

DOI: 10.11779/CJGE2024S20018

聚合物改性膨润土对 Pb(II)离子的吸附特性研究

姜璐莎¹, 蒲诃夫^{*2}, 闵明¹, 邱金伟³, 陈晓雄¹

(1. 华中科技大学土木与水利工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 深圳大学土木与交通工程学院, 深圳 广东 518060; 3. 长江科学院水利部岩土力学与工程重点实验室, 湖北 武汉 430010)

摘要: 为研究聚合物改性膨润土(简称PMB)对重金属的吸附特性,开展了Batch吸附试验,利用4种吸附动力学模型(准一阶动力学、准二阶动力学、颗粒内扩散和Elovich模型)和4种等温吸附模型(Langmuir、Freundlich、D-R和Temkin模型)研究了钠化钙基膨润土(简称NCB)和PMB对Pb(II)离子的吸附行为,并通过BET(Brunauer-Emmett-Teller)试验对膨润土进行了比表面积和孔径分析。结果表明,当溶液pH值为1(强酸)时,PMB对Pb(II)离子的吸附率为60%,较NCB提高了33%。膨润土对Pb(II)离子的吸附动力学更符合准二阶模型,PMB在初始5min内可快速吸附Pb(II)离子,吸附率达50%。Langmuir吸附等温模型更好地描述了两种膨润土对Pb(II)离子的吸附特性,计算所得最大吸附量与试验结果接近。

关键词: 膨润土; 聚合物改性; 吸附性能; 铅离子

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)S2-0054-06

作者简介: 姜璐莎(1993—),女,博士研究生,主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: jianglusa@163.com。

Sorption properties of polymer-modified bentonite to Pb(II) ions

JIANG Lusha¹, PU Hefu², MIN Ming¹, QIU Jinwei³, CHEN Xiaoxiong¹

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. Key Laboratory of Geotechnical Mechanics & Engineering of Ministry of Water Resources, Yangtze River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: To investigate the heavy metal sorption properties of the polymer-modified bentonite (PMB), the batch sorption tests are conducted. The sorption behaviors of the sodium activated calcium-bentonite (NCB) and PMB to Pb(II) ions are investigated using four sorption kinetic models (i.e., pseudo-first-order, pseudo-second-order, intra-particle diffusion, and Elovich models) and four isothermal sorption models (i.e., Langmuir, Freundlich, D-R, and Temkin models). Additionally, the specific surface area and pore size distribution of the bentonites are analyzed through BET (Brunauer-Emmett-Teller) tests. The results indicate that at solution pH = 1 (strong acidity), the sorption efficiency of the PMB to Pb(II) ions is 60%, with an improvement of 33% over the NCB. The sorption kinetics of bentonites to Pb(II) ions conforms more closely to the pseudo-second-order model, with the PMB rapidly adsorbing Pb(II) ions within the first 5 minutes, achieving the sorption rate of 50%. The Langmuir sorption isotherm model provides a better description of the sorption characteristics of both bentonites to Pb(II) ions, and the calculated maximum sorption capacity closely matches the testing results.

Key words: bentonite; polymer modification; sorption property; Pb(II) ion

0 引言

中国工业固体废物历史堆存量超过 600×10^8 t, 占地面积超过 200×10^5 hm², 经相关部门调查显示, 在调查的工业固废处置场的土壤点位中, 超过20%污染超标; 受调查的垃圾填埋场中85%存在污染泄露问题^[1]。因此, 面对废弃物堆存量, 污染范围广, 污染严重的问题, 亟需进一步加强环境风险管控与修复。

为防止渗滤液污染周边土体和地下水, 通常需要在生活垃圾填埋场、工业固废堆填场以及尾矿库等污

染场地的底部预设防渗衬垫^[2]。这需要衬垫系统在满足防渗性的同时阻止渗滤液中的污染物向外迁移。由于膨润土在水中的渗透系数较低^[3], 常作为核心材料用于衬垫系统。然而, 侵蚀性(如高盐、强酸、强碱)渗滤液会使膨润土防渗能力大幅下降(即渗透系数大幅升高), 从而无法有效阻隔渗滤液中污染物的迁移^[4]。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1806000); 国家自然科学基金项目(52078235, 52208329)

