

## 低温碱熔-晶化 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合物 合成沸石及其对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附

赵航航<sup>1,2</sup>, 杨 阳<sup>3</sup>, 黄训荣<sup>1</sup>, 张贵宾<sup>1</sup>, 李竞天<sup>1</sup>, 吉普辉<sup>1,4\*</sup>

(1. 西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 农业部产地环境污染防控重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 3. 国电新能源技术研究院发电系统功能材料北京市重点实验室, 北京 102209; 4. 中国科学院沈阳生态研究所污染生态与环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110012)

**摘要:** 以  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高的粉煤灰 (FA) 为原料, NaOH 为改性剂, 采用低温碱熔-水热晶化法合成沸石 (ZE)。通过 SEM-EDS、XRD、XRF、XPS、FTIR 和 BET 对 ZE 进行了物相表征, 通过静态吸附实验考察了 ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能及机理。结果表明: 经 NaOH 改性, FA 中 Si—O—Si 和 Si—O—Al 断裂形成  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  和  $[\text{AlO}_6]^{5-}$  单体, ZE 比表面积增至  $21.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 。当 ZE 投加量为  $0.1 \text{ g}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度为  $100 \text{ mg/L}$ 、吸附时间为  $30 \text{ min}$  时, 平衡吸附量为  $49.38 \text{ mg/g}$ 。在  $\text{pH}=4\sim 9$  时, ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率在 90% 以上。在  $35^\circ\text{C}$  下, ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附符合准二级动力学方程, 速率常数为  $0.0586 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{min})$ ; ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程符合 Fredunlich 等温模型, 拟合指数 ( $1/n$ ) 为  $0.4324$ ; 热力学实验表明,  $\Delta G$  在  $-20\sim 0 \text{ kJ/mol}$ , 吸附过程为自发的吸热反应; D-R 模型中吸附能均大于  $16 \text{ kJ/mol}$ , ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附过程是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

**关键词:** 粉煤灰; 沸石;  $\text{Cd}^{2+}$ ; 吸附特性; 水处理技术与环境保护

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2118-09

## Low-temperature and Alkali-fusion-crystallization Synthesis of Zeolite from $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Compound for Adsorption of $\text{Cd}^{2+}$

ZHAO Hang-hang<sup>1,2</sup>, YANG Yang<sup>3</sup>, HUANG Xun-rong<sup>1</sup>,  
ZHANG Gui-bin<sup>1</sup>, LI Jing-tian<sup>1</sup>, JI Pu-hui<sup>1,4\*</sup>

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Safe-product, Tianjin 300191, China; 3. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Guodian New Energy Technology Research Institute, Beijing 102209, China; 4. Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110012, Liaoning, China)

**Abstract:** Zeolite (ZE) was synthesized in low-temperature and alkali-fusion-hydrothermal crystallization process with flyash (FA) containing high  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content as raw materials, NaOH as modifier. ZE was characterized by scanning electron microscope coupled with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The adsorption properties and mechanism of synthetic zeolite for  $\text{Cd}^{2+}$  were investigated by static adsorption experiment. The results showed that the Si—O—Si and Si—O—Al bonds in FA fractured to form  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and  $[\text{AlO}_6]^{5-}$  monomers after NaOH modification. The surface area of ZE increased to  $21.54 \text{ m}^2/\text{g}$ . The equilibrium adsorption capacity of the  $\text{Cd}^{2+}$  on ZE was  $49.38 \text{ mg/g}$  under the conditions of the ZE dosage of  $0.1 \text{ g}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  initial concentration of  $100 \text{ mg/L}$  and adsorption time of  $30 \text{ min}$ . ZE adsorption of the  $\text{Cd}^{2+}$  removal efficiency was more than

收稿日期: 2018-03-29; 定用日期: 2018-07-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180228

基金项目: 农业部产地环境污染防控重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室开放基金课题 (17nybcdgj)

作者简介: 赵航航 (1992—), 男, 硕士生。联系人: 吉普辉 (1983—), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: jipuhui1983@163.com。

90% at pH=4~9. At 35 °C, the adsorption kinetics of ZE for  $\text{Cd}^{2+}$  followed the pseudo-two-order kinetic equation model with rate constant of 0.0586 g/(mg·min). The  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption isotherm is accorded with Langmuir model,  $1/n$  was 0.4324. The thermodynamic experiments revealed that the Gibbs free energy change  $\Delta G$  was between -20 and 0 kJ/mol, indicating that the adsorption was a spontaneous and endothermic process. From the D-R isotherm model, the adsorption energy was more than 16 kJ/mol, which demonstrated that the adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  was a combination of physical adsorption and chemical adsorption.

**Key words:** flyash; zeolite;  $\text{Cd}^{2+}$ ; adsorption characteristics; water treatment technology and environmental protection

**Foundation item:** Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Safe-product Open Fund Project (17nybcdgi)

镉是一种极具毒性的重金属, 污染范围广、持续时间长、难降解, 能够在人体内蓄积引起中毒, 严重危害人类健康<sup>[1-2]</sup>。目前, 重金属废水处理方法有化学沉淀法、物理处理法、生物处理法等<sup>[3]</sup>。吸附法因具有操作简单、高效和低成本等优点, 是处理重金属废水的有效手段<sup>[4]</sup>。粉煤灰作为燃煤电厂、锅炉排放的主要工业固体废物, 其中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高, 因其独特的物化性质且价格低廉, 经简单处理可用于重金属吸附, 因而受到广泛关注。利用酸<sup>[5]</sup>、碱<sup>[6]</sup>、表面活性剂<sup>[7]</sup>等对粉煤灰进行改性处理, 可进一步提高其吸附性能。Shigemoto<sup>[8]</sup>等最早提出了利用固体强碱与粉煤灰反应合成沸石的方法, 在此基础上一些学者对传统方法进行改进并用其处理重金属废水。王光辉<sup>[9]</sup>等研究发现, 粉煤灰两步合成法合成的 NaA 型沸石对  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  有良好的吸附性能, 饱和吸附量分别为 174、126 和 177.4 mg/g。赵丽媛<sup>[10]</sup>等采用盐熔融-水浴结晶法合成沸石, 当 pH=7.7、 $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度为 300 mg/L、吸附 120 min 时, 沸石对  $\text{Cd}^{2+}$  平衡吸附量为 29.93 mg/g。杨文焕<sup>[11]</sup>等采用碱熔融-微波晶化法合成沸石, 比表面积增至 108.49  $\text{m}^2/\text{g}$ , 沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  平衡吸附量为 9.68 mg/g。李显波<sup>[12]</sup>等利用微波消解和碱熔-水热法合成沸石, 当 pH=6、沸石投加量为 0.5 g/L、 $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度 20 mg/L、吸附 60 min 时, 沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  平衡吸附量达到 86.96 mg/g。Sočo Eleonora<sup>[13]</sup>等通过酸-碱改性发现, NaOH 能促进粉煤灰合成大比表面积沸石, 沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的平衡吸附量可达 21 mg/g。目前, 工业上粉煤灰合成沸石的方法多采用高温碱熔法和高温水热合成法<sup>[14-15]</sup>, 但该方法能耗高, 成本高, 所以难以大范围应用。

