

聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土/腐植酸钠 三维网络凝胶吸附剂对 Cd^{2+} 吸附性能研究

郑易安¹ 王金磊^{1,2} 王爱勤^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 制备了一种聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土/腐植酸钠三维网络凝胶吸附剂, 重点考察了吸附剂对 Cd^{2+} 吸附的 pH 依赖性、吸附动力学和吸附等温线。结果表明, Cd^{2+} 溶液 pH 值对吸附容量有较大影响。在 pH = 8、吸附时间 30 min、 Cd^{2+} 溶液初始浓度 0.02 mol/L 和吸附剂用量 0.10 g 的条件下, 吸附剂对 Cd^{2+} 的饱和吸附量可达 294.7 mg/g。与膨润土相比, 三维网络凝胶吸附剂具有更高的吸附容量和更快的吸附速率。

关键词 凝胶 吸附剂 膨润土 镉 吸附

中图分类号 TQ424.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)09-1719-06

Adsorption performance of Cd(II) from aqueous solution onto poly (acrylic acid-co-acrylamide)/montmorillonite/sodium humate with three-dimensional cross-linked networks

Zheng Yian¹ Wang Jinlei^{1,2} Wang Aiqin¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In current work, a novel poly (acrylic acid-co-acrylamide)/montmorillonite/sodium humate with three-dimensional cross-linked networks was prepared and its efficacy for removing Cd(II) from aqueous solution was evaluated. The effects of the initial pH value of Cd(II) solution on the adsorption capacity, as well as adsorption kinetics and isotherms were investigated. The results indicate that the adsorption capacity of as-prepared adsorbent for Cd(II) is pH-dependent. The saturated adsorption capacity of as-prepared adsorbent for Cd(II) is found to be 294.7 mg/g under the following conditions: pH = 8, contact time 30 min, initial Cd(II) concentration 0.02 mol/L and amount of adsorbent 0.10 g. Compared to Ca-montmorillonite, gel adsorbent presents higher adsorption capacity and faster adsorption rate.

Key words gels; adsorbent; montmorillonite; cadmium; adsorption

镉的用途相当广泛, 涉及电镀、有色金属冶炼、纺织印染和电器制造等领域, 但镉离子是一种有毒的重金属, 不仅会导致水环境的恶化, 而且成为土壤污染的主要元素之一^[1,2], 而镉离子在生物体内的富集则最终危及人类的健康。

水凝胶是一种功能高分子材料, 因在三维网络结构中含有大量的功能性基团(如 $-\text{COO}^-$), 近年来在染料和重金属的吸附方面备受瞩目^[3,4]。粘土类物质由于自身独特的性能, 如较大的比表面积和较强的阳离子交换能力, 已作为价廉的吸附剂在重金属废水处理领域得以应用^[5-7], 但吸附量较小, 吸附时间较长。腐植酸(盐)含有多种功能性基团, 对重金属离子也具有一定的吸附性能^[8]。在凝胶中

同时引入粘土类物质和腐植酸(盐), 不仅可降低凝胶的制备成本, 而且能够增加其功能性, 进而改善吸附性能。为此, 本实验以丙烯酸和丙烯酰胺为单体, 引入钙基膨润土和腐植酸钠, 制备了一种聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土/腐植酸钠 P(AA-co-AM)/MMT/SH 三维网络凝胶吸附剂, 系统研究了对重金属离子 Cd^{2+} 的吸附行为, 以期开发新型吸附材料

基金项目: 江苏省科技厅太湖专项(BS2007118); 甘肃省科技支撑资助项目(0804GKCA03A)

收稿日期: 2008-11-10; **修订日期:** 2009-01-09

作者简介: 郑易安(1980-), 女, 硕士, 主要从事环境友好材料的研究工作。E-mail: zhengyian@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: aqwang@lzb.ac.cn

并在污染水体和重金属污染土壤修复方面的应用奠定实验基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D-8401WZ型电动搅拌器(天津市华兴科学仪器厂),81-2型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器厂),TDL-5-A型离心机(上海安亭科学仪器厂),Mettler Toledo 320型pH计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司),THZ-98A恒温振荡箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