收稿日期: 2024-06-21

*通信作者(E-mail: puh@hust.edu.cn)

研究表明, 聚合物改性膨润土可有效提高膨润土对侵蚀性溶液的化学相容性。对于聚合物改性膨润土中膨润土的原材料方面, 国外常用优质的天然钠基膨润土^[5], 而国内优质的天然钠基膨润土储量少, 商用膨润土多为钠化钙基膨润土, 钠化钙基膨润土的防渗性能与天然钠基膨润土存在明显差距。此外, 有关膨润土吸附重金属的研究主要集中在污水处理和土壤修复领域, 针对防渗衬垫的研究较少。

根据以往研究, 自主研发的聚合物改性膨润土可大幅提升其对侵蚀性渗滤液的防渗性能(渗透系数 $<1 \times 10^{-11} \text{ m/s}$)^[6-7]。然而目前还没有研究该材料对重金属的吸附性能。因此, 本文的研究目的是评估该聚合物改性膨润土对 Pb(II) 离子的吸附特性。使用钠化钙基膨润土和聚合物改性膨润土, 进行了一系列 Batch 吸附试验, 探究不同吸附时间、不同溶液 pH 值和不同离子浓度对膨润土吸附 Pb(II) 离子性能的影响, 并结合 BET (brunauer-emmett-teller) 比表面积和孔径分析对膨润土进行了微观特性表征, 以探究膨润土吸附 Pb(II) 离子的机理。

1 试验材料与试验方法

1.1 钠化钙基膨润土 (NCB)

试验用钠化钙基膨润土为经碳酸钠处理的钙基膨润土, 产地为河北省石家庄市。依据 ASTM D5890、ASTM D7503 和土工试验方法标准测定, NCB 的天然含水率为 15.7%, 相对质量密度为 2.55, 液限为 172.7%, 塑限为 34.4%, 属于高液限黏土, 细粒 (小于 0.075 mm) 的占比为 100%, 自由膨胀指数 (SI) 为 12 mL/2 g, 阳离子交换容量 (CEC) 为 60.1 cmol/kg。根据 X 射线衍射分析, NCB 含有约 85% 的蒙脱石。

1.2 聚合物改性膨润土 (PMB)

PMB 的制备过程如下: ①向三口烧瓶中加入丙烯酸类单体和去离子水; ②待溶液被搅拌均匀后缓慢加入 NCB, 继续搅拌以形成均匀溶液; ③充分搅拌后, 加入过硫酸钾和 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 水浴加热至 60°C 进行聚合反应; ④1 h 后, 将反应完成的产物烘干至恒重, 随后研磨并筛分, 筛分的粒度为 35~200 目, 得到 PMB 试样。

1.3 化学溶液

铅具有毒性且在污染场地 (尤其是工业污染场地) 中普遍存在, 因此选择其作为代表性阳离子金属污染物。将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯) 溶于去离子水中, 形成浓度为 5000 mg/L 的原液。将原液稀释为 50, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 mg/L 的不同溶液, 用于研究不同浓度对膨润土吸附 Pb(II) 离子的影响。为研究 pH 值对膨润土吸附 Pb(II) 离子的影响, 用氢氧

化钠或硝酸调节 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 值为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8。

1.4 Batch 吸附试验

称取 40 mL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 1 g 干燥膨润土试样, 将其一同倒入 50 mL 离心管。在 25°C 室温下, 采用数显混匀仪以 70 rpm 转速将溶液混合充分。随后使用离心机对混合溶液进行离心, 在 5000 rpm 的高转速下离心 5 min, 分离出上层清液和膨润土颗粒, 用 5% 稀硝酸对液体部分进行酸化。使用 0.45 μm 滤纸过滤酸化后的液体, 然后使用原子分光光度计测定滤液中 Pb(II) 离子的浓度, 并分别计算膨润土对 Pb(II) 离子的平衡吸附量 q_e 、吸附率 $A(\%)$ 和分配系数 K_d 。