本文对传统高温合成法进行改进, 以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高的粉煤灰 (FA) 为原料, NaOH 为改性剂, 进行低温碱熔合成沸石 (ZE)。通过 SEM-EDS、XRD、XRF、XPS、FTIR 和 BET 对 ZE 进行了物相表征, 考察了 ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附特性及吸附机理。

为今后粉煤灰的安全利用提供了新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂及仪器

粉煤灰取自大同二电厂。四水合硝酸镉 [ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]、NaOH, AR, 天津市大茂化学试剂厂。

S-4800 型场发射扫描电子显微镜、Z-2000 型火焰原子吸收分光光度计 (日本 Hitachi 公司); D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪、Vetex70 型傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 公司); 1800 型 X 射线荧光光谱仪 (日本 Shimadzu 公司); Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); V-sorb X2800p 全自动比表面积测定仪 (北京金埃谱科技有限公司); Five Easy Plus pH 计 (上海梅特勒-托利多公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 材料制备

取适量 FA 过 100 目标准检验筛, 在电热恒温箱内 65 °C 下干燥 6 h, 将预处理后的 FA 与 NaOH 按  $m(\text{FA}) : m(\text{NaOH}) = 5 : 6$  在玛瑙研钵内混合均匀, 放入 50 mL 镍坩锅中, 在马弗炉中以 150 °C 焙烧 2 h, 然后放置通风橱冷却 1 h, 用玛瑙研钵将合成材料粉碎成粉末, 按照质量比  $m(\text{FA} + \text{NaOH}) : m(\text{去离子水}) = 1 : 6$  磁力搅拌 30 min, 装入 200 mL 聚四氟乙烯管, 在电热恒温烘箱中 200 °C 下反应 24 h, 冷却, 多次洗涤至中性, 在 105 °C 下干燥 2 h, 即为白色颗粒状 ZE, 保存待用。

#### 1.2.2 静态吸附

分别称取 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 和 0.30 g 的 ZE 置于 250 mL 具塞碘量瓶中, 用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 调节 pH 至 3~12, 再加入 50 mL 质量浓度为 10、50、100、150、200、250 mg/L  $\text{Cd}^{2+}$  溶液, 在 25、35、45 °C 下分别振荡 1、5、10、20、30、60、90 和 120 min, 静置, 过滤, 测定溶液 pH,

吸附前后不同 pH 溶液中表面质子电荷量差值即为表面质子电荷量 ( $q_{\text{pH}}$ ), 移取上清液用火焰原子吸收分光光度计测定  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

### 1.3 测试

#### 1.3.1 ZE 对 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率及吸附量计算

按下式计算 ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量 ( $q_t$ ) 及去除率 ( $D$ ):

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

$$D/\% = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻吸附量, mg/g;  $\rho_0$  为  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度, mg/L;  $\rho_t$  为  $t$  时刻  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度, mg/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

#### 1.3.2 金属离子吸附模型拟合及参数计算

##### 1.3.2.1 吸附动力学模型

准一级动力学模型方程为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

准二级动力学模型方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

双常数模型为:

$$\ln t = A + B \ln t \quad (5)$$

内扩散模型为:

$$q_t = K_3 t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量, mg/g;  $q_e$  为吸附平衡时沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的平衡吸附量, mg/g;  $t$  为吸附时间, min;  $K_1$  为准一级反应速率常数, 1/min;  $K_2$  为准二级反应速率常数, g/(g·min);  $K_3$  为内扩散速率常数, mg/(g·min<sup>1/2</sup>),  $C$  为常数。

##### 1.3.2.2 吸附热力学模型

采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附方程进行吸附热力学拟合。

Langmuir 方程:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (7)$$

Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln \rho_e + \ln K_F \quad (8)$$

Temkin 方程:

$$q_e = A + B \lg \rho_e \quad (9)$$

D-R 方程:

$$\ln q_e = \ln q_m - K \varepsilon^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{\rho_e}\right) \quad (11)$$

$$E = (2K)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $q_m$  为测试最大浓度下的饱和吸附量, mg/g;  $\rho_e$  为平衡质量浓度, mg/L;  $b$  为吸附参数, L/mg;  $K_F$  和  $n$  为与吸附有关的常数;  $R$  为气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为绝对温度, K;  $A$ 、 $B$  是模型拟合常数;  $K$  为与能量有关的常数, mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  为 D-R 常数;  $E$  为平均吸附能, kJ/mol。

本实验吸附热通过沸石 (ZE) 对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附过程中吉布斯自由能变化 ( $\Delta G$ )、熵变 ( $\Delta S$ ) 和焓变 ( $\Delta H$ ) 进行热力学分析。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (13)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

式中:  $\Delta G$  为吸附标准吉布斯自由能变, kJ/mol;  $R$  为气体摩尔常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为绝对温度, K;  $K$  为吸附热力学平衡常数;  $\Delta H$  为吸附焓变, kJ/mol;  $\Delta S$  为吸附标准熵, J/(mol·K)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉煤灰与沸石物相表征

2.1.1 粉煤灰与沸石 SEM-EDS、XRD 和 XRF 分析  
粉煤灰 (FA) 与沸石 (ZE) 的 SEM-EDS 图见图 1, 二者的化学组成见表 1。

FA 与 NaOH 反应后, 可以使玻璃相破碎形成结晶体, 表面积增大, 对重金属的吸附能力增强。从图 1a 可以看出, FA 主要是以表面光滑的玻璃珠存在, 经 NaOH 改性后, 形成正方体的晶体颗粒, 表面粗糙, 疏松多孔, 具有独特的吸附性能。ZE 主要有 O、Al、Si 和 Na 等元素, 且 ZE 中  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  的质量分数大于 70%, 属于 ClassN 级<sup>[16]</sup>。由表 1 可知, 与 FA 相比, ZE 中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等质量分数降低, 但新增  $\text{Na}_2\text{O}$ , 这可能是由于在改性过程中,  $\text{Na}^+$  作为交换离子, 与 FA 中氧反应存留在 ZE 中所致。

