

改性蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附机理及吸附条件优化

徐鹏超, 可传豪, 吴岩, 刘智, 杜立宇, 杨玉红

引用本文:

徐鹏超, 可传豪, 吴岩, 刘智, 杜立宇, 杨玉红. 改性蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附机理及吸附条件优化[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 2043–2054.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0091>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088–1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

双孢菇菌糠生物炭吸附 Pb^{2+} 机制及其环境应用潜力

张国胜, 程红艳, 张海波, 苏龙, 何小芳, 田鑫, 宁瑞艳

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 659–667 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0961>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子旸, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 859–865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1033>

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877–1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

徐鹏超, 可传豪, 吴岩, 等. 改性蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附机理及吸附条件优化[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 2043–2054.

XU P C, KE C H, WU Y, et al. Adsorption mechanism and optimization of the adsorption conditions of modified serpentine for Pb^{2+} removal[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(9): 2043–2054.



开放科学 OSID

改性蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附机理及吸附条件优化

徐鹏超¹, 可传豪¹, 吴岩¹, 刘智², 杜立宇^{1*}, 杨玉红³

(1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2. 沈阳环境科学研究院, 沈阳 110016; 3. 沈阳农业大学生物技术学院, 沈阳 110866)

摘要: 为提升蛇纹石对污染物 Pb^{2+} 的去除效果, 实现废水中 Pb^{2+} 的高效去除, 本研究将天然蛇纹石矿物高温改性, 探究改性后蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附机理、解吸情况及蛇纹石用量、溶液的初始 pH、蛇纹石粒径大小和吸附时间对吸附量和 Pb^{2+} 去除率的影响, 并通过 Box-Behnken 响应面法优化改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 的实验条件。结果表明: 改性蛇纹石吸附性能明显提升, 理论最大饱和吸附容量更高, 二者吸附过程均更符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学模型, 且吸附过程为自发吸热进行的。改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 的机理主要为蛇纹石裂解产生的 Mg^{2+} 与溶液中溶解的 CO_2 结合形成 MgCO_3 , MgCO_3 与溶液中的 Pb^{2+} 发生溶积置换生成 PbCO_3 沉淀; Pb^{2+} 与改性后蛇纹石表面形成的高能键结合, 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{PbO} \cdot \text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 配合物的形式吸附在蛇纹石表面。改性蛇纹石在溶液中 Pb^{2+} 的解吸量及解吸率均较低, 改性蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附情况较为稳定, Pb^{2+} 不易被解吸出来。改性蛇纹石对溶液中 Pb^{2+} 最佳吸附条件为固液比为 1:200 (m:V), pH=5.5, 粒径为 140 目, 吸附时间为 36 h, 此时吸附量及 Pb^{2+} 去除率分别为 $15.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、79.89%。研究表明, 改性蛇纹石对 Pb^{2+} 吸附性能明显提升, 具有较高吸附容量且吸附较为稳定不易解吸, 对去除废水中 Pb^{2+} 具有潜在应用价值。

关键词: 高温改性蛇纹石; 铅; 吸附机理; 解吸; Box-Behnken 响应面法

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)09-2043-12 doi:10.11654/jaes.2022-0091

Adsorption mechanism and optimization of the adsorption conditions of modified serpentine for Pb^{2+} removal

XU Pengchao¹, KE Chuanhao¹, WU Yan¹, LIU Zhi², DU Liyu^{1*}, YANG Yuhong³

(1. School of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Shenyang Institute of Environmental Sciences, Shenyang 110016, China; 3. College of Biotechnology, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: To enhance the removal effect of serpentine on Pb^{2+} pollutants and achieve efficient removal of Pb^{2+} from wastewater, this study modified natural serpentine minerals at high temperature and investigated the adsorption and desorption mechanism of modified serpentine to Pb^{2+} . In addition, the effects of the amount of serpentine, initial pH of solution, particle size, and adsorption time of serpentine on adsorption amount and Pb^{2+} removal rate were investigated. The experimental conditions for Pb^{2+} adsorption by modified serpentine were optimized using the Box-Behnken response surface method. The results showed that the adsorption performance of modified serpentine was significantly improved. The theoretical maximum saturation capacity was high, and both adsorption processes were more consistent with the Freundlich isothermal adsorption and the Quasi-secondary kinetic models. The adsorption processes were carried out by spontaneous heat absorption. The adsorption mechanism of Pb^{2+} adsorption by modified serpentine was mainly based on the combination of Mg^{2+} , generated from the cleavage of serpentine, with dissolved CO_2 in solution to form MgCO_3 , and the solvation substitution of MgCO_3 with Pb^{2+} in solution

收稿日期: 2022-01-24 录用日期: 2022-04-19

作者简介: 徐鹏超(1996—), 女, 内蒙古赤峰人, 硕士研究生, 从事重金属污染修复研究。E-mail: XuPC1996@163.com

*通信作者: 杜立宇 E-mail: duliyu2006@syau.edu.cn

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2018YFC1801200)

Project supported: The National Basic Research Program of China(2018YFC1801200)

to generate PbCO_3 precipitate. Pb^{2+} binds to the high-energy bonds formed on the surface of modified serpentine and absorbed in the form of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Si}-\text{O}$ and $\text{PbO} \cdot \text{O}-\text{Si}-\text{O}$ complexes. The modified serpentine was adsorbed on the surface as $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Si}-\text{O}$ and $\text{PbO} \cdot \text{O}-\text{Si}-\text{O}$ complexes. The desorption amount and removal rate of Pb^{2+} in solution were low. The adsorption of modified serpentine on Pb^{2+} was relatively stable, and Pb^{2+} was not easily desorbed out. The best adsorption conditions of modified serpentine for Pb^{2+} in solution were 1:200 ($m:V$) solid-liquid ratio, $\text{pH}=5.5$, 140 mesh particle size, and 36 h adsorption time; the adsorption amount and Pb^{2+} removal rate were $15.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and 79.89%, respectively. The present study shows that the adsorption performance of modified serpentine to Pb^{2+} is significantly improved, with high adsorption capacity, more stable adsorption, and less desorption, indicating that serpentine has potential application value for the removal of Pb^{2+} from wastewater.

Keywords: high temperature modified serpentine; lead; adsorption mechanism; desorption; Box-Behnken response surface methodology

目前重金属污染已经成为全球化环境问题,对人类健康和生态系统构成了巨大威胁^[1-2]。铅作为有害重金属之一,可通过呼吸道、消化道和食物链进入人体,对人体的肝脏、肾脏、生殖系统以及中枢神经系统造成严重损害^[3-7],因此解决水体铅污染问题迫在眉睫。

在去除水体 Pb^{2+} 的方法中,吸附法因其操作简单、设计灵活、金属回收潜力大等特点受到了广泛关注^[8-10],因此寻找高性能、低成本的吸附材料具有重要意义。硅酸盐矿物的比表面积大、成本低、储量丰富,已广泛应用于水体和土壤的重金属污染治理^[11-14]。然而天然硅酸盐矿物对重金属的吸附能力低且吸附稳定性和选择性差,近年来一些研究表明改性后的硅酸盐矿物能够有效地提高其吸附性能^[15-19]。蛇纹石是一种层状的硅酸盐矿物,其理想分子式为 $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ 。蛇纹石的晶体结构为三八面体型与高岭土 1:1 型的结构层相似,由一个氢氧化镁八面体层和一个硅氧四面体层构成,晶体中少量 Mg^{2+} 可被 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属离子取代^[20-22]。蛇纹石的断裂面上还存在不饱和的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键和镁键,使蛇纹石具有很高的化学活性^[23]。此外,蛇纹石储量丰富,具有较高的比表面积,是一种较好的处理水体和土壤中重金属污染的潜在吸附材料^[24-25]。有研究表明 700 °C 加热处理下的热活化蛇纹石对水体和土壤中重金属表现出了较好的吸附性能^[26-27]。然而,关于重金属铅在高温改性蛇纹石上的吸附机理特性和吸附条件优化的研究较少。因此本实验对天然蛇纹石进行高温改性,结合动力学、热力学及材料表征研究了改性蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附机理;探究了不同条件下改性蛇纹石对 Pb^{2+} 吸附特性的影响,采用响应面法对蛇纹石吸附 Pb^{2+} 的条件进行优化,得出最佳吸附条件,以期高效吸附重金属铅、优化吸附重金属铅工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