1.5 N_2 物理吸附试验

采用物理吸附分析仪 (Micromeritics ASAP 2020) 对膨润土样品进行孔径分析测试。首先将样品置于样品管中, 在 393 K 下持续真空脱气 6 h, 然后测定 77 K 下材料的静态 N_2 吸附等温线。根据 N_2 吸附等温线进行 BET 比表面积计算和孔径分析。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值的影响

Pb(II) 离子的初始浓度为 5000 mg/L, 温度为 25°C 情况下, NCB 和 PMB 对 Pb(II) 离子的吸附率 (等于 1-去除率) 和分配系数随溶液 pH 值的变化曲线如图 1 所示。

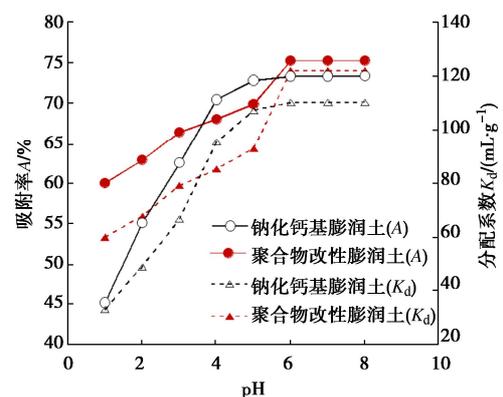


图 1 溶液 pH 值对吸附 Pb(II) 离子的影响

Fig. 1 Effects of pH on Pb(II) sorption

两种膨润土对 Pb(II) 离子的吸附率和分配系数随溶液 pH 值增加而非线性增加, 对 Pb(II) 的吸附能力随着溶液酸性的减弱而增强, 在溶液接近中性时最大。当 pH 值为 1 (强酸) 时, PMB 对 Pb(II) 离子的吸附率为 60%, 较 NCB 提高了 33%; 当 pH 值为 1~6 时, 随溶液 pH 值升高, 膨润土对 Pb(II) 离子的吸附率和 K_d 逐渐增大; 当 pH 值为 6 时, 膨润土对 Pb(II) 离子的吸附达到平衡; 随后, 吸附率和 K_d 趋于稳定, 膨润土对

Pb(II)离子的吸附能力在溶液接近中性时最大。

为了更好探究 pH 对于 Pb(II)离子吸附的影响,对氢离子浓度($C(H^+)$)与 Pb(II)离子平衡浓度的关系曲线进行拟合,如图 2 所示。曲线为多线拟合且拟合度较高, $R^2=0.986\sim 0.997$ 。可以看出,当 $C(H^+)>1\times 10^{-6}$ mol/L 后,NCB 对 Pb(II)离子的吸附受溶液中氢离子浓度影响较大,可能是因为 NCB 表面的 H^+ 和 Na^+ 被 Pb^{2+} 取代后,蒙脱石片层的层间距大幅降低,从而吸附容量减少。与 NCB 相比,PMB 吸附 Pb(II)离子的平衡浓度受 $C(H^+)$ 的影响更小,因为:①PMB 具有更大的片层间距及更大储容空间^[8];②由丙烯酸类单体提供的羧基与 Pb(II)离子具有较强的亲和力^[9];③在一定酸性环境下,单体提供的氮原子和硫原子可能存在自由孤电子对,可与 Pb(II)离子配位得到相应的配合物^[10]。

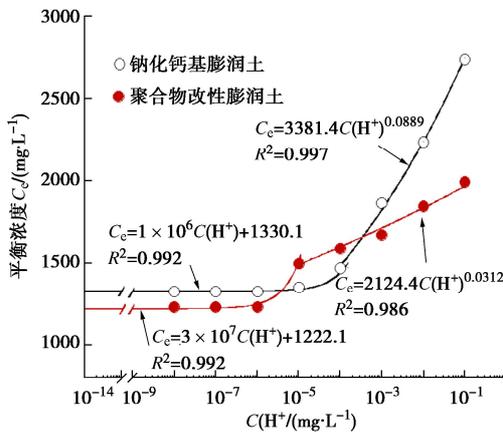


图 2 Pb(II)离子的平衡浓度与溶液中 $C(H^+)$ 的关系曲线

Fig. 2 Relationship between equilibrium Pb(II) concentration and H^+ concentration