粉煤灰 (FA) 与沸石 (ZE) 的 XRD 图见图 2。

可以看出, FA 的主要成分为莫来石。ZE 主要为 NaA 型沸石, 分子式为  $\text{Na}_{96}\text{Si}_{196}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$ , ZE 与 PDF (39-0223) 峰型吻合。ZE 的 XRD 图谱中,  $2\theta = 7.16^\circ$ 、 $10.15^\circ$ 、 $13.92^\circ$ 、 $23.98^\circ$ 、 $27.1^\circ$  和  $29.92^\circ$  处出现 NaA 型沸石结晶相, 峰型尖锐, 相对结晶度为 90.6%, 为六面体的单一晶型。FA 经过 NaOH 改性后, ZE 特征峰增强, 莫来石含量减少, NaOH 分解的  $\text{Na}_2\text{O}$  具有网架改性作用, 可以破坏 FA 中莫来石表面 Si—O—Si 和 Si—O—Al 网络构成的双保护层, 促使 Si—O—Si 断裂, 玻璃相 Si—O—Al 网络结构发生

解聚生成[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>和[AlO<sub>6</sub>]<sup>5-</sup>四面体短链, 进一步解聚为[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>和[AlO<sub>6</sub>]<sup>5-</sup>单体或双聚体, 形成 NaA 型

沸石。另外, FA 中还含有一些无定形碳和有机质成分, 通过高温焙烧去除杂质, 增加了 ZE 的白度。

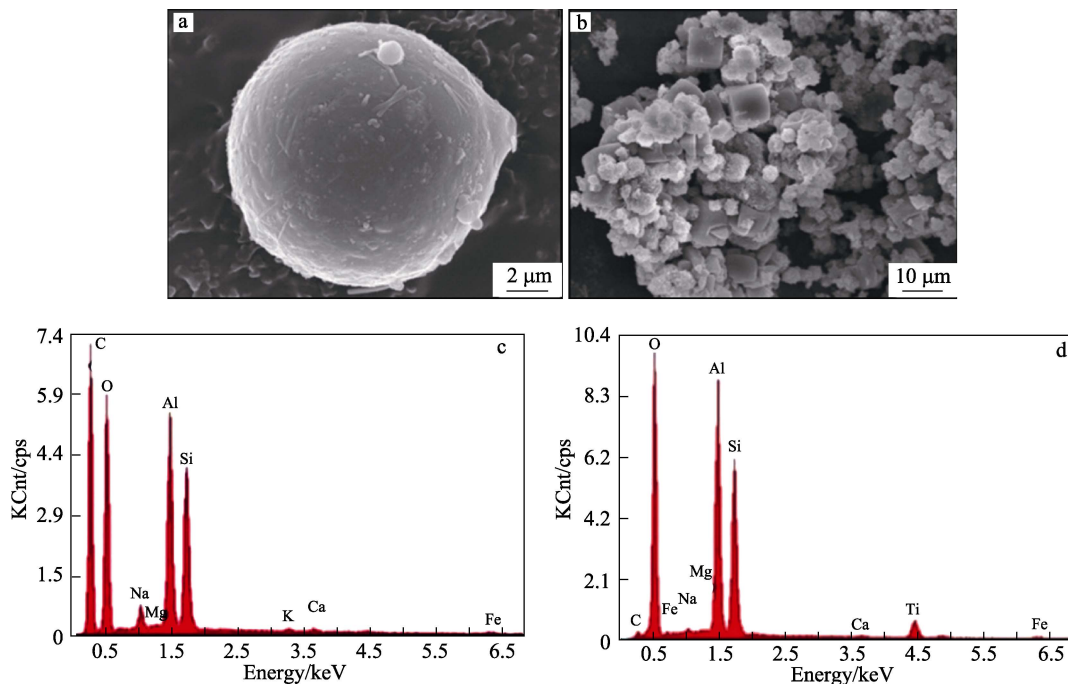


图 1 粉煤灰(a, c)与沸石(b, d)的 SEM-EDS 图  
Fig. 1 SEM-EDS images of flyash (a, c) and zeolite (b, d)

表 1 粉煤灰与沸石的化学组成  
Table 1 Chemical composition of flyash and zeolite

	质量分数/%								
	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	其他
FA	—	3.27	37.7	51.5	0.342	3.14	0.908	1.62	1.520
ZE	12.8	3.76	33.6	44.5	0.151	2.6	0.277	1.58	0.732

注: —代表未检测到。

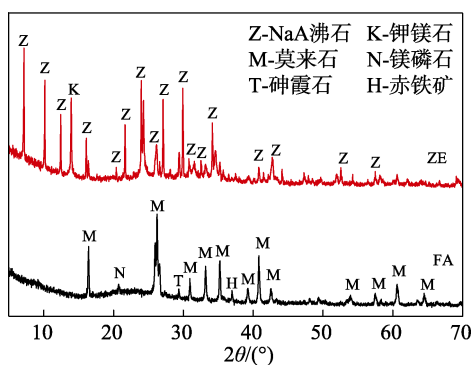


图 2 粉煤灰与沸石的 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of flyash and zeolite

### 2.1.2 粉煤灰与沸石的 FTIR 和 XPS 分析

粉煤灰 (FA) 与沸石 (ZE) 的 FTIR 图见图 3。

由图 3 可知, 在 3833 和 3730 cm<sup>-1</sup> 处为高频区, 是水分子伸缩振动区, ZE 的 FTIR 曲线中在 3457.24 cm<sup>-1</sup> 处存在一个很宽的吸收峰, 是—O—H 的伸缩振动和

反对称振动叠加而成; 在 1654.80 cm<sup>-1</sup> 处为 H—O—H 的弯曲振动峰, 与游离水有关, 可能是 FA 焙烧失去表面水和结构骨架中的结合水, 减少了原灰中水膜对污染物质的吸附阻力, 增强了吸附质分子的扩散, 使 ZE 的吸附性能增强。在 1460.67 和 1416.26 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰, 995.55 cm<sup>-1</sup> 处为沸石内部四面体的不对称伸缩振动峰, 905.8 cm<sup>-1</sup> 处是二八面体的羟基 (Al<sub>2</sub>OH) 变形振动峰, 且波峰发生偏移, 说明 FA 与 NaOH 反应, 生成新的无定形 Si—O—Si 和 Si—O—Al 网络结构, 减弱了分子的有序性, 有利于吸附增强。722.24 cm<sup>-1</sup> 处是 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰, 同时也是六配位 Al—O 的振动峰, 560.37 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O—Al 的对称伸缩振动峰, 461.09 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O 或 Al—O 的弯曲振动峰, 说明 FA 中 Si/Al 官能团在 NaOH 的作用下, Si—O 和 Al—O 的波峰增强, 骨架局域配位环境发生了变化, 形成了配体聚合物, 有利于对重金属的吸附。