高温改性蛇纹石:蛇纹石采自鞍山市岫岩。将块状的蛇纹石打碎、研磨过筛,过筛后的蛇纹石粉末放入自封袋中存储,再将其放于干燥器中。把制备的天然蛇纹石粉末置于坩埚中,再将其放入马弗炉内调至 700 °C 进行高温改性,在此温度下持续煅烧 3 h,改性完成后放入自封袋备用。

模拟废水的制备:使用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液配制浓度为 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含铅废水母液,其他所需溶液按照浓度梯度依次稀释。

1.2 天然及改性蛇纹石的表征

采用超高分辨场发射扫描电子显微镜(Regulus 8100, Hitachi 日立, 日本)对天然及改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 前后的形貌进行表征及组成元素测定;采用傅里叶红外光谱仪(PE FT-IR Frontier, Thermo Fisher Scientific, 美国)对天然及改性蛇纹石吸附前后的官能团和化学键组成进行分析;采用 X 射线衍射仪(PXRD, D8 Advance, 德国)对天然及改性蛇纹石吸附前后的晶体结构进行表征,其中管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步长为 0.1° ;采用 X 射线光电子能谱(Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, 美国)对蛇纹石吸附铅元素的价态进行分析;结合各表征结果分析蛇纹石吸附去除 Pb^{2+} 的机理。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附动力学实验

分别称取 0.1 g 天然和改性的蛇纹石粉末于 50 mL 的离心管中,向离心管内分别加入 25 mL 初始 pH 为 5, 浓度依次为 50、100、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液,在 25 °C 下分别振荡 10、20、30、40、60、90、120、240、360、480、600、840、1 080、1 440、1 800、2 160 min。振荡后离心并过滤上清液。

1.3.2 等温吸附实验

分别称取0.1 g天然和改性的蛇纹石粉末于50 mL的离心管中,向离心管内分别加入25 mL初始pH为5、浓度依次为25、50、100、200、400、500、600 mg·L⁻¹的Pb²⁺溶液,分别在温度为25、35、45 °C下振荡24 h后离心并过滤上清液。

1.3.3 吸附条件优化实验

称取一定质量的改性蛇纹石粉末于50 mL的离心管中,向离心管内加入25 mL 100 mg·L⁻¹的Pb²⁺溶液,用NaOH和HNO₃溶液调节溶液的初始pH,振荡离心并过滤上清液。pH设置3、4、5、6;固液比(*m*:*V*)设置1:50、1:100、1:150、1:200、1:250、1:300、1:400、1:500,即蛇纹石投加量分别为0.5、0.25、0.17、0.125、0.1、0.083 3、0.062 5、0.05 g;粒径设置40、60、80、100、150目;时间设置10、30、60、120、360、600、1 080、1 440、1 800、2 160 min。

1.3.4 解吸实验

将吸附实验后的改性蛇纹石用超纯水冲洗3遍后反复离心过滤,剩余固体置于50 mL离心管中,加入25 mL 0.1 mol·L⁻¹的NaNO₃溶液,用NaOH和HNO₃溶液调节溶液的初始pH,振荡离心并过滤上清液。

pH设置2、3、4、5;时间设置1、2、4、8、16、24 h。

1.3.5 Box-Behnken 中心组合试验设计

采用响应面实验设计BBD方案,选取液固比(A)、溶液的初始pH(B)、吸附时间(C)、粒径(D)4个因素,以改性蛇纹石对Pb²⁺的吸附量和去除率为响应值设计四因素三水平的实验方案。各因素的3个水平采用-1、0、1进行编码,如表1所示。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学模型

不同浓度下天然及改性蛇纹石吸附Pb²⁺的动力学模型拟合结果见图1,各模型参数值见表2。由图1可知高温改性蛇纹石的吸附速率明显高于天然蛇纹

表1 实验因素水平及编码

Table 1 Level and coding of test factors

因素 Factor	水平 Level		
	-1	0	1
A 液固比 Liquid to solid ratio/(mL·g ⁻¹)	100	150	200
B 溶液的初始pH Initial pH of the solution	4.5	5.0	5.5
C 吸附时间 Adsorption time/h	24	30	36
D 粒径/目 Particle size/mesh	60	100	140

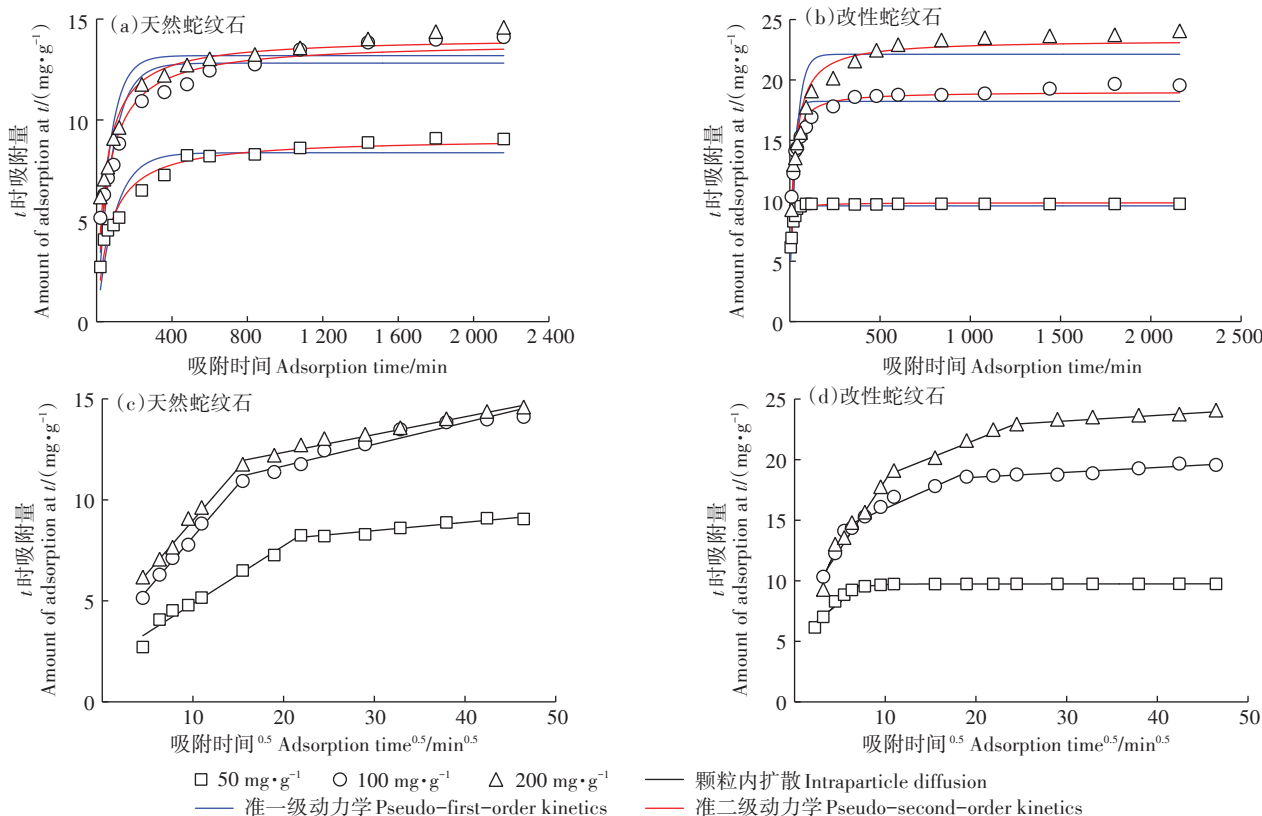


图1 天然及改性蛇纹石吸附Pb²⁺的吸附动力学模型

Figure 1 Adsorption kinetic model of Pb²⁺ on natural and modified serpentine

石,更先达到吸附平衡状态,且吸附量有较大提升。由表2可知准二级动力学模型拟合参数(R^2)均大于0.95,可以很好地拟合实验结果。初始 Pb^{2+} 浓度为50、100、200 $mg \cdot L^{-1}$ 时,该模型拟合的天然及改性蛇纹石的平衡吸附容量(q_e)理论值分别为9.11、13.86、14.09 $mg \cdot g^{-1}$ 和9.84、19.02、23.31 $mg \cdot g^{-1}$,与试验值(9.09、14.11、14.54 $mg \cdot g^{-1}$ 和9.75、19.56、23.99 $mg \cdot g^{-1}$)接近,表明 Pb^{2+} 的吸附过程更适合用准二级动力学模型描述,改性蛇纹石较天然蛇纹石对 Pb^{2+} 有更大的吸附能力, Pb^{2+} 在蛇纹石上的吸附过程主要受化学作用控制^[28-29]。通过对颗粒内扩散模型分段线性拟合可知,天然蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附大致分为两个阶段,改性蛇纹石分为三个阶段。直线均不经过原点,说明蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附不只受颗粒内扩散的限制^[30-31]。在第一阶段过程中吸附速率(k)更大,说明吸附过程主要依靠蛇纹石表面的吸附点位,可能与 Pb^{2+} 形成配位反应或离子络合作用,高温改性增加了蛇纹石表面的吸附点位及部分晶层间隙的点位,增大了蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附能力。