2.2 吸附时间的影响

Pb(II)离子的初始浓度为 5000 mg/L,温度为 25°C 情况下,NCB 及 PMB 对 Pb(II)离子的吸附量和分配系数的变化如图 3 所示。由图 3 可知,NCB 和 PMB 在初始 5 min 内对 Pb(II)离子的吸附率分别为 24%, 50%; 在 120 min 后两种膨润土对 Pb(II)离子的吸附达到平衡状态,此时 NCB 和 PMB 对 Pb(II)离子的吸附量分别为 101.2, 107 mg/g。快速吸附现象说明膨润土对 Pb(II)离子的吸附并非物理吸附过程^[10]。接下来的吸附动力学分析表明,膨润土对 Pb(II)离子的吸附以化学吸附为主。与 NCB 相比,PMB 在相同时间内积累了更大的吸附量,可能是 Pb(II)离子和聚合物之间存在一定的络合作用,聚合物改性使得膨润土亲水性增强,缩短了 Pb(II)离子扩散的时间^[11]。

为探究 NCB 和 PMB 对 Pb(II)离子的吸附行为,采用准一阶动力学模型、准二阶动力学模型、颗粒内

扩散模型和 Elovich 动力学模型对吸附量随时间变化的试验数据进行分析。上述 4 种动力学模型方程表达式依次为^[10]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

$$q_t = K_{pi}t^{1/2} + c_i \quad (3)$$

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (4)$$

式中: q_e , q_t 分别为达到平衡和经过时间 t 时的吸附量 (mg/g); K_1 为准一阶吸附的速率常数 (min^{-1}); K_2 为准二阶吸附的速率常数 ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$); K_{pi} 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$); c_i 为截距,与边界层厚度有关; α 为初始吸附速率 ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$); β 为解吸常数 (g/mg)。

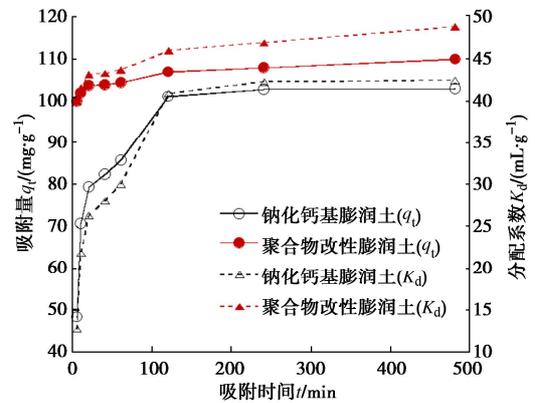


图 3 吸附时间对吸附 Pb(II)离子的影响

Fig. 3 Effects of sorption time on Pb(II) sorption

表 1 汇总了两种膨润土吸附 Pb(II)离子的动力学模型参数。其中,通过相关系数 R^2 确定相关模型的有效性,并使用标准误差 χ^2 对模型进行评估。当 R^2 等于或接近 1 且 χ^2 尽可能小时,可以作为描述吸附动力学的最佳模型。

从表 1 可以看出,准二阶动力学模型和 Elovich 动力学模型均可以较好地描述两种膨润土对 Pb(II)离子的吸附过程。其中,Elovich 动力学模型描述的是固相表面的非均相化学吸附过程,良好地拟合结果说明 Pb(II)离子在两种膨润土表面的吸附存在非均质分配的表面活化能。NCB 和 PMB 对 Pb(II)离子的初始吸附速率 α 值分别为 365.10, 5.62×10^{20} $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$,PMB 对 Pb(II)离子的初始吸附速率较 NCB 显著更高。准二阶动力学模型的拟合度 R^2 高达 0.999 且 χ^2 更小,说明 NCB 和 PMB 对 Pb(II)离子的吸附动力学更符合准二阶模型,对 Pb(II)离子的吸附以化学吸附为主^[12]。另外,根据颗粒内扩散模型得到的拟合曲线。曲线为多线拟合,说明膨润土对 Pb(II)离子的总吸附速率由