沸石 (ZE) 吸附 Cd<sup>2+</sup> 前、后 FTIR 图见图 4。由图 4 可知, ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后在 3418 cm<sup>-1</sup> 处—OH 伸缩振动峰峰强减弱, 说明羟基数量减少, ZE 表面羟基吸附了 Cd<sup>2+</sup>, 在 1482 和 1387 cm<sup>-1</sup> 出现的峰是由吸附前 1460 和 1416 cm<sup>-1</sup> Si—O—Si 振动峰偏移而来。在低频区 1000 cm<sup>-1</sup> 处有一个强吸收峰, 为 Si—O 的

伸缩振动峰, 在 554 和 459  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰与 Si—O 和 Al—O 的偶合振动有关。

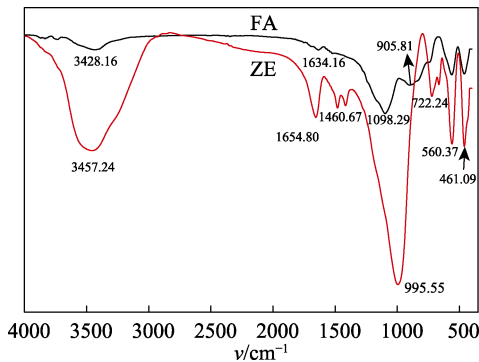


图 3 粉煤灰与沸石的 FTIR 图  
Fig. 3 FTIR spectra of flyash and zeolite

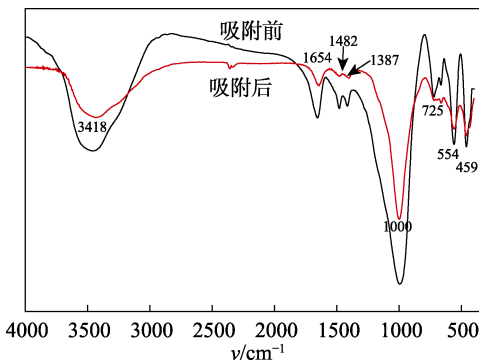


图 4 沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后 FTIR 图  
Fig. 4 FTIR spectra of  $\text{Cd}^{2+}$  before and after adsorption

粉煤灰 (FA) 与沸石 (ZE) 的 XPS 图见图 5。

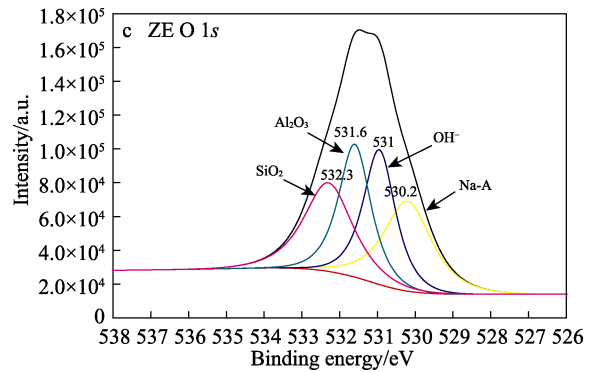
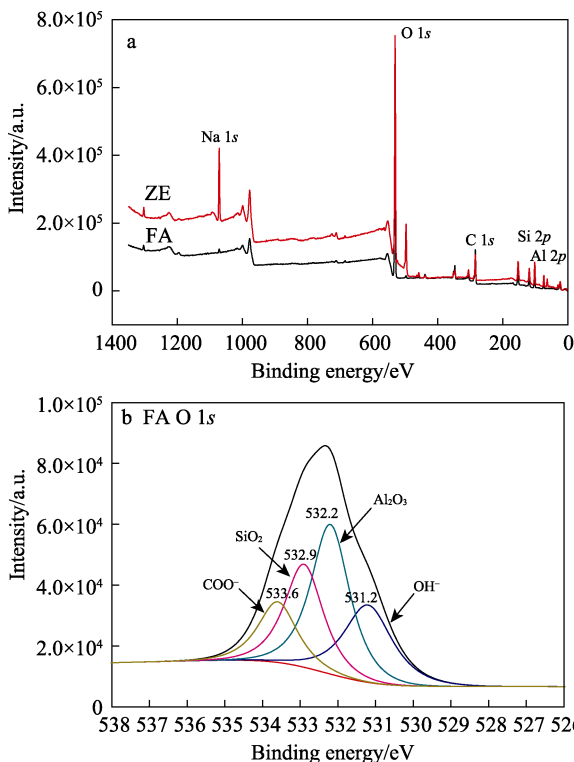
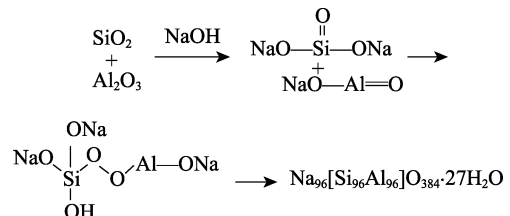


图 5 粉煤灰与沸石的 XPS 全谱 (a) 和 O 1s 分谱图 (b、c)  
Fig. 5 XPS full spectrum (a) and O 1s spectra (b、c) of fly ash and zeolite

从图 5 可知, FA 经 NaOH 改性后, ZE 峰增强, 在 1072.9 eV 处出现 Na 1s 的特征峰, 但 O 1s 结合能降低, 表明 O 原子周围电子云密度增加。NaOH 导致 FA 中晶相结构破坏, 使  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  结合能减弱 (图 5b、c), 桥氧原子与  $\text{Na}^+$  通过共价键结合。对 O 1s 进行分峰可以看出, FA 中 O 主要以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{COO}^-$  和  $\text{OH}^-$  等形式存在, 经 NaOH 改性后,  $\text{COO}^-$  消失, 出现 Na-A, 可能是 NaOH 的加入破坏了硅铝酸盐的共价键, 使含氧键与  $\text{Na}^+$  结合。因此, 含氧官能团在合成 ZE 过程中具有重要意义。

FA 经过 NaOH 改性后, 通过 BET 分析可知, 比表面积由  $1.45 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至  $21.54 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积由  $0.0015 \text{ cm}^3/\text{g}$  增大至  $0.0121 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 粒径分布也从 20~100 nm 变成小于 20 nm, 说明 FA 与 NaOH 在焙烧过程中, NaOH 引起 FA 中水分升华, 玻璃相破碎形成晶体结构, 孔体积、比表面积增大, 吸附性能增强。