2.2 等温吸附模型和吸附热力学模型

不同温度下天然及改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 的等温吸附模型拟合结果见图2,各模型参数值见表3。由图2可知,随着温度的升高,蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附量有明显提升,且改性蛇纹石对于 Pb^{2+} 的吸附量高于天然蛇纹石,说明高温改性能有效地提升蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附性能。由表3可知,湿度为25、35、45 $^{\circ}C$ 时, Pb^{2+} 在天然及改性蛇纹石上吸附的Freundlich模型的拟合参数(R^2)分别为0.964、0.966、0.950和0.976、0.986、0.975,均大于Langmuir吸附等温模型,表明此吸附过程更适合用Freundlich等温吸附模型描述。因此 Pb^{2+} 在天然和改性蛇纹石上的吸附可能是表面非均匀的吸附。Freundlich等温吸附模型中参数 $1/n$ 值均较小,

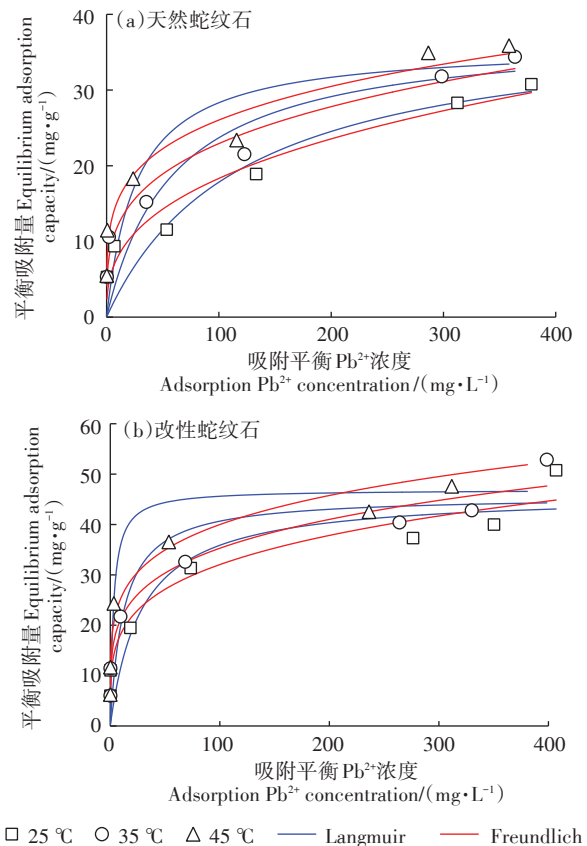


图2 天然及改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 的吸附等温模型

Figure 2 Adsorption isotherm model of Pb^{2+} adsorption on natural and modified serpentine

说明不同蛇纹石对 Pb^{2+} 都是易于吸附的。在25、35、45 $^{\circ}C$ 下, Pb^{2+} 在改性蛇纹石上的最大吸附容量(q_{max})均高于天然蛇纹石。

对吸附过程进行热力学分析发现,25、35、45 $^{\circ}C$ 下天然及改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 过程中吉布斯自由能(ΔG)分别为-2.89、-3.48、-4.08 $kJ \cdot mol^{-1}$ 和-3.62、-4.37、-5.12 $kJ \cdot mol^{-1}$,均小于0,随着温度升高 ΔG 的绝对值增加,标准摩尔反应焓(ΔH)分别为14.75、

表2 天然及改性蛇纹石吸附 Pb^{2+} 的吸附动力学模型参数

Table 2 Parameters of adsorption kinetics to adsorb Pb^{2+} by natural and modified serpentine

吸附剂 Adsorbent	初始 Pb^{2+} concentration/ ($mg \cdot L^{-1}$)	准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model			颗粒内扩散 Intraparticle diffusion					
		K_1	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2	K_3	R_3^2
天然蛇纹石 Natural serpentine	50	0.010 4	8.37	0.876	0.001 6	9.11	0.961	0.286 6	0.977	0.059 5	0.934	—	—
	100	0.012 5	12.82	0.855	0.001 3	13.86	0.956	0.520 9	0.996	0.107 6	0.944	—	—
	200	0.015 1	13.19	0.838	0.001 6	14.09	0.951	0.517 9	0.992	0.088 2	0.977	—	—
改性蛇纹石 Modified Serpentine	50	0.154 5	9.58	0.844	0.030 2	9.84	0.971	0.633 8	0.935	0.057 0	0.985	0.000 5	0.839
	100	0.053 8	18.23	0.769	0.004 8	19.02	0.960	1.630 9	0.996	0.333 4	0.948	0.040 2	0.901
	200	0.029 7	22.13	0.818	0.002 0	23.31	0.955	1.142 0	0.949	0.298 5	0.988	0.046 0	0.950

表3 天然及改性蛇纹石吸附Pb²⁺的吸附等温模型参数Table 3 Parameters of isotherms model to adsorb Pb²⁺ by natural and modified serpentine

吸附剂 Adsorbent	温度 Temperature /℃	Langmuir			Freundlich		
		$q_{\max}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
天然蛇纹石 Natural serpentine	25	39.31	0.008 3	0.847	3.465 8	0.36	0.950
	35	37.80	0.016 8	0.803	6.369 9	0.28	0.966
	45	35.94	0.037 2	0.759	9.141 3	0.23	0.964
改性蛇纹石 Modified serpentine	25	43.73	0.041 2	0.874	11.126 8	0.22	0.976
	35	43.77	0.095 2	0.869	13.403 3	0.21	0.986
	45	45.45	0.389 6	0.886	16.610 5	0.19	0.975

18.71 kJ·mol⁻¹,标准摩尔反应熵(ΔS)分别为59.18、74.88 J·(K·mol)⁻¹。说明两种吸附过程都是自发吸热进行的,升高温度能够提高吸附的自发性促进蛇纹石对Pb²⁺的吸附,吸附过程中固液界面是无序的且混乱度较大,Pb²⁺吸附到材料上的随机性增加^[32-33]。

2.3 表征及吸附机理

2.3.1 SEM-EDS分析

图3为天然蛇纹石及改性蛇纹石吸附Pb²⁺前后SEM扫描形貌图(5.0 kV, 10 000倍)。由图3可知天然蛇纹石为不规则的鳞片状变晶结构,晶体类型为反映双面晶,空间群为C³s-Cm,断口为贝壳状,表面比较平整,边缘规则,各鳞片结构相互堆叠;改性后蛇纹石的片状结构变得更加散乱,层与层之间的间隙变大,部分片状结构发生崩塌,碎裂成更多不规则的小块^[27],吸附前后的形态结构未发生较大改变。

图4为天然蛇纹石与改性蛇纹石吸附前及吸附后的EDS扫描图,表4为EDS分析中蛇纹石吸附Pb²⁺前后各元素质量百分比。天然蛇纹石大部分由氧硅镁元素组成,高温改性后氧元素含量降低,蛇纹石发生脱氧过程。天然蛇纹石吸附Pb²⁺后,Pb²⁺质量分数为0.27%,改性蛇纹石吸附Pb²⁺后其质量分数为1.89%,改性后蛇纹石吸附Pb²⁺含量较天然蛇纹石提高了600%,说明高温改性有效地提高了Pb²⁺吸附效果。

2.3.2 XRD分析

图5为天然蛇纹石与改性蛇纹石吸附前及吸附后的XRD图谱。由图5a、图5b可知,天然蛇纹石在衍射角 2θ 为12.5°、19°、24.4°、35.5°、37.2°、50.1°均出现了属于叶蛇纹石的特征峰(PDF#07-0417),表明此蛇纹石为叶蛇纹石。叶蛇纹石的晶体结构由四面体层与八面体层交替组成,形成一种波状结构^[34]。天然蛇纹石中还含有少量镍滑石成分,其对应的衍射角