两种扩散方式共同控制, 即液膜扩散与颗粒内扩散。膨润土对 Pb(II) 离子吸附的 3 个阶段: ①表面吸附阶段; ②逐渐吸附阶段; ③平衡阶段。由表 1 可以看出, 颗粒内扩散边界层厚度(c_2)大于液膜扩散边界层厚度(c_1), 因此, 液膜扩散速率(K_{p1})明显大于颗粒内扩散速率(K_{p2})。

表 1 Pb(II) 离子在膨润土中的吸附动力学参数

吸附动力学参数	钠化钙基膨润土 NCB	聚合物改性膨润土 PMB	
准一阶模型	$q_e, \text{cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	94.370	105.72
	K_1/min^{-1}	0.1299	0.5702
	R^2	0.8100	0.4000
	χ^2	0.7231	0.1665
准二阶模型	$q_e, \text{cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	105.26	109.89
	$K_2/((\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1})$	0.0013	0.0043
	R^2	0.9996	0.9999
	χ^2	0.0496	0.0001
颗粒内扩散模型	$K_{p1}/((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1/2})$	13.426	1.6778
	c_1	22.029	96.413
	R_1^2	0.8838	0.9834
	$K_{p2}/((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1/2})$	2.3715	0.4272
	c_2	69.031	101.62
	R_2^2	0.8917	0.9380
Elovich 模型	$\alpha/((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1})$	365.10	5.6211×10^{20}
	$\beta/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.0876	0.4856
	R^2	0.9004	0.9747

2.3 离子浓度的影响

当温度为 25°C, Pb(II) 离子的初始浓度 50 mg/L 至 5000 mg/L 变化时, NCB 及 PMB 对吸附 Pb(II) 离子的平衡吸附量和分配系数的变化曲线见图 4。可以看出, 当溶液中 Pb(II) 离子的初始浓度的增大时, 两种膨润土的吸附量也逐渐增大, 分配系数减小, 说明两种膨润土对 Pb(II) 离子的吸附能力逐渐减弱。当 C_0 为 3000 mg/L 时, 膨润土对 Pb(II) 离子的吸附量开始趋于稳定。当 C_0 为 5000 mg/L 时, PMB 对 Pb(II) 离子的平衡吸附量达到 107 mg/g, 较 NCB 对 Pb(II) 离子的平衡吸附量(101 mg/g)提高了 5.75%。

为确定两种膨润土对 Pb(II) 离子的吸附特性和机理, 对试验数据采用 Langmuir、Freundlich、D-R 和 Temkin 四种等温吸附模型拟合分析。Langmuir 非线性等温吸附模型^[13-14]为均质单层吸附, 表示为

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中: q_m 为最大吸附量 (mg/g); K_L 为 Langmuir 平衡常数 (L/mg)。从 Langmuir 方程可定义无量纲分离因子 $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$, 其大小能在一定程度上反应吸附过程是否有利^[14]。

Freundlich 非线性模型^[15]可应用于多层吸附, 为经验公式, 表示为

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (6)$$

式中: K_F 为 Freundlich 平衡常数 (L/g); n_F 为各向异性指数, 一般情况下 >1 。

D-R^[16]模型假设吸附剂表面能量分布不均匀, 可描述各向同性或各向异性吸附剂的等温吸附过程, 表示为

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (7)$$

式中: K_{DR} 为与吸附能量相关的常数 (mol^2/kJ^2); ε 为 Polanyi 吸附势, 与平衡浓度相关:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

式中: R 为常数, $R=8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度。

应用 D-R 模型得到的参数可以计算出平均自由吸附能 E :

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (9)$$

Temkin 模型^[10]假设吸附热随吸附量线性下降:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