根据 FTIR、XPS 及 BET 分析结果推测, NaOH 改性 FA 制备 NaA 型沸石过程如下所示。FA 与 NaOH 在焙烧过程中离子交换主要发生在 Si—O—Si 和 Si—O—Al,  $\text{Na}^+$  进入 FA 中, 经过水热反应, 使 Si—O 和 Al—O 断裂, 形成无定形硅酸盐和铝酸盐单体, 在晶化过程中, 单体迅速聚合, 形成 NaA 型沸石。



## 2.2 pH 对 ZE 吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

在 ZE 投加量 0.1 g、 $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度 100 mg/L、吸附时间 60 min、吸附温度为 25  $^\circ\text{C}$  下, 实验方法同 1.2.2 节, pH 对 ZE 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  性能的影响见图 6。溶液的初始 pH 可以影响重金属离子与吸附剂表面间的络合反应、静电作用、表面沉淀等物理化学吸附机制<sup>[17]</sup>。当  $\text{pH} < 5$  时, 镉离子主要以  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{CdNO}_3^+$

形态存在, 水体中存在的大量  $\text{H}^+$  使沸石表面官能团质子化, 可吸附  $\text{Cd}^{2+}$  位点减少<sup>[18]</sup>。

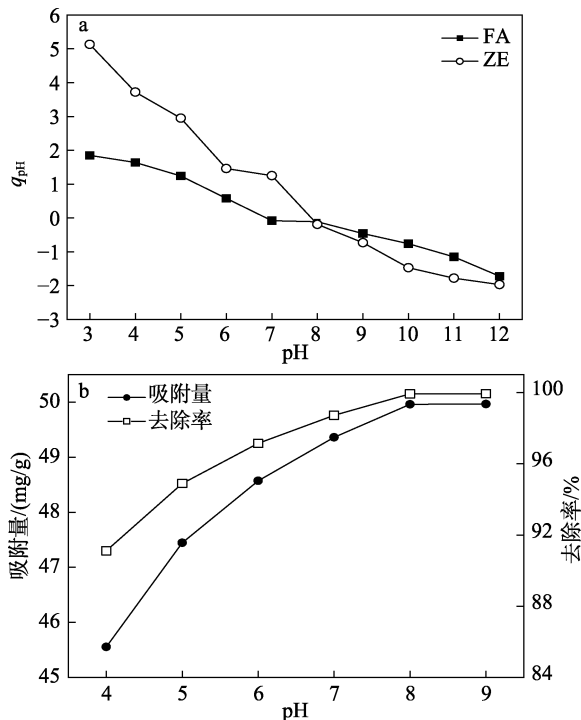


图 6 pH 对沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  性能的影响

Fig. 6 Effect of pH on the adsorption capacity of zeolite for  $\text{Cd}^{2+}$

在不同 pH 下, ZE 的  $\text{pH}$  表面质子电荷量 ( $q_{\text{pH}}$ ) 曲线中  $q_{\text{pH}}=0$  时所对应的 pH 为其表面零点电荷 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), ZE、FA 的  $\text{pH}$ - $q_{\text{pH}}$  曲线见图 6a; ZE 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  时吸附量和去除率随 pH 的变化情况见图 6b。

由图 6a 可知, ZE 的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (7.92) 比 FA ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=6.80$ ) 增加 1.12, 表明改性后 ZE 碱性增强, 对  $\text{Cd}^{2+}$  去除效果增加。当  $\text{pH}<7.92$  时, ZE 表面带正电荷, 抑制  $\text{Cd}^{2+}$  靠近 ZE, 随着 pH 增大,  $q_{\text{pH}}$  出现负值, ZE 表面负电荷增多, 使 ZE 表面与  $\text{Cd}^{2+}$  静电斥力减弱, 表面官能团—OH 形成自由基与  $\text{Cd}^{2+}$  结合, ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量逐渐增加, 形成金属沉淀物。从图 6b 可知, pH 达到 7 时, ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附基本达到饱和, 此时去除率和吸附量分别为 98.72% 和 49.36 mg/g。当  $\text{pH}>7$  后, 含  $\text{Cd}^{2+}$  溶液达到碱性环境, 使离子交换作用减弱,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  形态占主导地位, 从图 6b 看出, 在碱性条件下, pH 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率影响不大。pH 在 4~9 时, pH 对 ZE 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  影响较小, 吸附量仅提高 7.71%。因此, ZE 处理含  $\text{Cd}^{2+}$  废水有较宽的 pH 适用范围。

### 2.3 ZE 投加量对其吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

在  $\text{pH}=7$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度 100 mg/L、吸附时间 60 min、吸附温度为 25 °C 下, 实验方法同 1.2.2 节, ZE 投加量对其吸附  $\text{Cd}^{2+}$  性能的影响见图 7。

由图 7 可知, 随着 ZE 投加量的增加, 溶液中

$\text{Cd}^{2+}$  的去除率呈上升趋势, 吸附量逐渐下降。主要是由于随着 ZE 投加量的增加, 表面有效吸附位点增多, 使 ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  的绝对吸附量增加, 去除率逐渐升高<sup>[19]</sup>。在  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度不变的条件下, 由于 ZE 投加量增加, 导致 ZE 对  $\text{Cd}^{2+}$  单位吸附量逐渐减少。当 ZE 投加量为 0.1 g 时,  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率达到 96.77%, 吸附量为 48.68 mg/g, 之后趋于平衡。综合考虑, 选取 ZE 投加量为 0.1 g 较为合适。

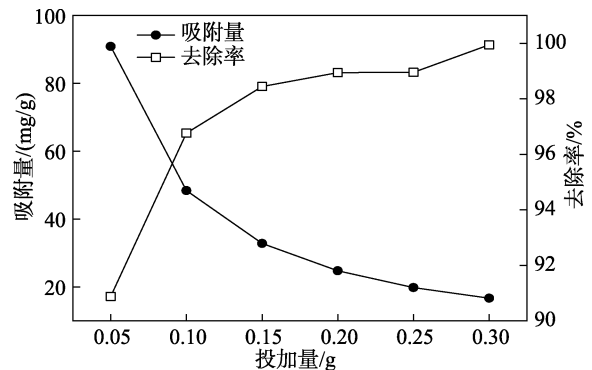


图 7 ZE 投加量对其吸附  $\text{Cd}^{2+}$  性能的影响

Fig. 7 Effect of dosage on the adsorption capacity of zeolite for  $\text{Cd}^{2+}$

### 2.4 $\text{Cd}^{2+}$ 初始质量浓度对 ZE 吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

在  $\text{pH}=7$ 、ZE 投加量 0.1 g、吸附时间 60 min、吸附温度为 25 °C 条件下, 实验方法同 1.2.2 节, 考察了  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度对 ZE 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  性能的影响, 结果见图 8。

