社会生活和工业生产中应用广泛,每年全世界铅的消耗量巨大。由于进入环境后难以降解,铅污染物已经被列为严重危害人类健康的十大污染物质之一<sup>[1]</sup>。含铅废水主要来源于电池工业,工业废水中  $Pb^{2+}$  质量浓度一般低于 200 mg/L,而电池工业制造过程排放废水的  $Pb^{2+}$  质量浓度最高能达到 400 mg/L<sup>[2]</sup>。针对含铅废水的处理工艺较多,主要采用的方法为化学沉淀法和离子交换法。近年来,由于吸附法具有工艺操作简单、经济节能的特点,并可进一步解决吸附剂效率低、环境不友好或造成二次污染等问题,已逐渐成为我国处理含铅废水的一种主要方法<sup>[3]</sup>。

粘土矿物是重要的非金属矿藏资源,在我国分布广泛且储量丰富,不同地域的粘土矿物具有不同的品质特性<sup>[4]</sup>。根据 Bradley 提出的晶体结构<sup>[5]</sup>,凹凸棒

石晶体的理论化学式为  $(Al_2Mg_2)Si_8O_{20}H_4(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ , 化学成分为  $MgO_2$  3.87%,  $SiO_2$  56.93%,  $H_2O$  19.20%。凹凸棒石晶体具有天然纳米材料的棒状晶体结构,已被广泛应用于化工和医药行业等领域。近几十年来,关于凹凸棒石晶体对重金属离子吸附行为的研究逐步展开,研究人员根据不同特定污染物的处理要求,针对性地对凹凸棒石晶体进行改性处理<sup>[6-8]</sup>。研究过程中发现,季铵盐改性凹凸棒石晶体用于去除重金属污染效果良好。

本文对天然凹凸棒石晶体(ATP)进行粗提处理,通过液相合成法,利用十八烷基三甲基氯化铵(DOTAC)和双十八烷基二甲基氯化铵(DODMAC)分别对凹凸棒石晶体表面进行有机改性,制备出 1831-ATP 和 D1821-ATP 两种有机改性凹凸棒石晶体,采用多种手段对改性前后的 ATP 进行表征,并对比研究了 ATP 和有机改性后的 1831-ATP、D1821-ATP 对溶液中单一  $Pb^{2+}$  的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

#### 1.1.1 实验原料

十八烷基三甲基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、氢氧化钠、硝酸铅,分析纯,无水乙醇,优级纯,

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 北京化工大学双一流建设专项经费(PY201606)

第一作者: 女,1992年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: ajlin@126.com

天津市福晨化学试剂厂;盐酸,分析纯,北京化工厂。其他化学试剂均为分析纯,实验过程中所有溶液配制均采用去离子水。

### 1.1.2 实验仪器

扫描电子显微镜 S-4700,日本 Hitachi 公司; TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪, D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司; HZQ-F160 恒温振荡箱,哈尔滨市东联生化仪器有限公司; Sorptomatic1990 型吸附仪,意大利 CarloErba 公司; 101-2AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司; S20P 精密 pH 计,美国 Mettler Toledo 公司; JJ-1 型机械搅拌器,北京浩海科仪科技有限公司; TU-1900 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

### 1.2 有机改性凹凸棒石晶体的制备

将 ATP 过 0.074  $\mu\text{m}$  筛网,置于浓度为 12 mol/L 的盐酸溶液中进行一次粗提<sup>[9-10]</sup>,过程中持续机械搅拌 48 h,去除杂质,并增加活性位点<sup>[11]</sup>。之后对溶液进行抽滤,滤饼用去离子水反复冲洗至中性,将处理后的 ATP 于 110  $^{\circ}\text{C}$  烘干,再过 0.074  $\mu\text{m}$  筛网后置于干燥器中备用。

分别将 DOTAC 和 DODMAC 按 10 g/L 的质量浓度溶于无水乙醇中,并按改性药剂的 10 倍质量添加粗提凹凸土,常温超声改性 2 h;对溶液进行抽滤,用去离子水反复冲洗滤饼至中性,在真空干燥箱中 110  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 2 h,粉碎过 0.074  $\mu\text{m}$  筛网,得到有机改性凹凸土 1831-ATP 和 D1821-ATP。