丙烯酸(AA),上海山浦化工有限公司,化学纯,减压蒸馏后使用。丙烯酰胺(AM),上海国药集团化学试剂有限公司,化学纯。过硫酸铵(APS),天津市化学试剂一厂,分析纯。N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),上海远帆助剂厂,化学纯。钙基膨润土(Ca-MMT),山东龙凤膨润土有限公司,过200目。腐植酸钠(SH),新疆双龙腐植酸有限责任公司,过200目。实验室所用其余化学试剂均为分析纯。

1.2 复合吸附剂 P(AA-co-AM)/MMT/SH 的制备

复合吸附剂 P(AA-co-AM)/MMT/SH 的制备参照我们已报道的方法^[9]。在装有电动搅拌器、冷凝管、温度计及氮气导管的 250 mL 4 口瓶中,同时加入 4.32 g AA、3.55 g AM 和 15.9 mg MBA,在室温下搅拌溶解后,再将 3.18 g Ca-MMT 和 4.77 g SH 分散其中。通 N₂ 30 min 后缓慢升温至油浴 40~50℃时滴加引发剂 APS (95.6 mg, 2 mL 水溶解),反应 10 min 后再升温至 80℃保持 3 h。反应结束后,将产物置于 70℃烘箱中至恒重,粉碎,过 200 目网筛备用。

1.3 吸附实验

准确称取 0.10 g 吸附剂样品置于 50 mL 锥形瓶中,加入已知浓度的 Cd²⁺ 溶液 25 mL,盖紧后放入恒温振荡箱中(30℃,120 r/min),按不同的 pH、振荡时间以及 Cd²⁺ 初始浓度等条件进行吸附,离心之后,取上清液测 pH 并用 EDTA 络合滴定法测定残留液中 Cd²⁺ 的含量,按式(1)计算所用吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附量。悬浮液 pH 值用稀 HCl 或 NaOH 进行调节。

$$q_e = 112.41 \times (C_0 - C_e) V / m \quad (1)$$

其中, q_e 为吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附量 (mg/g), 112.41 为镉的分子量, C_0 为 Cd²⁺ 的初始浓度 (mol/L), C_e 为吸附 Cd²⁺ 后的平衡浓度 (mol/L), V 为 Cd²⁺ 溶液

体积 (mL), m 为吸附剂质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 吸附量对 pH 的依赖性考察

在吸附时间 2 h、吸附剂用量 0.10 g 和 Cd²⁺ 初始浓度 0.02 mol/L 的条件下, Ca-MMT 和复合吸附剂 P(AA-co-AM)/MMT/SH 对 Cd²⁺ 的吸附量随悬浮液 pH 的变化如图 1 所示。由图 1 可知, 2 种吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附过程均呈 3 个阶段。对 Ca-MMT 来说, pH ≤ 5 之前几乎没有吸附; 在 pH = 5~8 之间, 吸附量缓慢增加; 当 pH ≥ 8 时, 吸附量显著增加, 出现明显的转折点。对复合吸附剂 P(AA-co-AM)/MMT/SH 来说, 在 pH ≤ 4 时, 吸附量很低; 在 pH = 5~8 之间时吸附量缓慢增加; pH = 5 和 pH = 8 时分别出现吸附量突增点。

在较低的 pH 条件下 (pH ≤ 4), 溶液中过多的 H⁺ 与 Cd²⁺ 之间存在竞争吸附, 降低了 Cd²⁺ 在 Ca-MMT 颗粒表面的吸附几率; 与此同时, 复合吸附剂中的功能基团如 -COOH 在此时不仅不易解离形成负的羧酸根离子, 而且会因强烈的氢键作用使得其溶胀度较低, 不利于对 Cd²⁺ 的吸附。在 pH 位于 5~8 之间时, 随着 pH 的升高, Ca-MMT 对 Cd²⁺ 吸附量的增加是因为 Ca-MMT 表面负电荷的增加增强了对阳离子镉的吸附, 而此时复合吸附剂中羧基等功能基团的解离程度加大, 负离子间的相互排斥使得复合吸附剂在溶液中高度溶胀, 形成的大量羧酸根离子可通过静电吸引等作用对 Cd²⁺ 进行吸附。在 pH > 8 之后, 表观吸附量的大量增加与 Cd²⁺ 形成 Cd(OH)₂ 沉淀有关^[10], 沉淀的形成使得吸附曲线上出现明显的拐点。