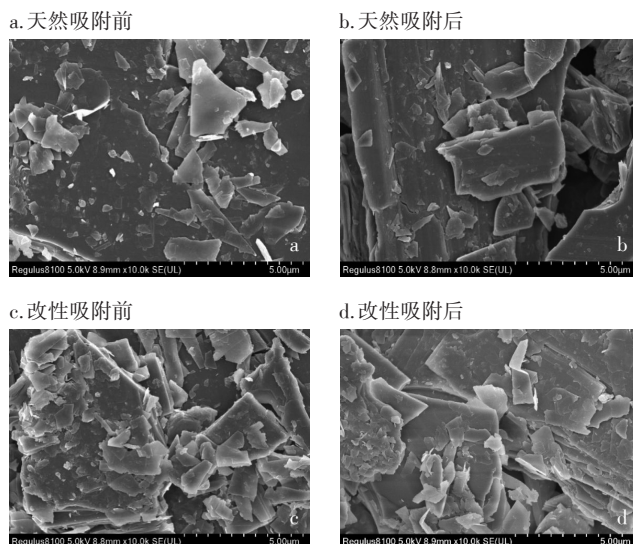


图3 天然及改性蛇纹石SEM形貌扫描图

Figure 3 SEM topography scan of natural and modified serpentine

2θ 为9.465°、28.6°、19.38°(PDF#22-0711)。吸附Pb²⁺前后天然蛇纹石晶体结构未发生明显改变。据图5c、图5d可知改性后蛇纹石的晶体结构产生了一定变化,改性后的蛇纹石在衍射角 2θ 为17.44°、22.96°、23.95°、25.6°、29.8°、32.41°、35.8°、36.62°、39.77°、40.16°、52.35°出现了新的衍射峰,为镁橄榄石的特征峰(PDF#84-1402),且叶蛇纹石对应的12.5°附近的强衍射峰与24.4°附近的次强衍射峰峰强度明显减弱,说明改性后叶蛇纹石的晶体结构逐渐被破坏,产生了新的物相结构,改性后的蛇纹石主要由叶蛇纹石、镁橄榄石与镍滑石组成。吸附后改性蛇纹石在24.779°处出现了属于PbCO₃的特征峰(PDF#85-1088),说明改性蛇纹石吸附Pb²⁺后产生了PbCO₃。高温破坏了蛇纹石的晶格结构,晶格键断裂形成更多高能键与水分子反应形成表面基团,提供了更多的吸附点位,从而提升了蛇纹石吸附性能。

2.3.3 FI-IR红外光谱分析

图6为天然蛇纹石与改性蛇纹石吸附前及吸附后的FT-IR图谱。由图6可知蛇纹石红外吸收频率主要集中在3 600~3 700、950~1 100、440~700 cm⁻¹的范围内。徐佳佳等^[35]研究发现,叶蛇纹石较其他蛇纹石在3 600~3 700 cm⁻¹处有一个强伸缩振动峰,这是叶蛇纹石独有的Mg—OH表面基团,因此本实验所用蛇纹石应为叶蛇纹石。天然蛇纹石在3 677 cm⁻¹处有较强的伸缩振动峰,改性蛇纹石在此处峰值降低,说明蛇纹石经过改性后Mg—OH基团含量降低。950~1 100 cm⁻¹处为Si—O四面体伸缩振动与

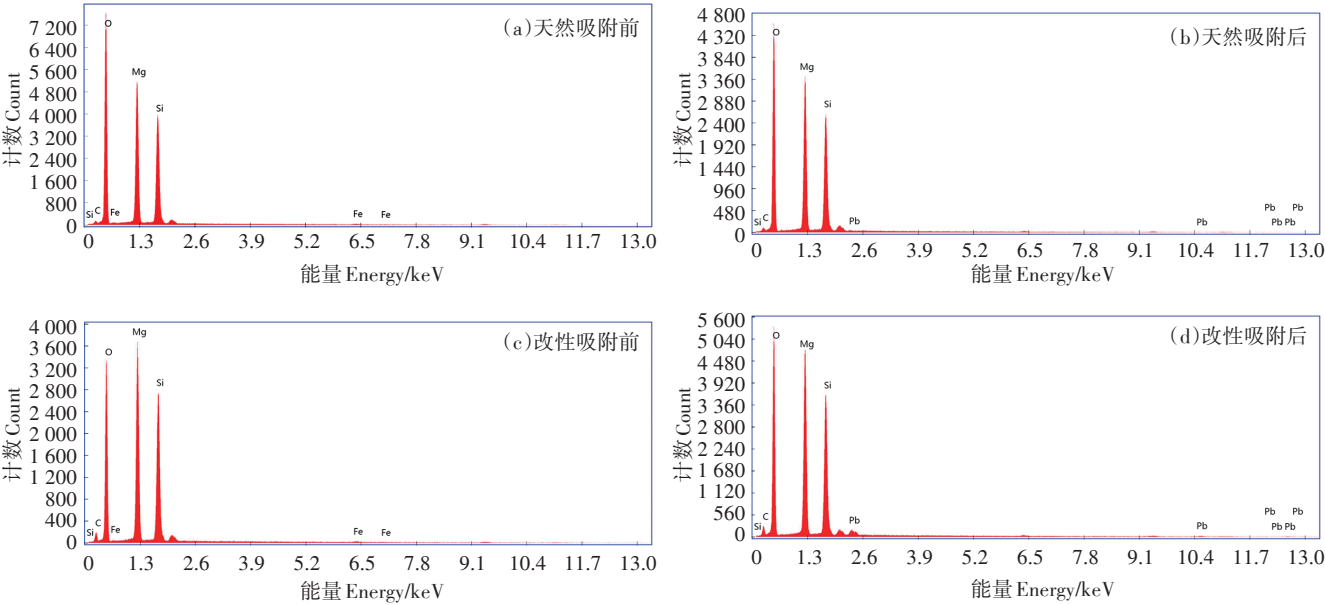


图4 天然及改性蛇纹石吸附 Pb²⁺前后的EDS 能谱分析

Figure 4 EDS analysis of natural and modified serpentine before and after adsorption of Pb²⁺

表4 蛇纹石吸附 Pb²⁺前后各元素质量百分比(%)

Table 4 Mass percentage of each element before and after the serpentine adsorbed Pb²⁺(%)

元素种类 Element type	吸附前 Before adsorption		吸附后 After adsorption	
	天然蛇纹石 Natural serpentine	改性蛇纹石 Modified serpentine	天然蛇纹石 Natural serpentine	改性蛇纹石 Modified serpentine
碳 C	4.21	10.37	4.97	9.54
氧 O	50.21	44.29	52.19	48.85
镁 Mg	26.82	25.89	24.55	22.80
硅 Si	18.16	18.96	18.08	18.92
铁 Fe	0.33	未检出	未检出	未检出
铅 Pb	未检出	未检出	0.27	1.89

弯曲振动带^[36], 960~1 026 cm⁻¹处是平行于层面的E1类振动, 改性后的蛇纹石在 958 cm⁻¹处的伸缩振动峰明显减弱, 说明高温使蛇纹石中的Si—O键发生断裂。改性后蛇纹石在 875、420、447 cm⁻¹附近出现新的伸缩振动峰, 为镁橄榄石的特征峰^[37], 说明高温改变了蛇纹石的晶体结构, 出现了新的物相结构, 研究结果与XRD结果相符。吸附后的蛇纹石较吸附前各基团峰值均有所降低, 说明在吸附过程中各基团存在明显作用, 而改性后的蛇纹石晶体结构发生改变增加了表面基团, 从而提高了蛇纹石吸附性能。

2.3.4 XPS分析

图7为改性蛇纹石吸附 Pb²⁺前后的镁元素与吸附后铅元素的XPS图谱。由图7a可知, 改性后蛇纹石上的镁元素在1s轨道出现了两个峰, 为Mg(OH)₂和MgSi₄O₁₀(OH)₂·nH₂O表面活性基团, 吸附后图谱中镁