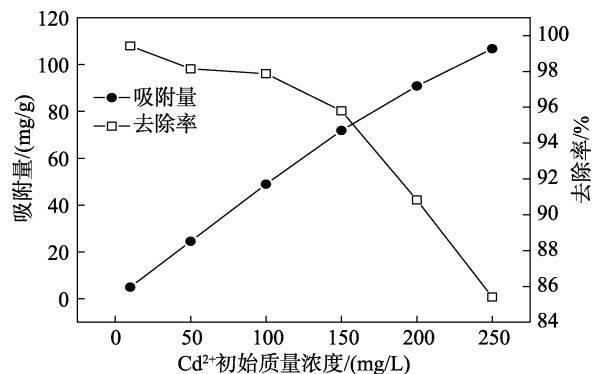


图 8  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度对 ZE 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  性能的影响

Fig. 8 Effect of  $\text{Cd}^{2+}$  initial concentration on the adsorption capacity of zeolite for  $\text{Cd}^{2+}$

从图 8 可知, 随着  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度的增加, 去除率逐渐减少, 当  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度从 10 mg/L 增加为 100 mg/L 时, 去除率降低缓慢, 在 100 mg/L 时,  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率和吸附量分别为 97.87% 和 48.94 mg/g; 在质量浓度增加至 250 mg/L 时, 去除率下降至 85.41%, 吸附量增加至 106.78 mg/g。主要是由于随着  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度的增加,  $\text{Cd}^{2+}$  数量增多, 当 ZE 吸附饱和时, 过量的  $\text{Cd}^{2+}$  不能被吸附而存留在废水, 使高浓度  $\text{Cd}^{2+}$  废水的去除率急剧下降。综合考虑,

选取 Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度为 100 mg/L 较为适宜。

### 2.5 吸附时间对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>性能的影响

在 pH=7、ZE 投加量 0.1 g、Cd<sup>2+</sup>初始质量浓度 100 mg/L、吸附温度为 25 °C 条件下，实验方法同 1.2.2 节，吸附时间对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>性能的影响见图 9 内插图。从图 9 可以看出，ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附分为两个阶段，在 0~30 min 内，随着吸附时间延长，ZE 对 Cd<sup>2+</sup>去除率逐渐增大，当吸附时间为 30 min 时，ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的去除率和吸附量达到 98.68% 和 49.38 mg/g，在 30~60 min 内，ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附趋于平衡。这主要是由于在吸附初期，ZE 表面存在大量的吸附位点，吸附传质动力大，对 Cd<sup>2+</sup>吸附速率迅速增强<sup>[20]</sup>。随着 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>时间的延长，ZE 表面吸附位点逐渐减少，导致 ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率降低，直到 ZE 达到饱和<sup>[21]</sup>，吸附在 ZE 表面的 Cd<sup>2+</sup>会扩散到 ZE 内部，并与之形成复合体。因此，ZE 去除废水中 Cd 的最佳时间为 30 min。

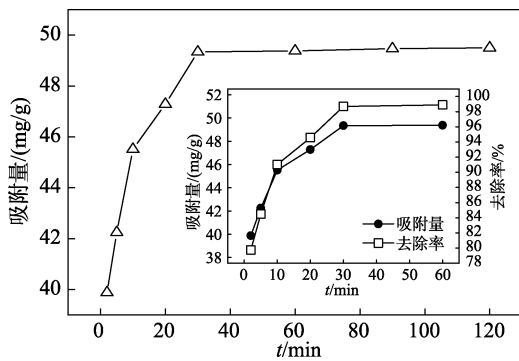


图 9 吸附时间对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>性能的影响

Fig. 9 Effect of adsorption time on the adsorption capacity of zeolite for Cd<sup>2+</sup>

### 2.6 吸附动力学考察

为了探究 ZE 去除废水中 Cd<sup>2+</sup>的动力学特征，考察了吸附时间对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>性能的影响，结果见图 9。本文采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、双常数模型和内扩散模型对实验数据进行拟合。吸附动力学参数如表 2 所示。

由表 2 可知，准二级动力学能更好地拟合 ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附过程，相关系数 R<sup>2</sup> 为 0.9999，吸附过程受化学吸附控制，真实表征了该反应的外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散过程<sup>[22-23]</sup>。由该模型预测 ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量为 49.75 mg/g，数据拟合度良好。

在内扩散模型中，ZE 中 q<sub>t</sub> 对 t<sup>0.5</sup> 曲线为不通过原点的直线，说明吸附过程存在颗粒内扩散，但不是唯一的速率控制步骤。ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附通过颗粒内扩散和膜扩散共同控制，导致在平衡阶段溶液中过低的 Cd<sup>2+</sup>浓度内扩散速率减缓，这与准二级动力学结论一致。FA 改性后，内扩散模型的相关系数增大，说明内扩散过程对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>的影响增大，这也表明，比表面积增大，增加了 ZE 内扩散的传质驱动力。

### 2.7 吸附等温线测定

吸附等温线对揭示吸附剂和吸附质之间的机理有重要作用，本文考察了吸附温度 (25、35、45 °C) 对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>性能的影响，结果见图 10。为进一步解释 ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附机理，采用 4 种模型对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>等温吸附数据进行拟合，结果见表 3。

表 2 沸石对 Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学相关参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of Cd<sup>2+</sup> on zeolite

q <sub>e</sub> /(mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			双常数模型			内扩散模型		
	q <sub>e,exp</sub> /(mg/g)	K <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e,exp</sub> /(mg/g)	K <sub>2</sub> /[g/(g·min)]	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>	K <sub>3</sub> /[mg/(g·min <sup>1/2</sup> )]	C	R <sup>2</sup>
49.38	40.03	0.059	0.8862	49.75	0.0586	0.9999	3.7589	0.0347	0.9033	0.6416	43.981	0.6873

表 3 沸石对 Cd<sup>2+</sup>吸附等温参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of Cd<sup>2+</sup> on zeolite

吸附模型方程	参数	吸附温度/		
		25	35	45
Langmuir	b/(L/mg)	0.192	0.1793	0.4822
	q <sub>m</sub> /(mg/g)	86.21	90.09	99.01
	R <sup>2</sup>	0.9966	0.9968	0.9845
Fredunlich	K <sub>F</sub>	9.76	24.11	32.68
	1/n	0.5927	0.4324	0.3922
	R <sup>2</sup>	0.9600	0.9585	0.9679
Temkin	A	0.09	41.86	45.82
	B	63.17	49.49	45.82
	R <sup>2</sup>	0.9207	0.9105	0.8590
D-R	q <sub>m</sub> /(mg/g)	58.83	63.17	66.34
	E/(kJ/mol)	41.67	50	90.91
	R <sup>2</sup>	0.815	0.8237	0.8174