式中: K_T (L/g), b_T (J/mol) 为 Temkin 平衡常数。

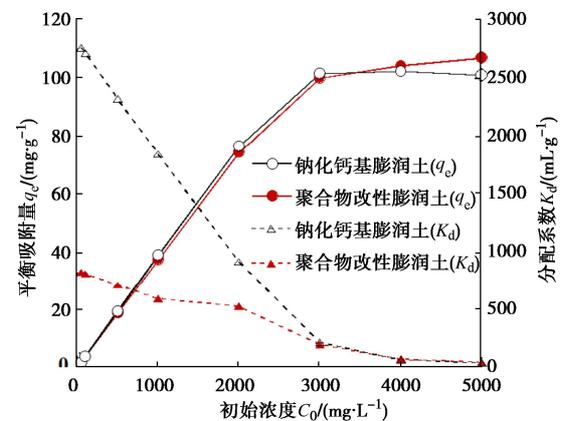


图 4 溶液初始浓度对吸附 Pb(II) 离子的影响

Fig. 4 Effects of source concentration on Pb(II) sorption

表 2 汇总了采用 Langmuir、Freundlich、D-R 和 Temkin 等 4 种模型对吸附数据拟合所得的等温吸附参数。采用 Langmuir 模型计算出的 Pb(II) 离子在 NCB 和 PMB 的最大吸附量分别为 103.09, 112.36 mg/g, 与实测值接近。采用 Langmuir 模型计算, PMB 的最大吸附量增加了 9.0%。图 5 给出了膨润土颗粒在不同初始浓度下的 R_L 值。在所有浓度范围内, 膨润土对 Pb(II) 离子吸附的 R_L 值在 0.01~0.69, 表明其对 Pb(II) 离子的吸附是有利的。 R_{L-PMB} (聚合物改性膨润土的 R_L 值) 始终大于 R_{L-NCB} (钠化钙基膨润土的 R_L 值), 且比值不断增大, 说明 PMB 更有利于对 Pb(II) 离子的吸附或去除。

采用 Freundlich 模型, 得到两种膨润土的 n_F 值均在 1~10, 可以进一步表明两种膨润土对 Pb(II) 离子的吸附是有利地。采用 D-R 模型, 计算出两种膨润土对 Pb(II) 离子的最大吸附量远大于试验值和 Langmuir 模型计算值, 这是因为 D-R 模型认为吸附质能填满吸附剂所有孔隙, 与实际情况不符。NCB 和 PMB 试样平均自由能绝对值 $|E|$ 分别为 10.426, 9.054 kJ/mol, 说明对两种膨润土对 Pb(II) 离子的吸附过程以离子交换吸附为主。

表 2 膨润土对 Pb(II) 离子的吸附等温模型参数

Table 2 Predicted isothermal parameters for Pb(II) sorption on bentonite

模型	参数	钠化钙基膨润土 NCB	聚合物改性膨润土 PMB
Langmuir 模型	$q_{m, cal}/(mg \cdot g^{-1})$	103.09	112.36
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	0.0345	0.0090
	R^2	0.9998	0.9989
	χ^2	0.0432	0.2685
Freundlich 模型	$K_F/(L \cdot g^{-1})$	4.6520	1.9889
	n_F	2.1124	1.6875
	R^2	0.8655	0.9026
	χ^2	438.05	810.95
D-R 模型	$q_{m, cal}/(mg \cdot g^{-1})$	311.34	401.57
	$K_{D-R}/(mol^2 \cdot kJ^{-2})$	0.0046	0.0061
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	-10.426	-9.054
	R^2	0.9379	0.9592
Temkin 模型	$K_T/(L \cdot g^{-1})$	1.0891	0.2771
	$b_T/(J \cdot mol^{-1})$	172.09	139.56
	R^2	0.9516	0.9423
	χ^2	438.05	810.95