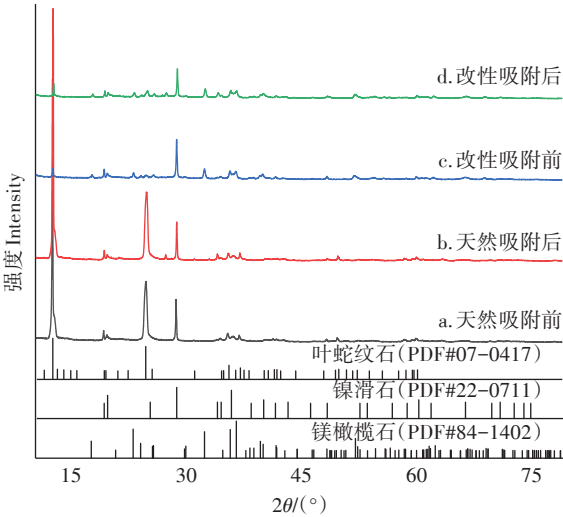


图5 天然及改性蛇纹石吸附 Pb²⁺前后的XRD 图谱

Figure 5 X-ray diffraction patterns of natural and modified serpentine before and after Pb²⁺ adsorption

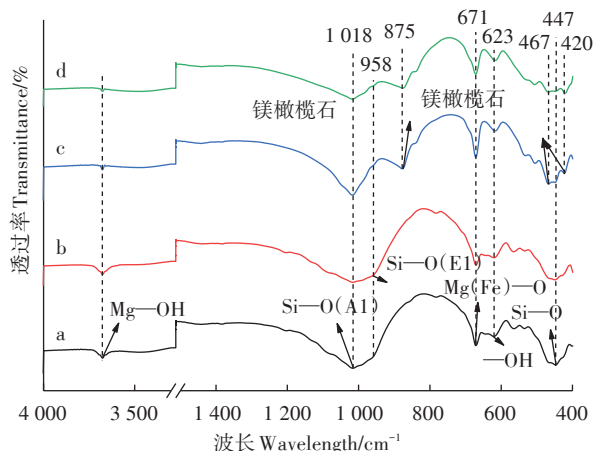
图6 天然及改性蛇纹石吸附Pb²⁺前后的FT-IR图谱

Figure 6 FT-IR spectra of natural and modified serpentinite before and after Pb²⁺ adsorption

元素峰消失。说明改性蛇纹石中含镁元素的基团易与溶液中Pb²⁺发生反应,从而被蛇纹石吸附。由图7c可知,改性蛇纹石吸附Pb²⁺后铅元素在4f轨道有两个峰,经XPSpeak分峰拟合后,Pb4f7/2在139.6 eV和138.3 eV、Pb4f5/2在144.4 eV和141.2 eV处分别以Pb(NO₃)₂·Si—O、PbCO₃、PbO·O—Si—O及Pb²⁺的形式存在^[38-39],其中PbCO₃的峰面积最大,说明被吸附的Pb²⁺大部分以PbCO₃的形式吸附在蛇纹石表面,这一结果与XRD表征结论一致。

2.3.5 改性蛇纹石吸附Pb²⁺机理

结合XPS结果及李桂金等^[38]的研究可知高温处理可以破坏蛇纹石结构单元层间的氢键,显著增大比表面积与层间距,有助于水分子浸润,未裸露在表面的层间OH溶出,700℃处理下夹层结构坍塌,进一步弱化了层间结构联系,更利于剩余OH溶出,且Mg²⁺所受束缚变弱后大量溶出,会与溶液中溶解的CO₂结合生成MgCO₃ [反应式(1)];在pH=6~9的溶液中MgCO₃的溶积度大于PbCO₃,因此MgCO₃与溶液中的Pb²⁺发生溶积置换生成PbCO₃沉淀[反应式(2)];含Pb²⁺溶液与OH⁻结合生成Pb(OH)₂沉淀[反应式(3)]。高温改性研磨后,蛇纹石晶体结构也发生变化,表面形成基面和端面两种断面,基面形成断裂的氢键,硅氧四面体片端面会形成—Si—O、—O—Si—O高能断键,镁氧三八面体片端面则形成—OMg等高能断键,端面高能断键极不稳定^[38]。溶液中Pb²⁺、NO₃⁻与—Si—O高能键形成了单配合键,以Pb(NO₃)₂—Si—O配合物的形式吸附在蛇纹石表面[反应式(4)];有研究表明pH<5.5时Pb²⁺在高岭石表面吸附以—SOPb形

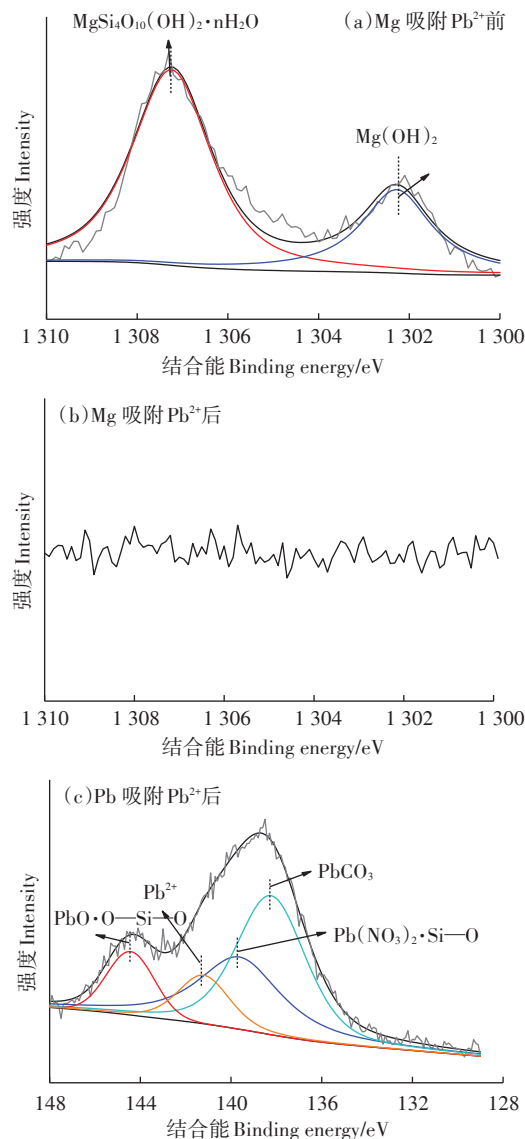
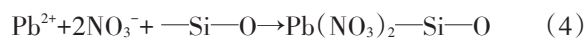
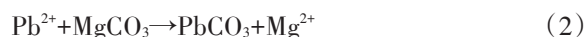
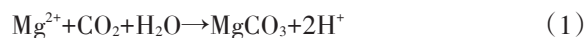


图7 改性蛇纹石吸附前后镁元素及吸附后铅元素的XPS图谱

Figure 7 XPS spectra of magnesium and lead after adsorption on modified serpentinite

态为主(S为蛇纹石表面基团)^[39],Pb²⁺与—OMg中的镁发生置换生成—OPb[反应式(5)],高能键—OPb与—O—Si—O形成了单配合键,以PbO—O—Si—O配合物的形式吸附在蛇纹石表面[反应式(6)]。还有少部分Pb²⁺与裸露的镁质子发生了质子交换,吸引溶液中带负电荷的基团,与基团一起被吸附在蛇纹石上。



2.4 不同因素对改性蛇纹石吸附水中 Pb^{2+} 的影响

不同液固比、pH、粒径、时间对改性蛇纹石吸附水中 Pb^{2+} 的影响如图8所示。由图8a可知,添加量对蛇纹石吸附 Pb^{2+} 效果影响较大,随着添加量的增加, Pb^{2+} 去除率极大增加,吸附量随之降低。当添加量为0.5、0.25 g时,蛇纹石对 Pb^{2+} 去除率分别达到99.78%、99.58%,但此时对 Pb^{2+} 的吸附量较低。添加量减小到0.05 g时吸附量可达到 $37.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但此时去除率相对较低,为77.46%。这可能是由于投加量较小时溶液中 Pb^{2+} 含量较多,蛇纹石水解产生的表面基团及 OH^- 被充分利用产生沉淀,蛇纹石表面的吸附点位也被 Pb^{2+} 充分占据,此时的吸附量较高,但较小的添加量使溶液中吸附点位、表面基团与 OH^- 含量较低, Pb^{2+} 去除率也相对较低;而在较高投加量时,溶液中 Pb^{2+} 的量一定,单一蛇纹石颗粒上吸附的 Pb^{2+} 降低吸附量降低,高投加量为 Pb^{2+} 提供了更多的吸附点位、表面基团与 OH^- ,使溶液中的 Pb^{2+} 几乎都被蛇纹石吸附,去除率较高。投加量为0.17 g时,去除率已上升到98.08%,达到较高吸附水平,与投加量为0.5、0.25 g时相比差异不显著,此时吸附量也达到较高水平,为 $13.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。综上所述,最佳液固比为150:1。