根据 Giles<sup>[24]</sup>等对等温曲线分类可知，ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附为“L”型吸附，主要表现为 Cd<sup>2+</sup>低质量浓度时吸附量增加较快，并随初始质量浓度的增加吸附量逐渐趋于平衡(图 10)。由表 3 可知，Langmuir 模型和 Fredunlich 模型可较好地拟合 ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附，相关系数在 0.95 以上，说明 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup>是物理吸附和化学吸附协同作用的结果。其中，Langmuir 模型的 R<sup>2</sup> 最大，属于单分子层吸附，当吸附达到饱和时，吸附量不再增加<sup>[25]</sup>。Freundlich 模型假设吸附剂表面是不均匀的，拟合常数 1/n 反应吸附强度<sup>[26]</sup>，1/n 介于 0~1，说明 ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附易于进行。本实验表明，ZE 对 Cd<sup>2+</sup>的饱和和吸附量随温度的升高而

增加 (图 10), 这可能是由于温度升高使 Cd<sup>2+</sup> 溶液中混乱度增强, 使 ZE 表面活性位点接触 Cd<sup>2+</sup> 几率增大而容易吸附。在不同温度下,  $K_F > 0$ , 说明 ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附是自发进行,  $K_F$  越大, 吸附能力越强。从 D-R 方程中看出 ZE 在不同温度下  $E$  值均大于 16 kJ/mol, 表明 ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附有化学吸附参与<sup>[27]</sup>, 这与准二级动力学结论一致。与其他沸石材料 (表 4) 对比发现, 虽然合成沸石对 Cd<sup>2+</sup> 有一定吸附效果, 但由于合成条件不同, 会造成高能耗、资源浪费等现象<sup>[26]</sup>, 有的沸石对 Cd<sup>2+</sup> 有极高的处理要求<sup>[11]</sup>, 这就减少了沸石处理重金属废水的多方面应用, 本文合成沸石 (ZE) 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附能力较强, 吸附效果优于现有合成沸石, 可作为一种有效吸附剂去除 Cd<sup>2+</sup>。

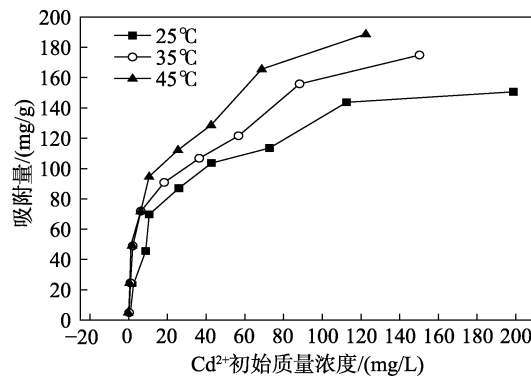


图 10 不同 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度下吸附温度对 ZE 吸附 Cd<sup>2+</sup> 性能的影响

Fig. 10 Effect of adsorption temperature on the adsorption capacity of zeolite for Cd<sup>2+</sup> at different Cd<sup>2+</sup> initial mass concentrations

表 4 不同沸石吸附 Cd<sup>2+</sup> 能力比较

Table 4 Comparison of the adsorption capacities of Cd<sup>2+</sup> on various zeolites

吸附剂	吸附量/(mg/g)	实验条件				文献
		pH	投加量/(g/L)	Cd <sup>2+</sup> 初始质量浓度/(mg/L)	时间/min	
FA 吸附剂	29.93	7.7	10	300	120	[10]
粉煤灰沸石	9.68	7	2	100	30	[11]
FA 沸石	86.96	6	0.5	20	90	[12]
壳聚糖交联沸石	9.10	5	10	100	420	[22]
斜发沸石	6.46	7	20	10	1440	[26]
NaA 沸石(ZE)	49.38	7	2	100	30	本文

### 2.8 吸附热力学测定

因 Langmuir 等温方程中吸附常数  $b$  与热力学反应平衡常数  $K$  十分相近, 本文采用  $b$  进行热力学方程拟合<sup>[28]</sup>, 以  $\ln K$  对  $1/T$  作图, 如图 11 所示, 可知  $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。相关热力学参数见表 5。

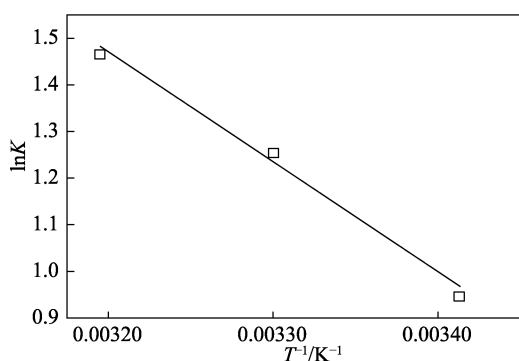


图 11 不同温度对平衡系数的影响

Fig. 11 Effect of temperature on the coefficients

表 5 ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附的热力学相关参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters of zeolite for Cd<sup>2+</sup>

温度/	$\Delta G$ /(kJ/mol)	$\Delta H$ /(kJ/mol)	$\Delta S$ [ J/(K·mol) ]
25	-2.30	19.83	75.65
35	-3.01		
45	-3.57		

由表 5 可知,  $\Delta G < 0$ , 说明 ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附是自发进行的。 $\Delta G$  在 -20~0 kJ/mol, 说明有物理吸附<sup>[29]</sup>。 $\Delta H$  为 19.83 kJ/mol, 说明 ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附为吸热反应, 吸附量随温度的升高而增大,  $\Delta S$  为 75.65 J/(K·mol), 说明随着反应的进行, 系统的无序度增大, 该结果与吸附等温线结论一致。

### 3 结论

(1) FTIR 与 XPS 图谱表明, FA 经 NaOH 改性后, Si—O—Si 和 Si—O—Al 断裂形成 Si—O 和 Al—O, 进一步聚合成 NaA 型沸石。从 XRD 图谱发现, FA 改性后出现明显的晶体构型, 比表面积分析表明, 改性后 ZE 比表面积增大, 约为 FA 的 15 倍。

(2) 通过单因素实验发现, pH 在 4~9 时, ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率在 90% 以上, Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随 ZE 投加量的增加而增加, 随着 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度的增加而降低。当 ZE 投加量 0.1 g、Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度 100 mg/L、吸附时间 30 min 时, Cd<sup>2+</sup> 去除率可达到 98.68%。