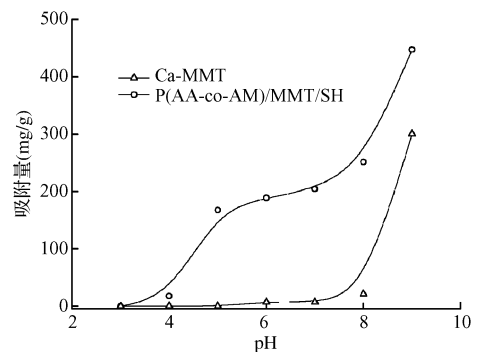


图1 pH对吸附量的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption capacity

悬浮液初始 pH 的变化会改变重金属离子在溶

液中的存在形式和数量以及吸附剂的表面电荷数和离子化程度,是影响吸附剂吸附效果的重要因素。而吸附之后的最终 pH 是吸附剂与吸附质相互作用的结果,可反映吸附剂与吸附质之间的相互作用机理,因此吸附之后的 pH 是液体体系性质的重要指示。图 2 反映了吸附前后 Cd²⁺ 溶液 pH 的变化。在初始 pH 位于 4~8 之间时,2 种吸附剂吸附 Cd²⁺ 之后溶液最终 pH 基本相同,而在 pH = 4 和 pH = 8 时,复合吸附剂吸附 Cd²⁺ 之后溶液的 pH 分别高于/低于 Ca-MMT 吸附之后的 pH。这是因为在复合吸附剂中有大量的 pH 敏感性基团(-COOH 和 -COO⁻),这些基团随着 pH 的变化相互转换,进而对外界 pH 变化有一定的缓冲作用。研究发现,这类凝胶吸附剂在 pH 位于 5~10 之间时的吸水倍率出现一个平台^[11],图 1 中 pH 位于 5~8 之间的缓慢上升吸附行为可能与此相关。在 pH = 4 时,复合水凝胶也具有一定的溶胀度^[11],由于网络溶胀产生的凝胶-水界面的浓度梯度使得复合吸附剂在较低的 pH 值(pH = 4)对 Cd²⁺ 也有一定的吸附性能。当初始悬浮液 pH = 8 时,2 种吸附剂的加入使吸附后悬浮液的 pH 位于 7.6 左右,这是因为吸附剂与 Cd²⁺ 作用后会释放出少量的 H⁺^[12]。

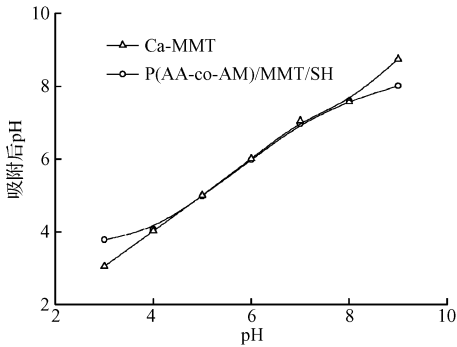


图 2 吸附后体系 pH 与初始 Cd²⁺ 溶液 pH 的关系
Fig. 2 Relationship between pH after adsorption and initial pH of Cd²⁺ solution

2.2 吸附动力学考察

在 pH = 8、吸附剂用量 0.10 g 和 Cd²⁺ 初始浓度 0.02 mol/L 的条件下, Ca-MMT 和 P(AA-co-AM)/MMT/SH 2 种吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附量随吸附时间的变化示于图 3。Ca-MMT 对 Cd²⁺ 的吸附量在 1 h 之内快速增加,然后随着吸附时间的延长缓缓增加直至 4 h 才趋于吸附平衡;而复合吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附速度很快,30 min 内吸附体系即达平衡。这是

因为复合吸附剂具备良好的三维网络结构^[9],并含有大量的亲水性官能基团,因此,能够在吸附质溶液中快速溶胀,随之产生的凝胶-水界面的浓度梯度促使外界溶液中的 Cd²⁺ 快速扩散迁移,使吸附体系很快达到吸附平衡。