初始pH为影响吸附效果的因素之一,当 $\text{pH} > 6$ 时溶液中 Pb^{2+} 将逐步生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此本试验设置pH为3、4、5、6探究pH对吸附效果的影响^[40]。由图8b可知,蛇纹石对 Pb^{2+} 的去除率随pH的增大而增加,但增幅较小;吸附量随pH的增大略有减小。 Pb^{2+} 去除率的变化可能是因为随着溶液初始pH的增加,蛇纹石表面发生脱质子数量逐渐增多,负电荷点位增多,导致金属离子在蛇纹石上的吸附增加^[40]。本试验在较低pH条件下进行,蛇纹石八面体被溶蚀,使 Pb^{2+} 去除率随pH升高增幅不明显。一方面可能因为 H^+ 溶出的 Mg^{2+} 与 Pb^{2+} 发生竞争吸附弱化了表面配位,另一方面八面体片中 $-\text{OH}$ 被酸中和,不能有效提高环境pH使 Pb^{2+} 形成沉淀,从表5可以看出反应后的溶液pH均有提升,但提升并不明显。在相同 Pb^{2+} 溶液调节不同初始pH时, Pb^{2+} 溶液的原始浓度随着pH的增加逐渐降低,这与LI等^[41]的研究结果一致,因此吸附量会略有降低。在设定pH范围内, $\text{pH}=5$ 时 Pb^{2+} 去除率最大且吸附量较高。综上所述,最佳初始pH为5。

实际工艺中粒径过细不利于操作,因此设定最大目数为150目。由图8c可知蛇纹石对 Pb^{2+} 的吸附量及去除率随粒径的减小而上升,而后有一定下降。蛇

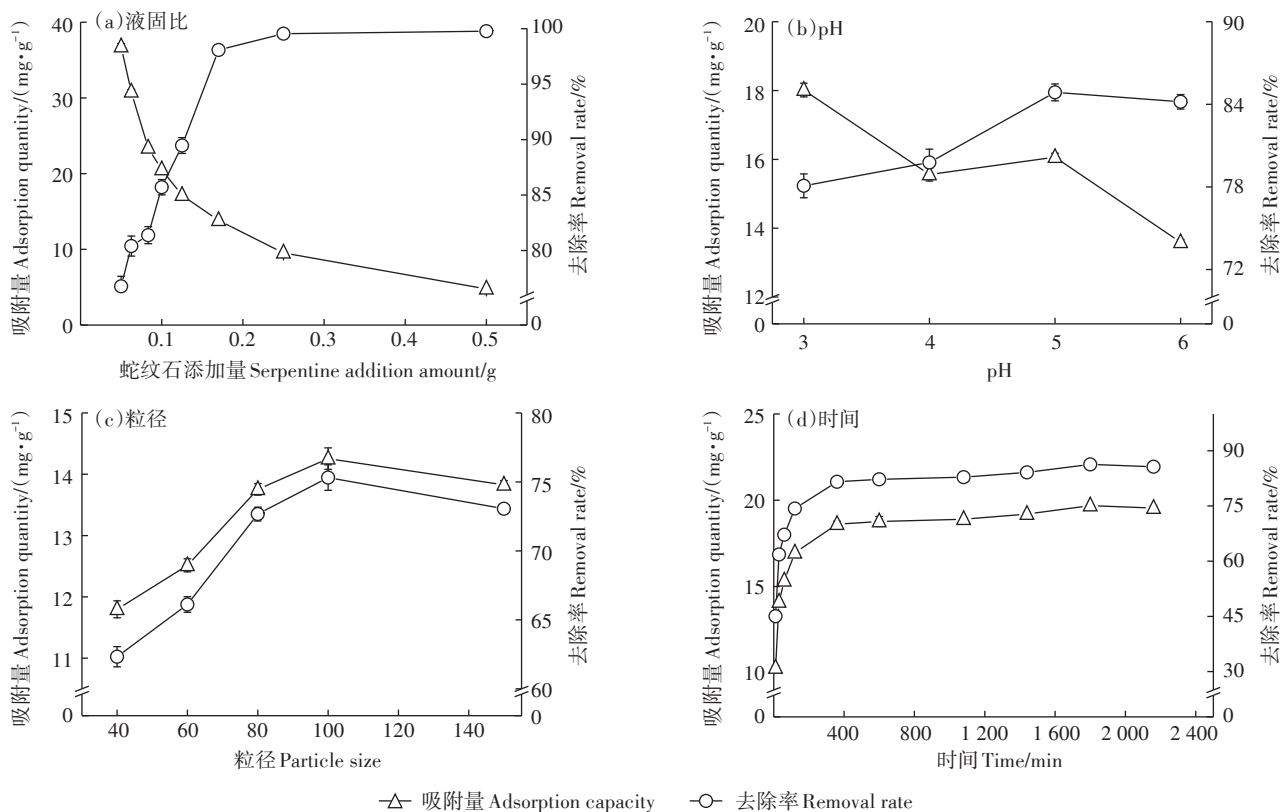


图8 不同因素对改性蛇纹石吸附效果的影响

Figure 8 Influence of different factors on the adsorption effect of modified serpentine

表5 反应前后pH变化及溶液调节不同pH后的Pb²⁺浓度Table 5 pH changes before and after the reaction and the solution-adjusted Pb²⁺ concentration after different pH

设定调节 pH Set to adjust pH	反应前 pH pH before reaction	反应后 pH pH after reaction	Pb ²⁺ 浓度 Pb ²⁺ concentration/ (mg·L ⁻¹)
2.97	2.97	6.01	92.29
3.96	3.96	6.03	78.02
5.03	5.03	6.57	75.71
6.04	6.04	6.12	64.57

纹石粒径在100目时,吸附量与去除率均达到最大,分别为14.25 mg·g⁻¹和75.31%。这可能是因为粒径小于100目时,随着粒径的减小比表面积逐步增加,相同质量蛇纹石可提供的有效吸附点位更多,故其吸附量与Pb²⁺的去除率均随粒径的增大而增大;然而当粒径为150目时,单一蛇纹石颗粒上的有效吸附点位降低,虽然其比表面积增大了,但实际有效吸附点位反而略有降低,比表面积增加所带来的边际效应小于有效吸附点位的降低所带来的影响,因此粒径为150目时吸附性能有所下降,这与王晶^[42]采用贝壳粉吸附Cd²⁺的研究结果一致;粒径为100目时表面积与吸附点位数量较高,吸附量及去除率均达到最大值。综上所述,最佳粒径大小为100目。

由图8d可知,在吸附初期蛇纹石吸附Pb²⁺的速率较快,随着时间的增加吸附速率逐渐降低,6 h后蛇纹石吸附Pb²⁺基本完成,之后在较高吸附水平上保持动态平衡,30 h时达到最大值,吸附量及去除率分别为19.69 mg·g⁻¹、86.29%。可能因为在吸附之初Pb²⁺溶液与蛇纹石表面基团发生配位反应以及离子络合作用,6 h后吸附点位逐渐减少,吸附量及去除率增长缓慢,在30 h时基本反应完全。综上所述,最佳吸附时间为30 h。

2.5 蛇纹石对Pb²⁺的解吸实验

表6为不同时间及pH条件下改性蛇纹石对Pb²⁺解吸情况。由表6可知在pH及时间的影响下,改性蛇纹石在溶液中Pb²⁺的解吸量及解吸率均较低,说明改性蛇纹石在水溶液中对Pb²⁺的吸附情况较为稳定。这可能是因为Pb²⁺在蛇纹石表面形成的配合物间的库仑力较强,形态稳定,不易在外界影响下断裂。因此改性蛇纹石有较好的吸附性能,能够在水溶液中稳定吸附溶液中的Pb²⁺,不易发生解吸。

2.6 响应面实验设计及分析

2.6.1 响应面实验结果与方差分析

在探究不同条件对蛇纹石吸附Pb²⁺效果的基础

表6 不同条件下改性蛇纹石对Pb²⁺解吸情况Table 6 Desorption of Pb²⁺ by modified serpentine under different conditions