(3) 该吸附过程符合 Langmuir 等温方程, 为单分子层吸附, 在 35 下, 饱和吸附量为 90.09 mg/g。且  $1/n$  在 0~1, 为有益的吸附, ZE 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附符合



准二级动力学方程, 由表面膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等共同控制吸附反应速率。吸附过程是自发进行的吸热反应, 是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

#### 参考文献:

- [1] Santosfrancés F, Martínezgraña A, Rojo P A, *et al.* Geochemical background and baseline values determination and spatial distribution of heavy metal pollution in soils of the andes mountain range (Cajamarca-Huancavelica, Peru)[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2017, 14(8): 859-880.
- [2] Lu Quanfang (陆泉芳), Zheng Jidong (郑继东), Yu Jie (俞洁), *et al.* Preparation of chitosan/poly (acrylic acid) hydrogel and its adsorption properties for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(12): 1398-1404.
- [3] Du Wenqi (杜文琪), Cao Wei (曹玮), Zhou Hang (周航), *et al.* Optimization and the mechanism in treatment of heavy metals wastewater with magnetic biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2018, 38(2): 492-500.
- [4] Xiao Liping (肖利萍), Geng Xinhui (耿莘惠), Pei Ge (裴格). Immobilization and regeneration of heavy metal ions by composite saturated bentonite adsorbent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2016, 10(4): 1645-1650.
- [5] Li F, Wu W, Li R, *et al.* Adsorption of phosphate by acid-modified flyash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132/133: 343-352.
- [6] Deng X, Qi L, Zhang Y. Experimental study on adsorption of hexavalent chromium with microwave-assisted alkali modified flyash[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2018, 229(1): 18-22.
- [7] Neupane G, Donahoe R J. Attenuation of trace elements in coal flyash leachates by surfactant-modified zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, (229/230): 201-208.
- [8] Shigemoto N, Shirakami K, Hirano S, *et al.* Special articles on chemistry and technology for recycling inorganic and organic materials. preparation and characterization of zeolites from coal ash[J]. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1992, 113(5): 484-492.
- [9] Wang Guanghui (王光辉), Li Min (李敏), Guo Feng (郭峰), *et al.* Study on adsorption performance and mechanism of synthetic zeolite from flyash[J]. *China Resources Comprehensive Utilization (中国资源综合利用)*, 2017, 35(9): 35-39.
- [10] Zhao Liyuan (赵丽媛), Li Beigang (李北罡), Wang Wei (王维). Adsorption capability of flyash-based adsorbent for  $\text{Cd}^{2+}$  in simulated wastewater[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2012, 32(2): 113-118.
- [11] Yang Wenhuan (杨文焕), Chen Ahui (陈阿辉), Li Weiping (李卫平), *et al.* Synthesis of Fly-Ash zeolite by alkali fusion-microwave crystallization process and adsorption to  $\text{Cd}^{2+}$ [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2015, 35(5): 547-551.
- [12] Li Xianbo, Ye Junjian, Liu Zhihong, *et al.* Microwave digestion and alkali fusion assisted hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash for enhanced adsorption of  $\text{Cd}(\text{II})$  in aqueous solution[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(1): 9-20.
- [13] Sočo Eleonora, Kalembkiewicz Jan. Comparison of adsorption of  $\text{Cd}(\text{II})$  and  $\text{Pb}(\text{II})$  ions on pure and chemically modified flyashes[J]. *Chemical & Process Engineering*, 2016, 37(2): 215-234.
- [14] Jumaeri, Santosa S J, Sutarno, *et al.* Synthesis of zeolite a from coal flyash by alkali fusion and hydrothermal[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1043(4): 198-203.
- [15] Gong Yongfan, Fang Yonghao. Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon flyash using granule-hydrothermal synthesis method [J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 111: 175-181.
- [16] SaniNazifi Dalhatu. Hydration of flyash blended cement[J]. *Journal of Civil Engineering and Environmental Technology*, 2015, 2(8): 763-767.
- [17] Zeng Liding (曾力丁), Zhang Hui (张慧), Mo Ming (莫铭恩), *et al.* Adsorption behaviors of modified chestnut shell CACS on  $\text{Cr}(\text{III})$ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2016, 10(2): 697-703.
- [18] Liu Zhixiong (刘志雄), Sun Lin (孙琳), Hu Jie (胡洁), *et al.* Preparation and characterization of  $\text{CuFeO}_2$  and its adsorption properties for methylene blue[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2017, 34(4): 444-450.
- [19] Yang Wenyi (杨雯懿), Xie Hualin (谢华林). Adsorption treatment of heavy metal ions in electroplating wastewater by chitosan intercalation Kaol[J]. *Materials Protection (材料保护)*, 2016, 49(11): 75-78.
- [20] Zhang Yan (张琰), Zhang Wanjun (张万俊), Dong Mengguo (董梦果), *et al.* Preparation and adsorption properties for  $\text{Cu}^{2+}$  of magnetic graphene foam[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(1): 10-16.
- [21] Vidal C B, Raulino G S C, Luz A D D, *et al.* Experimental and theoretical approach to multicomponent adsorption of selected aromatics on hydrophobically modified zeolite[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 59(2): 282-288.
- [22] Zhen Haobo (甄豪波), Hu Yongyou (胡勇有), Cheng Jianhua (程建华). Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  by chitosan cross-linked zeolite beads[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1369-1376.
- [23] Wang Togtong (王彤彤), Ma Jiangbo (马江波), Qu Dong (曲东), *et al.* Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2017, 38(5): 2161-2171.
- [24] Giles C H, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. i. theoretical[J]. *International Journal of Nanoscience*, 1974, 10(3): 391-396.
- [25] Sircar S. Comments on practical use of Langmuir gas adsorption isotherm model[J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2016, 23(1): 1-10.
- [26] Hao Shuoshuo (郝硕硕), Zhu Jialiang (朱家亮), Huang Hui (黄慧), *et al.*  $\text{Cd}(\text{II})$  adsorption equilibrium and kinetics by modified zeolites[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(8): 2693-2697.
- [27] Cheng Aihua (程爱华), Qian Dapeng (钱大鹏), Yao Mengyao (药萌瑶). Preparation of  $\text{Ca}^{2+}$  imprinted cross-linked modified chitosan and its adsorption properties for  $\text{Cd}^{2+}$ [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(3): 482-488.
- [28] Deng Lin, Shi Zhou, Luo Lu, *et al.* Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(10): 3918-3926.
- [29] Ding Wei (丁伟), Batuqimuge (巴图其木格), Zhang Lingling (张玲玲), *et al.* Kinetic and thermodynamic study of phosphate adsorption by spontaneous combustion coal gangue[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2017, 11(7): 4059-4066.