### 1.3 测试与表征

利用扫描电子显微镜对材料的微观形貌进行表征,电压设置为 20 kV,电流设置为 10000 nA;利用 KBr 压片法在傅里叶变换红外光谱仪上对样品进行 FT-IR 测定,扫描范围 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ;利用吸附仪对样品的比表面积和孔径分布进行分析,吸附介质气体为  $\text{N}_2$ ;利用 X 射线衍射仪进行晶型测定,电压 40 kV,电流 200 mA,扫描范围 5 $^{\circ}$  ~ 40 $^{\circ}$ ,扫描速度 10 ( $^{\circ}$ )/min。

### 1.4 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附量的影响因素分析

#### 1.4.1 pH 值

$\text{Pb}^{2+}$  质量浓度为 200 mg/L,选取 HCl 和氨水调节体系 pH 值。将 pH 值分别调节至 3、5、7、9 和 11,按 5 g/L 的比例将 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 分别添加至溶液,放入到恒温振荡箱中,温度控制在 25  $^{\circ}\text{C}$ ,转速调节为 120 r/min,反应 12 h 后,采用紫外

分光光度法测定吸光度<sup>[12]</sup>。按式(1)计算 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量  $Q_t$  (mg/g)。

$$Q_t = \frac{\rho_0 - \rho_t}{m} V \quad (1)$$

式中, $V$  是  $\text{Pb}^{2+}$  溶液体积, L;  $\rho_0$  是  $\text{Pb}^{2+}$  的初始质量浓度, mg/L;  $\rho_t$  为吸附  $t$  时刻后  $\text{Pb}^{2+}$  的质量浓度, mg/L;  $m$  为吸附材料的质量, g。

#### 1.4.2 时间

按 5 g/L 比例添加 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 至 50 mL 的 200 mg/L  $\text{Pb}^{2+}$  溶液,放入恒温振荡箱内,以 25  $^{\circ}\text{C}$ 、转速 120 r/min 为恒温振荡箱条件,进行不同时间的吸附处理。取样测定溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度,将数据代入准一级动力学模型和准二级动力学模型(式(2)、(3))。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中, $Q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $k_1$  为准一级反应吸附平衡速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级反应吸附平衡速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ 。

#### 1.4.3 初始质量浓度

按 5 g/L 比例添加 ATP、1831-ATP、D1821-ATP 至质量浓度分别为 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L 和 800 mg/L 的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中,将溶液放入恒温振荡箱内,以 25  $^{\circ}\text{C}$ 、转速 120 r/min 为条件,进行饱和吸附后测定溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度。按式(1)计算 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量。将数据代入 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温式(式(4)、(5))

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_m K_L} + \frac{\rho_e}{Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (5)$$

式中, $\rho_e$  为吸附平衡时  $\text{Pb}^{2+}$  的质量浓度, mg/L;  $Q_m$  为饱和吸附容量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 吸附等温式中  $\text{Pb}^{2+}$  与吸附剂之间的作用力, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 吸附等温式中  $\text{Pb}^{2+}$  与吸附剂之间的作用力, L/mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性凹凸棒石晶体的表征结果

#### 2.1.1 微观形貌

由图 1 可知,凹凸棒石是由棒晶束紧密聚集形

成片层结构的聚集体,图 1(a)表现为表面有部分孔隙的片层结构,经两步改性处理后的 1831-ATP(图 1(b))和 D1821-ATP(图 1(c)),单晶结构分散,孔径增大,表面积增加。凹凸棒石经过酸活化粗提后,去除了原土中碳酸钙等杂质,分子间范德华力被削弱,并且在超声条件下与 DOTAC 和 DODMAC 发生接枝,晶束团聚现象降低,孔道更加疏通,表现出棒状晶束结构。