解吸条件 Desorption condition	解吸量 Desorption amount/(mg·g ⁻¹)	解吸率 Desorption rate/%
pH		
2	0.15	1.11
3	0.10	0.71
4	0.09	0.65
5	0.09	0.65
时间 Time/h		
2	0.13	0.98
4	0.08	0.61
8	0.07	0.52
16	0.07	0.49
24	0.06	0.43

上优化反应条件,采用Design-Expert 12.0对响应面设计实验结果进行回归分析,得到的蛇纹石吸附Pb²⁺的二次多项式回归方程如下:

$$Y_1=11.065 \ 7+3.003 \ 5A-0.111 \ 1B+0.304 \ 4C+0.046 \ 4D+0.085 \ 5AD+0.125 \ 8BC+0.088 \ 3BD+0.118 \ 9+0.143 \ 9A^2+0.141 \ 5B^2+0.095 \ 1C^2+0.144 \ 9D^2$$

$$Y_2=77.728 \ 0-5.969 \ 7A+0.325 \ 1B+2.181 \ 6C+0.222 \ 4D+0.9888AD+0.8964BC+0.3371CD+1.3439A^2+0.5170C^2+0.828 \ 9D^2$$

Pb²⁺吸附量及去除率回归模型极显著($P<0.000 \ 1$),失拟项不显著($P_{\text{吸附量}}=0.324 \ 6>0.05$; $P_{\text{去除率}}=0.232 \ 7>0.05$),模型拟合度较高,预测试验结果较好。由吸附量及去除率回归模型方差分析中决定系数 R^2 (分别为0.993 4和0.909 2)调整决定系数 R^2_{adj} 分别为0.988 5和0.858 7,可知模型中的98.85%的Pb²⁺吸附量的变化及85.82%的Pb²⁺去除率的变化来自于自变量A、B、C、D。通过F值和显著水平得到蛇纹石对Pb²⁺的吸附量及去除率的影响因子的主次顺序为:液固比(A)>吸附时间(C)>溶液pH(B)>蛇纹石粒径(D)。

2.6.2 各因素交互影响的响应面分析

各因素两两交互作用对蛇纹石吸附Pb²⁺的吸附量产生的影响如图9所示。图9a中的倾斜角度较大,可知液固比对蛇纹石吸附Pb²⁺吸附量的影响极显著^[43],当探究液固比与粒径的交互作用时,液固比的影响较大,粒径影响较小,随着目数的增长吸附量先降低后增加;图9b、图9c倾斜角度均较小,pH与吸附时间、pH与粒径的两两交互作用对蛇纹石吸附Pb²⁺吸附量的影响不显著。图9d的倾斜角度较大,可知当液固比与粒径交互作用时液固比的影响明显较大;由图9e可知吸附时间对Pb²⁺去除率的影响较大,随着

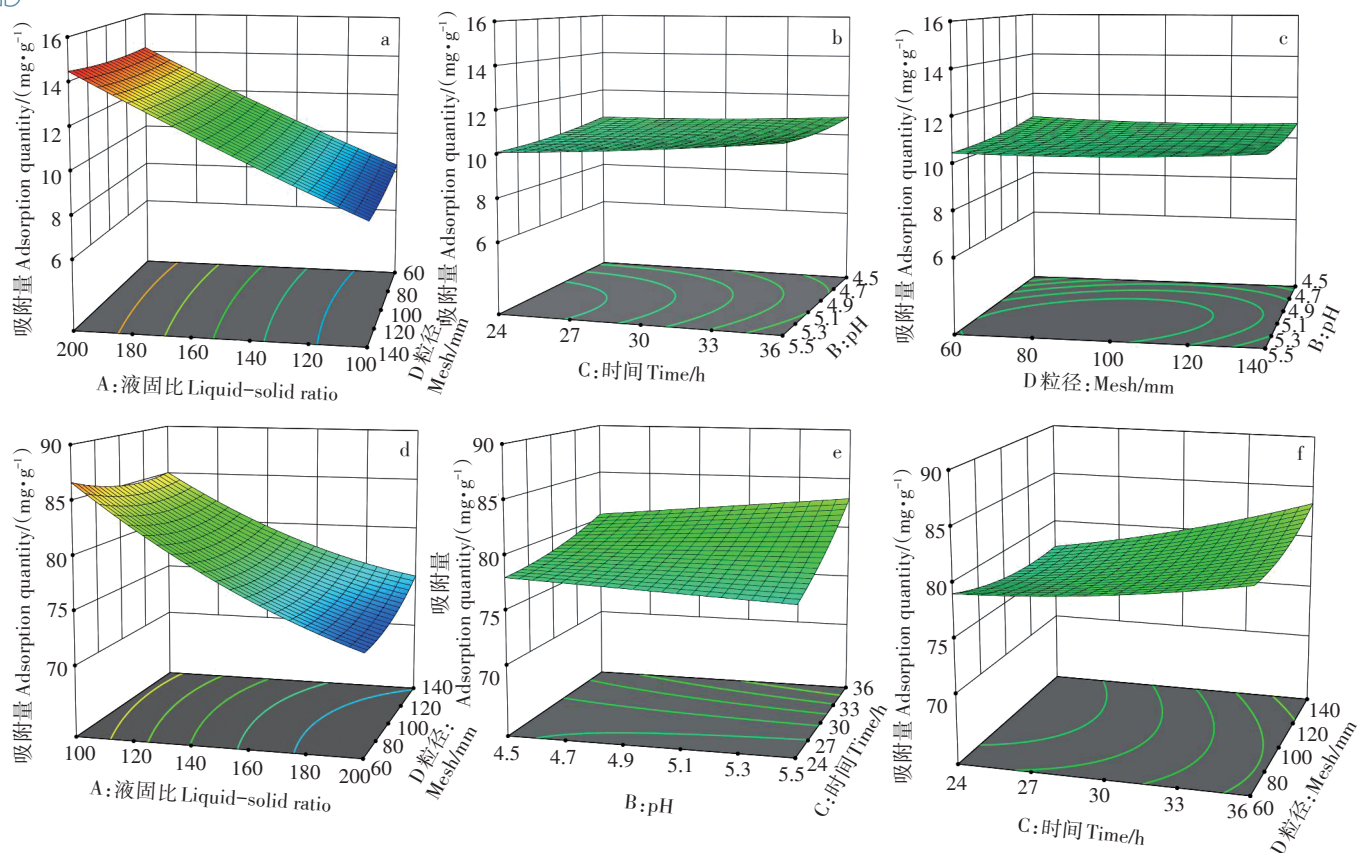


图9 各因素交互作用对吸附量及去除率影响的响应面与等高线

Figure 9 The response surface and contour of interaction of various factors on adsorption capacity and adsorption rate

反应时间的增加,不同pH条件下去除率均有提升,且pH越大提升幅度越明显;由图9f可知吸附时间相比粒径对Pb²⁺去除率影响更大。

由 Design-Expert 12 预测得出改性蛇纹石吸附 Pb²⁺最优条件为:蛇纹石吸附 Pb²⁺溶液的固液比为 1:200(m:V)、pH=5.5、粒径为 140 目,反应时间为 36 h,此时蛇纹石吸附 Pb²⁺的吸附量为 15.26 mg·g⁻¹,去除率为 79.89%。在此优化条件下进行了 3 次平行实验,得到吸附量及去除率分别为 15.64 mg·g⁻¹、80.19%,结果与预测值相差较小,表明响应面法优化实验条件可行。

本文对改性蛇纹石对 Pb²⁺的吸附机理及吸附最佳条件进行了初步探究,然而模拟废水与实际生活中的废水可能存在较大差异,后续应结合实际废水对其吸附解吸实验作进一步研究,进而实现工程化应用。

3 结论

(1)天然及改性蛇纹石吸附过程均更符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学模型,且吸附过

程为自发吸热进行的,改性蛇纹石吸附性能明显提升,理论最大饱和和吸附容量更高。

(2)改性后叶蛇纹石的晶体结构逐渐被破坏,产生了新的物相结构,生成了镁橄榄石,改性蛇纹石吸附 Pb²⁺后以 PbCO₃沉淀、Pb(NO₃)₂·Si—O、PbO·O—Si—O 配合物的形式吸附在蛇纹石表面。