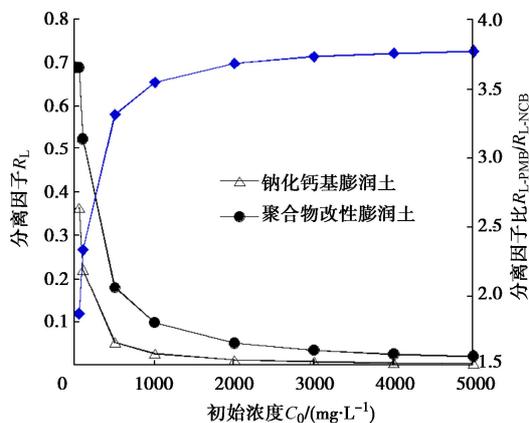


图 5 R_L 与 Pb(II) 离子初始浓度的关系曲线

Fig. 5 Relationship between R_L and source Pb(II) concentration

总的来讲, 四种模型的拟合度 R^2 均在 0.9 左右, 其排序为 Langmuir 模型 > Temkin 模型 > D-R 模型 > Freundlich 模型。其中, Langmuir 模型的拟合度达到 0.999 且 χ^2 最小, 最适合描述膨润土对 Pb(II) 离子的吸附等温过程。

2.4 比表面积和孔径分析

比表面积、孔径、孔隙体积等是表征吸附材料物理性质的重要参数^[17]。对比 NCB 和 PMB 的表面特性

(表 3), 可以看出 NCB 具有更大的比表面积和孔体积, 表明其可以暴露和提供更多的表面吸附点位。但由试验结果可知, PMB 对 Pb(II) 离子的吸附量高于 NCB, 经聚合物改性后蒙脱石片层具有更大的层间距, 扩大了层内的储容空间, 增强了对溶液中重金属的吸附能力。

PMB 的平均孔径较 NCB 增大了一倍, 这有利于 Pb(II) 离子在孔道内扩散, 减少了颗粒内扩散阻力, PMB 对 Pb(II) 离子具有更高的吸附速率 (20 mg/g·min), 而 NCB 的吸附速率仅为 0.84 mg/g·min。

表 3 膨润土试样的微观表面特性

Table 3 Comparison of surface characteristics of bentonites

表面特性	具体参数	钠化钙基膨润土 NCB	聚合物改性膨润土 PMB
比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	单点 BET 比表面积	57.31	4.14
	多点 BET 比表面积	57.67	4.22
	Langmuir 比表面积	88.31	6.52
孔隙体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	总孔体积	0.129	0.022
	BJH 吸附孔体积	0.127	0.022
	BJH 脱附孔体积	0.131	0.022
孔径/ nm	平均孔直径	8.97	20.98
	BJH 吸附平均孔直径	10.00	21.30
	BJH 脱附平均孔直径	8.14	18.18

3 结 论

通过 Batch 吸附试验探究了溶液 pH 值、吸附时间和溶液离子浓度对钠化钙基膨润土 (NCB) 和聚合物改性膨润土 (PMB) 吸附 Pb(II) 离子的影响, 得到 3 点结论。

(1) 较高的溶液 pH 值有利于膨润土对 Pb(II) 离子的吸附, 随着溶液酸性的减弱, 膨润土对 Pb(II) 的吸附能力逐渐增强。当溶液 pH 值为 1 (强酸) 时, PMB 对 Pb(II) 离子的吸附率为 60%, 较 NCB 提高了 33%。

(2) 膨润土对 Pb(II) 离子的吸附是快速地。NCB 和 PMB 在初始 5 min 内对 Pb(II) 离子的吸附率分别达到 24%, 50%, 在 120 min 后吸附达到平衡。膨润土对 Pb(II) 离子的吸附动力学更符合准二阶模型, 其过程以化学吸附为主。

(3) 膨润土对 Pb(II) 离子的吸附速率随初始浓度的增加而减小, Langmuir 吸附等温模型可以很好地描述两种膨润土对 Pb(II) 离子的吸附特性。依据该模型得到的 NCB 和 PMB 对 Pb(II) 离子的最大吸附量分别为 103.09, 112.36 mg/g, 均与试验结果接近。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 全国土壤污染调查公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部. 2020. (Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China