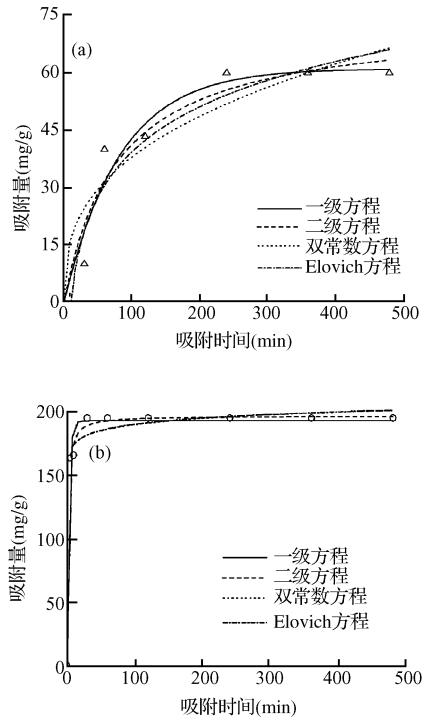


图 3 Ca-MMT (a) 和 P(AA-co-AM)/MMT/SH (b) 对 Cd²⁺ 的吸附动力学曲线
Fig. 3 Adsorption kinetics of Ca-MMT (a) and P(AA-co-AM)/MMT/SH (b) for Cd²⁺

通常,描述金属离子吸附过程的动力学方程有^[13]:

$$\text{一级方程: } q = a(1 - \exp(-bt)) \quad (2)$$

$$\text{二级方程: } q = abt/(1 + bt) \quad (3)$$

$$\text{双常数方程: } q = at^b \quad (4)$$

$$\text{Elovich 方程: } q = a + b \ln t \quad (5)$$

式中, q 是 Cd²⁺ 在吸附剂上的吸附量 (mg/g), t 是吸附时间 (min), 其余参数为各自的动力学常数。分别用上述方程对 2 种吸附剂吸附 Cd²⁺ 的数据进行拟合,结果列于表 1。由表可见,一级动力学模型可以很好描述 Ca-MMT 对 Cd²⁺ 的吸附过程;二级动力学模型可以很好描述复合吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附实验数据。动力学方程拟合结果表明: Cd²⁺ 在 2 种吸附剂上的吸附行为与吸附剂周围吸附质的浓度、吸附剂表面的活性位点数等相关。

表1 不同动力学方程的拟合结果

Table 1 Estimated kinetic parameters for Cd^{2+} adsorption

吸附剂	一级方程			二级方程		
	a	b	R^2	a	b	R^2
Ca-MMT	61.00	0.01205	0.9559	73.60	0.01267	0.9446
P(AA-co-AM)/MMT/SH	193.49	0.3300	0.9850	197.31	0.8424	0.9950
吸附剂	双常数方程			Elovich 方程		
	a	b	R^2	a	b	R^2
Ca-MMT	7.278	0.3580	0.8918	-39.04	17.00	0.9360
P(AA-co-AM)/MMT/SH	160.67	0.03692	0.9864	158.29	7.06	0.9872

2.3 吸附等温线考察

图4为Ca-MMT和P(AA-co-AM)/MMT/SH对 Cd^{2+} 的吸附等温线(pH=8,吸附时间为30 min(凝胶吸附剂)/4 h(Ca-MMT),吸附剂用量0.10 g)。由图4可知,在相同的平衡浓度下,复合吸附剂对 Cd^{2+} 有更高的吸附容量。这是因为复合吸附剂是一种功能水凝胶,其不仅有良好的三维网络结构,更

拥有大量来源于丙烯酸、丙烯酰胺和腐植酸钠的功能性阴离子基团,通过静电吸引、络合等作用对 Cd^{2+} 进行吸附^[14]。因此,复合吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附容量主要由网络内部的功能基团决定。

选取合适的等温线模型对以上吸附数据进行相关性考察。常用的吸附等温式有^[15]:

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = q_m bC / (1 + bC) \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = KC^{1/n} \quad (7)$$

$$\text{Tempkin 方程: } q_e = a + b \ln C \quad (8)$$

$$\text{Redlich-Peterson 方程: } q_e = KC / (1 + aC^b) \quad (9)$$

式中, q_e 是 Cd^{2+} 在吸附剂上的平衡吸附量(mg/g); C 是 Cd^{2+} 的平衡浓度(mg/L);其余参数为各模型的吸附等温线常数,这些常数可通过对实验数据进行非线性拟合得到,结果列于表2。拟合数据显示,拟合方程的优先顺序为Redlich-Peterson > Langmuir > Tempkin > Freundlich。

Langmuir和Freundlich等温线模型是最常用的吸附等温线模型,但存在一定的局限性。因此,在进行吸附等温线拟合时,也考虑了Redlich-Peterson模型,其是整合了Langmuir和Freundlich方程的一个三参数模型,但在 $0 < b < 1$ 的情况下可用^[16],而表1中的 $b > 1$ 。因此,虽然Redlich-Peterson模型对实验数据的拟合结果最好,但超出其使用范围。综上所述,Langmuir吸附等温模型是最合适的模型。