(3)改性蛇纹石对 Pb²⁺的吸附情况较为稳定,Pb²⁺不易被解吸出来。

(4)Box-Behnken 响应面法优化得出最佳吸附条件为固液比为 1:200(m:V),pH=5.5,粒径为 140 目,吸附时间为 36 h,此时吸附量及去除率分别为 15.26 mg·g⁻¹和 79.89%。

参考文献:

- [1] LI Z W, WA L, QIN L, et al. Recent advances in the application of water-stable metal-organic frameworks: Adsorption and photocatalytic reduction of heavy metal in water[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131432.
- [2] PETR B, VOITECH A, RADKA O, et al. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(4): 189-213.
- [3] WANG C Q, WANG H, GU G H. Ultrasound-assisted xanthation of

- cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for $\text{Pb}(\text{II})$ sorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 182: 21–28.
- [4] 邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1858–1867. SHAO Y, CHEN J W, WANG W P, et al. Adsorption of Pb^{2+} by different organic materials in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1858–1867.
- [5] LI P H, LI Y X, CHEN S H, et al. Sensitive and interference-free electrochemical determination of $\text{Pb}(\text{II})$ in wastewater using porous Ce–Zr oxide nanospheres[J]. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2018, 257: 1009–1020.
- [6] QIU G Y, NG S P, LIANG X Y, et al. Label-free LSPR detection of trace lead (II) ions in drinking water by synthetic poly(mPD-co-ASA) nanoparticles on gold nanoislands[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(3): 1985–1993.
- [7] ZINEB B B, MUFTAH H E, DAN C, et al. Steel-making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 837–844.
- [8] MOHAMMAD K U. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 438–462.
- [9] WANG R F, DENG L G, FAN X J, et al. Removal of heavy metal ion cobalt (II) from wastewater via adsorption method using microcrystalline cellulose–magnesium hydroxide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189: 607–617.
- [10] 于志红, 黄一帆, 廉菲, 等. 生物炭–锰氧化物复合材料吸附砷(III)的性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1): 155–161. YU Z H, HUANG Y F, LIAN F, et al. Adsorption of arsenic (III) on biochar–manganese oxide composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1): 155–161.
- [11] 谢厦, 罗文文, 王农, 等. 蒙脱土–稻壳炭复合材料对 $\text{Pb}(\text{II})$ 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.
- [12] E PADILLA O, R LEYVA R, J MENDOZA B, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto sepiolite[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2011, 29(6): 569–584.
- [13] DENIS L G, RUBIA R V, CLAUDIO A. Adsorption of mercury cation on chemically modified clay[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 44(3): 485–491.
- [14] LIU P, WANG T M. Adsorption properties of hyperbranched aliphatic polyester grafted attapulgite towards heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1): 75–79.
- [15] BARAKAN S, AGHAZADEH V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 28(3): 2572–2599.
- [16] FARAHAT M M, SANAD M M S, ABDEL K M A. Decoration of serpentine with iron ore as an efficient low-cost magnetic adsorbent for $\text{Cr}(\text{VI})$ removal from tannery wastewater[J]. *Powder Technology*, 2021, 388: 51–62.
- [17] YU C F, WANG X X, HUANG S S, et al. Characterisation of products from fungally modified wollastonite and the simulation experiment of Pb^{2+} fixation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 760: 143357.
- [18] ZHANG T T, WANG W, ZHAO Y L, et al. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 420: 127574.
- [19] SALAM M A, ABUKHADRA M R, MOSTAFA M. Effective decontamination of $\text{As}(\text{V})$, $\text{Hg}(\text{II})$, and $\text{U}(\text{VI})$ toxic ions from water using novel muscovite/zeolite aluminosilicate composite: Adsorption behavior and mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(12): 13247–13260.
- [20] 彭祥玉, 刘文刚, 王本英, 等. 蛇纹石综合利用现状与展望[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 99–103, 120. PENG X Y, LIU W G, WANG B Y, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of serpentine[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 99–103, 120.
- [21] ZHU P, XIA B, LI H H, et al. A novel approach to recycle waste serpentine tailing for Mg/Al layered double hydroxide used as adsorption material[J]. *Environmental Engineering Science*, 2021, 38(2): 99–106.
- [22] MILAN Z M, MARJAN S R, MILOVAN M P, et al. Morpho-structural, adsorption and electrochemical characteristics of serpentine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 163: 72–78.
- [23] CAO C Y, YU B, WANG M, et al. Immobilization of cadmium in simulated contaminated soils using thermal-activated serpentine[J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2020, 66(3): 1–7.
- [24] 狄永浩, 戴瑞, 郑水林. 蛇纹石资源综合利用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2011(2): 7–10. DI Y H, DAI R, ZHENG S L. Advancement of the research on the comprehensive utilization of serpentine[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2011(2): 7–10.
- [25] 杨博, 张振忠, 赵芳霞. 蛇纹石综合利用现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2010, 24(增刊1): 381–384. YANG B, ZHANG Z Z, ZHAO F X. Current situation and trend of comprehensive utilization of serpentine[J]. *Materials Reports*, 2010, 24(Suppl 1): 381–384.
- [26] WANG X, LIANG C H, YIN Y. Distribution and transformation of cadmium formations amended with serpentine and lime in contaminated meadow soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(7): 1531–1537.
- [27] CAO C Y, LIANG C H, YIN Y, et al. Thermal activation of serpentine for adsorption of cadmium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 222–229.
- [28] REN X H, ZHANG Z L, LUO H J, et al. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2014(97/98): 17–23.
- [29] MIAO Y H, PENG W J, CAO Y J, et al. Facile preparation of sulphydryl modified montmorillonite nanosheets hydrogel and its enhancement for $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130727.

- [30] YUH-SHAN H, AUGUSTINE E O. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(11):3455-3461.
- [31] AYOUB S, GUPTA A K, BHAKAT P B, et al. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 140(1):6-14.
- [32] WANG J X, ZHANG W J. Evaluating the adsorption of Shanghai silty clay to Cd(II), Pb(II), As(V), and Cr(VI): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193(3):131-131.
- [33] LI Z Y, PAN Z D, WANG Y M. Preparation of ternary amino-functionalized magnetic nano-sized illite-smectite clay for adsorption of Pb(II) ions in aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(11):11683-11696.
- [34] 刘刚, 苏山立. 蛇纹石族矿物X射线衍射谱鉴定特征及区别[J]. 建材地质, 1986(2):36-42. LIU G, SU S L. X-ray diffraction spectrum identification characteristics and differences of serpentine group minerals[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 1986(2):36-42.
- [35] 徐佳佳, 尹作为, 于成伟. 吉林蛇纹石玉特征初步研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2009, 11(3):15-18, 57. XU J J, YIN Z W, YU C W. Preliminary study on characteristics of serpentine jade from Jilin Province[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2009, 11(3):15-18, 57.
- [36] YARIV S. Infrared evidence for the occurrence of SiO groups with double-bond character in antigorite, sepiolite and palygorskite[J]. *Clay Minerals*, 1986(21):925-935.
- [37] MANISHA G, BOGDAN Z D, HANS C O, et al. Study of thermally conditioned and weak acid-treated serpentinites for mineralisation of carbon dioxide[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 59:17-30.
- [38] 李桂金, 赵平, 白志民. 蛇纹石表面特性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8):1204-1210. LI G J, ZHAO P, BAI Z M. Surface characteristics of serpentine[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(8):1204-1210.
- [39] 魏俊峰, 吴大清, 刁桂仪, 等. 铅在高岭石表面的吸附模式[J]. 地球化学, 2000(4):397-401. WEI J F, WU D Q, DIAO G Y, et al. Adsorption mode of lead on kaolinite surface[J]. *Geochimica*, 2000(4):397-401.
- [40] LIU W, ZHAO C C, WANG S T, et al. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using nano-montmorillonite: Kinetics, isotherm and mechanism evaluations[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(3):1441-1458.
- [41] LI H G, MU S X, WENG X Q, et al. Rutile flotation with Pb²⁺ ions as activator: Adsorption of Pb²⁺ at rutile/water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506:431-437.
- [42] 王晶. 紫贻贝粉对镉的吸附特性及其最佳吸附条件优化[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020. WANG J. Adsorption characteristics of blue mussel powder for cadmium and optimization of optimal adsorption conditions[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.
- [43] MANUELA M M, M FATIMA B, ANNICK B, et al. Valorization of apple tree wood residues by polyphenols extraction: Comparison between conventional and microwave-assisted extraction[J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 104:210-220.

(责任编辑:叶飞)