- (MEE), 2019 Bulletin of the State of the Environment in China[R]. Beijing: MEE, 2020. (in Chinese))
- [2] 何顺辉, 谢世平, 张 健. GCL 对铜离子吸附和隔离性能试验研究[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(增刊 1): 79-82. (HE Shunhui, XIE Shiping, ZHANG Jian. Experimental study on adsorption and isolation performance of GCL for copper ions[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(S1): 79-82. (in Chinese))
- [3] 范日东, 刘松玉, 杜延军. 基于改进滤失试验的重金属污染膨润土渗透特性试验研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(8): 2989-2996. (FAN Ridong, LIU Songyu, DU Yanjun. Modified fluid loss test for measuring the hydraulic conductivity of heavy metal-contaminated bentonites[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(8): 2989-2996. (in Chinese))
- [4] SCALIA IV J. Bentonite-polymer Composites for containment Applications[D]. Madison: The University of Wisconsin-Madison, 2012.
- [5] SCALIA J IV, BENSON C H, BOHNHOFF G L, et al. Long-term hydraulic conductivity of a bentonite-polymer composite permeated with aggressive inorganic solutions[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2014, **140**(3): 04013025.
- [6] 陈晓雄. 聚合物改性膨润土基阻隔材料的污染物迁移特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021. (CHEN Xiaoxiong. Investigation of Contaminant Transport Properties of Polymer-modified Bentonite Barrier Material[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021. (in Chinese))
- [7] 代展鸿. 聚合物改性膨润土基竖向阻隔墙材料工程特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021. (DAI Zhanhong. Investigation of Engineering Properties of Vertical Cutoff Wall Material Based on Soil-modified Bentonite[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021. (in Chinese))
- [8] WANG H, JIANG L S, ZHANG C R, et al. Ca-bentonite/polymer nanocomposite geosynthetic clay liners for effective containment of hazardous landfill leachate[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **365**: 132825.
- [9] 周守勇, 薛爱莲, 张 艳, 等. 聚丙烯酸改性土对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 的选择性吸附[J]. 化工学报, 2015, **66**(2): 618-625. (ZHOU Shouyong, XUE Ailian, ZHANG Yan, et al. Selective adsorption of Pb^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by polyacrylic acid/attapulgite composite adsorbents[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(2): 618-625. (in Chinese))
- [10] EL-KORASHY S A, ELWAKEEL K Z, EL-HAFEIZ A A. Fabrication of bentonite/thiourea-formaldehyde composite material for Pb(II), Mn(VII) and Cr(VI) sorption: a combined basic study and industrial application[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **137**: 40-50.
- [11] 张金利, 张林林, 谷 鑫. 重金属 Pb(II) 在膨润土上去除特性研究[J]. 岩土工程学报, 2013, **35**(1): 117-123. (ZHANG Jinli, ZHANG Linlin, GU Xin. Removal behaviors of heavy metal Pb(II) by use of bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, **35**(1): 117-123. (in Chinese))
- [12] SRIVASTAVA V, WENG C H, SINGH V K, et al. Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by nano alumina: kinetic, mass transfer, and equilibrium studies[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, **56**(4): 1414-1422.
- [13] LIMOUSIN G, GAUDET J P, CHARLET L, et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement[J]. Applied Geochemistry, 2007, **22**(2): 249-275.
- [14] QI L F, XU Z R. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, **251**(1/2/3): 183-190.
- [15] WANG S, DONG Y, HE M, et al. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2009, **43**(2): 164-171.
- [16] DADA A O, OLALEKAN A P, OLATUNYA A M, et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk[J]. Journal of Applied Chemistry, 2012, **3**(1): 38-45.
- [17] 冯江涛, 王桢钰, 闫炫冶, 等. 吸附去除水体重金属离子的影响因素研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2022, **56**(2): 1-16. (FENG Jiangtao, WANG Zhenyu, YAN Xuanye, et al. A review on factors influencing heavy metal ion removal by adsorption from water[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, **56**(2): 1-16. (in Chinese))