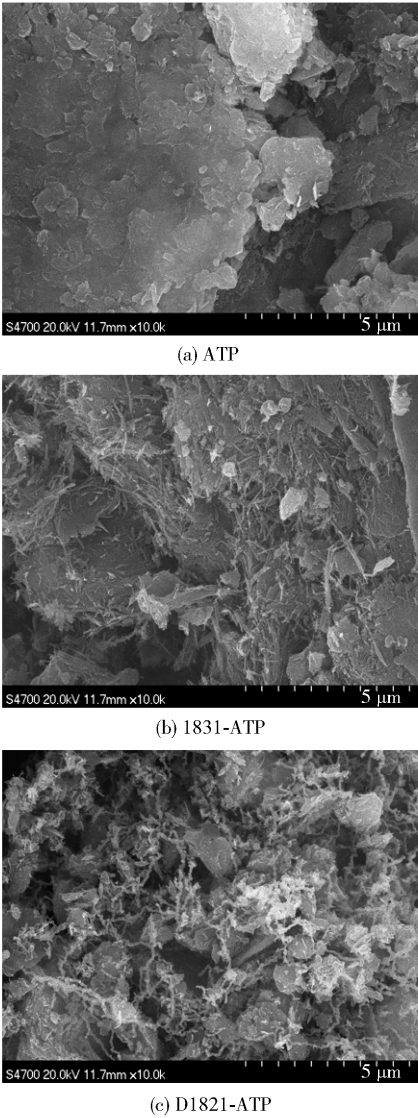


图 1 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 的扫描电镜图  
Fig. 1 SEM images of ATP, 1831-ATP and D1821-ATP

2.1.2 红外光谱

图 2 中的 FT-IR 谱图在 4000 ~ 1300 cm<sup>-1</sup>扫描范围表现为凹凸棒石中的结晶水、沸石水、结构水、吸附水和 Si—OH、Al—OH、Mg—O 的振动。在 1200 ~ 400 cm<sup>-1</sup>范围表现为 ATP 骨架振动。ATP 经

粗提后仍保留有结构水和部分结晶水。1831-ATP 和 D1821-ATP 两种有机改性后产物的—OH 伸缩振动(3635 cm<sup>-1</sup>)和弯曲振动(1632 cm<sup>-1</sup>)吸收峰的强度均大于 ATP<sup>[13]</sup>, Si—O 伸缩振动吸收峰(1034 cm<sup>-1</sup>)强度也远远大于 ATP<sup>[14]</sup>。改性后分别在 1400 cm<sup>-1</sup>、2848 cm<sup>-1</sup>和 2924 cm<sup>-1</sup>出现了—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>—和 C—H 的振动峰,证明了 DOTAC 和 DODMAC 与 ATP 实现接枝<sup>[15]</sup>。

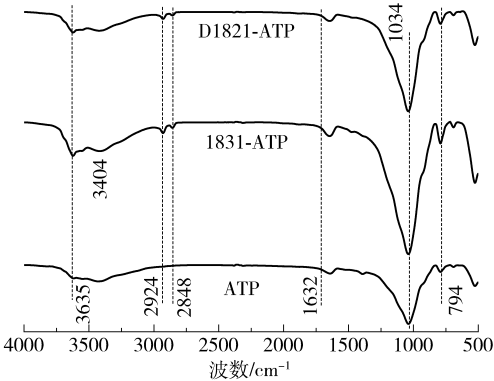


图 2 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 的红外光谱图  
Fig. 2 FT-IR spectra of ATP, 1831-ATP and D1821-ATP

2.1.3 晶体结构

图 3 是 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 的 XRD 图谱。由图 3 可以看出,2θ = 26. 8°时,ATP 与 1831-ATP 和 D1821-ATP 相比,衍射峰强度变小,说明 1831-ATP 与 D1821-ATP 中夹杂的白云石等杂质含量较 ATP 更低<sup>[16]</sup>,杂质的去除起到了增加孔体积的作用。1831-ATP 与 D1821-ATP 无其他衍射峰,说明在 ATP 表面的改性剂及反应形成的接枝官能团对凹凸棒石的晶格结构并没有产生影响,大部分 DOTAC 和 DODMAC 接枝于 ATP 的表面,由于凹土有较强的纳米团聚效应,DOTAC 和 DODMAC 未以

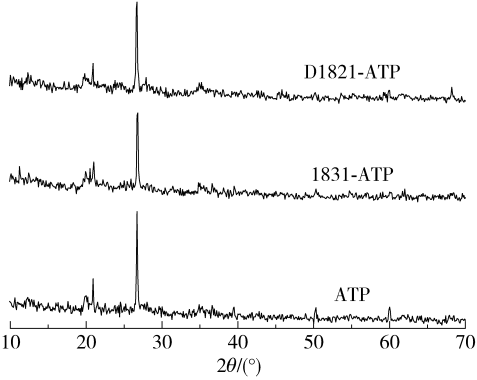


图 3 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 的 X 射线衍射光谱图  
Fig. 3 XRD patterns of ATP, 1831-ATP and D1821-ATP

插层的形式进行改性。

2.1.4 孔结构

采用 BET 氮气吸附法测定 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 的比表面积和孔结构,具体数据见表 1。从表 1 中可以明显看出,ATP 经 DOTAC 和 DODMAC 有机改性后,平均孔径增大,但是比表面积下降。可能是由于去除部分杂质后,在有机改性过程中加入的阳离子表面活性剂吸附在凹凸棒土表面,堵塞部分孔隙所致<sup>[17]</sup>。这与图 1 显示的结果一致,表明 DOTAC 和 DODMAC 改性明显降低了凹凸棒石晶体的微结构性能。

表 1 ATP,1831-ATP 和 D1821-ATP 的比表面积和孔隙结构参数  
Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of ATP,1831-ATP and D1821-ATP

样品	比表面积/cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径/nm
ATP	142.76	70.88
1831-ATP	128.55	71.78
D1821-ATP	114.59	76.75

2.2 Pb<sup>2+</sup> 吸附量的影响因素

2.2.1 pH

不同 pH 值对吸附效果的影响见图 4(a)。由图 4(a)可以看出,在 pH < 9 时,ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 的吸附效果均随着 pH 值的增加逐渐增加,pH = 9 时,吸附效果最好,此时 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 对 Pb<sup>2+</sup> 的去除率均达到 99% 以上。故选择在 pH = 9 下,测定初始质量浓度和时间变化对 ATP、1831-ATP、D1821-ATP 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响。

2.2.2 吸附时间

以 Pb<sup>2+</sup> 初始质量浓度 200 mg/L、pH = 9.00 ± 0.05、温度(25 ± 1)℃ 为实验条件,在不同时间下测试 ATP、1831-ATP 与 D1821-ATP 对 Pb<sup>2+</sup> 吸附效果,结果见图 4(b)。从图 4(b)可以看出,在吸附最开始的 40 min 内,Pb<sup>2+</sup> 在 1831-ATP 和 D1821-ATP 上的吸附量随着时间的变化而快速增加;在吸附反应的 40 ~ 60 min 内,随着接触时间的增加,Pb<sup>2+</sup> 在 1831-ATP 和 D1821-ATP 上的吸附量继续增加,但增加速度缓慢降低;吸附反应 60 min 以后,接触时间增加,而吸附量不再增加,吸附达到平衡。

2.2.3 初始质量浓度

初始质量浓度对 Pb<sup>2+</sup> 在 ATP、1831-ATP 和

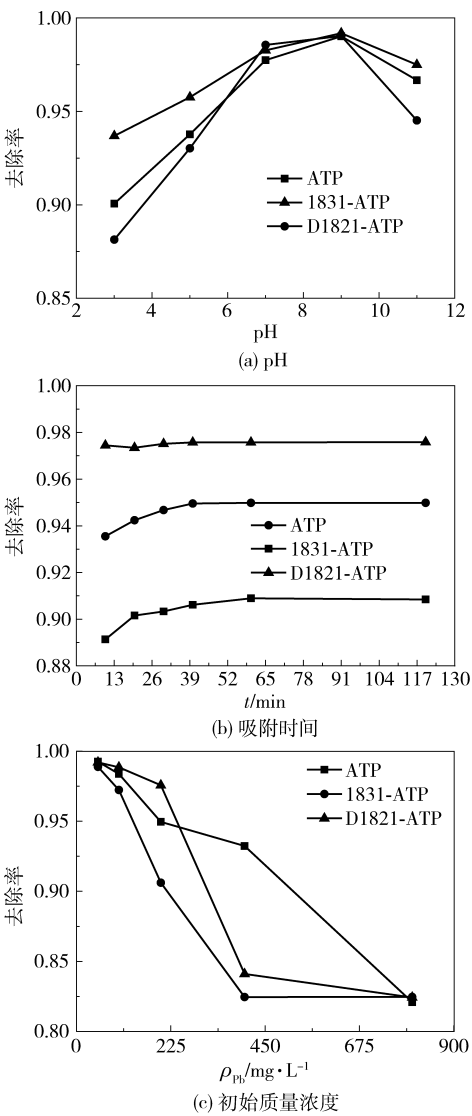


图 4 pH、吸附时间和初始质量浓度对 Pb<sup>2+</sup> 在 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 上吸附的影响  
Fig. 4 Effect of varying pH, reaction time, and concentration on Pb<sup>2+</sup> adsorption by ATP, 1831-ATP and D1821-ATP

D1821-ATP 上吸附行为的影响如图 4(c) 所示。从图中可以看出,随着 Pb<sup>2+</sup> 质量浓度的增加,ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 对 Pb<sup>2+</sup> 的去除率逐渐降低,当 Pb<sup>2+</sup> 质量浓度小于 200 mg/L 时,各个材料对 Pb<sup>2+</sup> 去除率的大小关系为 D1821-ATP > ATP > 1831-ATP,表明吸附反应受到材料的比表面积的影响,并且改性后的 Si—O 和—OH 官能团增加,促进了对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附;当 Pb<sup>2+</sup> 质量浓度大于 300 mg/L,各材料对 Pb<sup>2+</sup> 离子去除率的大小关系为 ATP > D1821-ATP > 1831-ATP。表明经过 DODMAC 有机改性后的 D1821-ATP 对质量浓度小于 200 mg/L 的 Pb<sup>2+</sup> 溶



液的去除效果更好。原因是当  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度小于  $200\text{ mg/L}$ , D1821-ATP 对氢键的削弱作用大于对孔隙的堵塞作用, 因此表现出对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附效果的增强。

2.3 吸附动力学参数的确定

将 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的数据分别代入式(2)、(3)进行拟合, 得到准一级和准二级曲线如图 5 所示, 相关参数见表 2。可以看出, ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 准二级动力学模

型的相关系数  $R^2$  均为 0.999, 说明 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程更符合准二级动力学模型。

2.4 吸附等温线

将 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附数据分别代入式(4)、(5), 得到 L 型和 F 型吸附等温线如图 6、7 所示, 相关参数见表 3、4。可以看出描述 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 吸附行为的 Freundlich 吸附模型的相关系数均大于 0.99, 明显高于 Langmuir 模型的相关系数, 说明 Freundlich 模型能更准确地描述 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 的吸附行为。因此 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附并不是简单的单分子层吸附<sup>[18-19]</sup>。凹凸棒石表面存在的 Al—O 键、Si—O 键羟基的质子化、去质子化反应会产生表面电荷, 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附有促进作用, 这与 FT-IR 光谱分析一致。改性后晶格发生凹陷, 增加了吸附位点, 以及引起 1831-ATP 和 D1821-ATP 表面呈负电性<sup>[20]</sup>, 促进对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附反应。 $\text{Pb}^{2+}$  在 D1821-ATP 上的饱和吸附量大于 ATP, 表明  $\text{Pb}^{2+}$  更容易吸附在 D1821-ATP 表面。

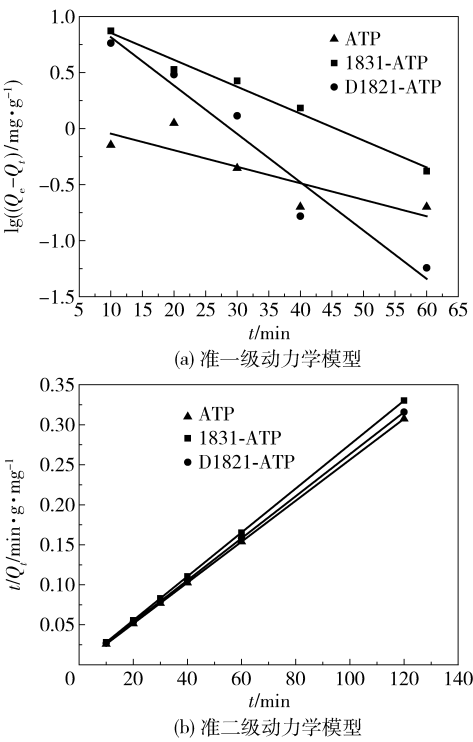


图 5 准一级和准二级动力学模型拟合

Fig. 5 Kinetic model fitting of the pseudo first order and pseudo second order

表 2 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetic model fitting parameters of the pseudo first and pseudo second order

反应类型	材料	$R^2$	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K$
一级反应	1831-ATP	0.978	12.40224	0.010417
	D1821-ATP	0.935	17.65835	0.018723
	ATP	0.637	1.265115	0.0064
二级反应	1831-ATP	0.999	364.0838	0.0147
	D1821-ATP	0.999	380.4964	0.019
	ATP	0.999	390.461	0.0863

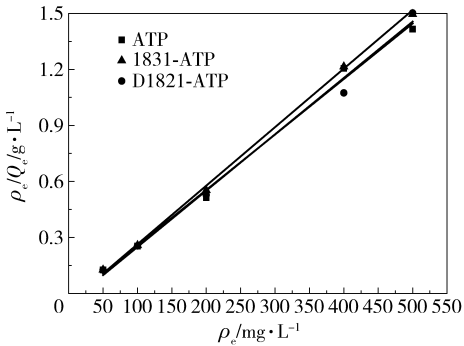


图 6 Langmuir 方程吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of the Langmuir equation

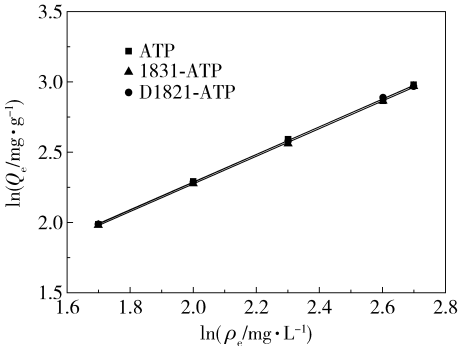


图 7 Freundlich 方程吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of the Freundlich equation

表3 Langmuir 等温方程的拟合参数

Table 3 Fitting results of the isothermal Langmuir equation

材料	$R^2$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L$
1831-ATP	0.999	319.51	0.063
D1821-ATP	0.988	331.90	0.057
ATP	0.994	336.95	0.074

表4 Freundlich 等温方程的拟合参数

Table 4 Fitting results of the isothermal Freundlich equation

材料	$r$	$K_F$	$n$
1831-ATP	0.999	2.030	1.017
D1821-ATP	0.999	2.050	1.013
ATP	0.999	2.099	1.018

根据吸附等温曲线,参考 VantHoff 方程计算热力学参数,相应方程为

$$\Delta G = -RT\ln K_d$$

(6)

式中  $\Delta G$  为吉布斯自由能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $K_d$  为  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  时的 Langmuir 常数。

温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{Pb}^{2+}$  在 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 上吸附反应的  $\Delta G$  均小于零,表明  $\text{Pb}^{2+}$  在 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 上的吸附过程均为自发进行的。

3 结论

(1)制得的 1831-ATP 和 D1821-ATP 材料表面疏松多孔,与 ATP 相比,晶束团聚现象降低,平均孔径增加。

(2)在  $50\sim 200\text{ mg/L}$  范围内的含铅废水中, D1821-ATP 去除效率优于 ATP,证实了利用 DODMAC 对凹凸棒石晶体改性的可行性。DODMAC 改性凹凸土可用于去除低质量浓度含铅废水。

(3)经过模型拟合,可知 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附数据均符合准二级动力学方程和 Freundlich 等温吸附方程,说明  $\text{Pb}^{2+}$  在 ATP、1831-ATP 和 D1821-ATP 表面的吸附不是简单的物理吸附或化学吸附,而是化学反应和物理吸附同时作用的复杂吸附过程,并且此吸附过程是自发进行的。

参考文献:

[1] Feleafe M N, Mirdad Z M. Hazard and effects of pollution by lead on vegetable crops[J]. Journal of Agricultural and Environmental Ethics, 2013, 26(3): 547-567.

[2] 徐颖, 罗玉兰, 魏广艳. 重金属捕集剂处理含铅废水的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 75-76.  
Xu Y, Luo Y L, Wei G Y. Treatment of lead contained wastewater by heavy metal capturing agent[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(5): 75-76. (in Chinese)

[3] 栗帅, 查会平, 范忠雷. 含铅废水处理技术研究现状及展望[J]. 化工进展, 2011, 30(增刊1): 336-339.  
Li S, Zha H P, Fan Z L. Research status and prospects in treatment technique for  $\text{Pb}^{2+}$ -containing wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(suppl 1): 336-339. (in Chinese)

[4] Arab P B, Araújo T P, Pejon O J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests[J]. Applied Clay Science, 2015, 114: 133-140.

[5] Bradley W F. The structural scheme of attapulgite[J]. American Mineralogist, 1940, 25(6): 405-410.

[6] 周杰, 刘宁, 李云, 等. 凹凸棒石粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(6): 50-55.  
Zhou J, Liu N, Li Y, et al. Microscopic structure characteristics of attapulgite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1999, 18(6): 50-55. (in Chinese)

[7] 周守勇, 薛爱莲, 张艳, 等. 聚丙烯酸改性凹凸土对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的选择性吸附[J]. 化工学报, 2015, 66(2): 618-625.  
Zhou S Y, Xue A L, Zhang Y, et al. Selective adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  by polyacrylic acid/attapulgite composite adsorbents[J]. CIESC Journal, 2015, 66(2): 618-625. (in Chinese)

[8] Chen L F, Liang H W, Lu Y, et al. Synthesis of an attapulgite clay@ carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water[J]. Langmuir, 2011, 27(14): 8998-9004.

[9] Liang X F, Xu Y M, Tan X, et al. Heavy metal adsorbents mercapto and amino functionalized palygorskite: preparation and characterization[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 426(21): 98-105.

[10] Chao H P, Chen S H. Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193/194(25): 283-289.

[11] Myriam M, Suárez M, Martín-Pozas J M. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under

- acid treatment[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46(3): 225–231.
- [12] 国家环境保护局. 水质铅的测定双硫脲分光光度法: GB/T 7470—87[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987: 27–30.
- National Environmental Protection Agency. Determination of lead in water-dithizone spectrophotometric method: GB/T 7470—87[S]. Beijing: Standards Press of China, 1987: 27–30. (in Chinese)
- [13] Suárez M, García-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(1/2): 154–163.
- [14] Mckeown D A, Post J E, Etz E S. Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50(5): 667–680.
- [15] Zhang J P, Chen H, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. IV. Effects of organification degree of attapulgite on swelling behaviors of polyacrylamide/organo-attapulgite composites[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(1): 101–108.
- [16] Araújo Melo D M, Ruiz J A C, Melo M A F, et al. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 344(1/2): 352–355.
- [17] 黄健花. 凹凸棒土的有机改性及其应用[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2008.
- Huang J H. Organo-modification of palygorskite and its application[D]. Wuxi, Jiangsu: Jiangnan University, 2008. (in Chinese)
- [18] Sun S J, Ren N, Zhang J J, et al. Synthesis, crystal structure, and thermal decomposition kinetics of the complex of Ho 2, 4-dichlorobenzoic acid and 2, 2-bipyridine[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(7): 2458–2462.
- [19] Li J, Zhang T, Wang L, et al. Characterization and quantification of the nickel resistant microbial community in activated sludge using 16S rDNA and nickel resistance genes[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(5): 533–542.
- [20] 张娜, 张陶娜, 蒋京呈, 等. 叶腊石对水溶液中铈的吸附研究[J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(4): 409–416.
- Zhang N, Zhang T N, Jiang J C, et al. Sorption of uranium from aqueous solution with pyrophyllite[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2016, 46(4): 409–416. (in Chinese)

## Adsorption of lead ( II ) ions in waste water on acid-treated attapulgite

QI Jia<sup>1</sup> JIAO WenTao<sup>2</sup> JIAO ZhenHuan<sup>3</sup> LIN AiJun<sup>1\*</sup>

(1. Beijing Environmental Pollution Control and Resource Engineering Research Center,

College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;

3. Beijing Changping Water Authority, Beijing 102200, China)

**Abstract:** ATP was prepared by treating natural attapulgite with acid, and then modified by the cationic surfactants octadecyltrimethyl ammonium chloride and dimethyldistearyl ammonium chloride to prepare 1831-ATP and D1821-ATP, respectively. The effects of varying pH, time and ion concentration on the sorption efficiency of lead ( II ) on attapulgite were investigated in batch experiments and the thermodynamic and dynamic laws of the sorption were studied. The results showed that the sorption was strongly pH-dependent and ion concentration had little impact on sorption. The sorption process can be described by a pseudo-second-order rate model. The Freundlich model fitted the sorption data better than the Langmuir model. Since the adsorption process is not described primarily by monolayer and chemical adsorption, the adsorption of lead ( II ) on 1831-ATP is better than that on ATP from the view point of both capacity and rate.

**Key words:** quaternary ammonium salts; attapulgite; lead; adsorption

(责任编辑: 吴万玲)