2.4 与其他吸附剂的比较

对吸附技术来讲,选择合适的吸附剂至关重要,其中最重要的指标包括吸附剂的吸附容量和对吸附质的吸附速率。活性炭是最常用的废水处理材料,

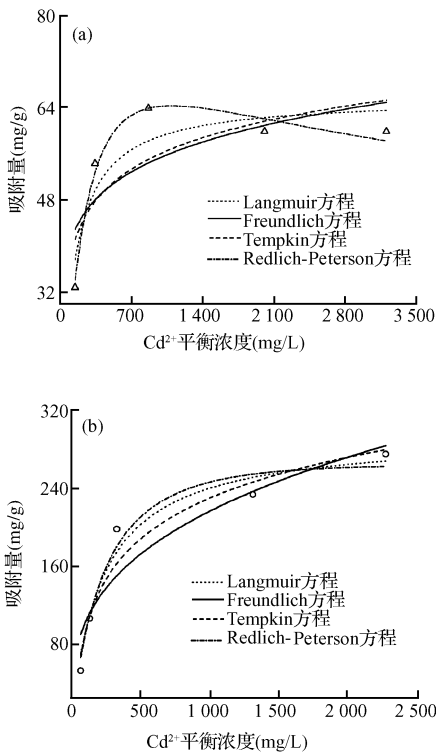


图4 Ca-MMT (a) 和 P(AA-co-AM)/MMT/SH (b) 对 Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of Ca-MMT

(a) and P(AA-co-AM)/MMT/SH (b) for Cd^{2+}

表 2 不同等温线方程的拟合结果
Table 2 Estimated isotherm parameters for Cd²⁺ adsorption

吸附剂	Langmuir 方程			Freundlich 方程			
	q_m	b	R^2	K	n	R^2	
Ca-MMT	65.67	8.98E-03	0.8437	21.75	7.39	0.5811	
P(AA-co-AM)/MMT/SH	294.7	4.39E-03	0.9644	22.03	3.02	0.8876	
吸附剂	Tempkin 方程			Redlich-Peterson 方程			
	a	b	R^2	a	b	K	R^2
Ca-MMT	1.23	7.89	0.6355	7.90E-04	1.23	0.3128	0.9814
P(AA-co-AM)/MMT/SH	4.38E-2	60.83	0.9502	1.91E-03	1.09	1.1264	0.9674

但其对金属 Cd²⁺ 的吸附容量较低,如椰壳活性炭对 Cd²⁺ 的平衡吸附量为 11 mg/g (30 °C, C₀ = 500 mg/L)^[17], ZnCl₂ 活化的活性炭对 Cd²⁺ 的饱和吸附量为 1.851 mg/g (20 °C, pH = 6.15, C₀ = 15 ~ 45 mg/L), 且随温度升高吸附量下降^[18], 而且活性炭的制备成本较高,再生也很困难。

粘土资源储量丰富,价格低廉,对金属离子也具有有良好的亲和性。因此,利用天然的或是改性的粘土物质对重金属 Cd²⁺ 进行吸附报道很多,但吸附容量也相当有限。如钠基膨润土、海泡石和凹凸棒石对 Cd²⁺ 的饱和吸附量分别为 8.45、5.69 和 10.57 mg/g (pH = 6, C₀ = 50 ~ 600 mg/L)^[19], 高岭土对 Cd²⁺ 的饱和吸附量为 15.60 mg/g (pH = 6, C₀ = 60 ~ 1 000 mg/L, 1.0 g/20 mL)^[20]。

最近几年,水凝胶以其优良的吸附性能在重金属废水处理领域开始受到研究者的关注。Kaşgöz 等^[21]以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠为单体,引入适量的蒙脱土,制备了一种凝胶-粘土纳米复合物。结果发现,引入质量浓度 10% 蒙脱土所得凝胶-粘土复合物对 Cd²⁺ 的吸附容量高于单纯的有机凝胶,可达 143.88 mg/g (25 °C, C₀ = 0.004 mol/L, 160 r/min, 24 h)。Çavuş 等^[22]以羟乙基纤维素、丙烯酸钠为单体,制备了一种水凝胶,发现该水凝胶对 Cd²⁺ 的吸附容量可达 0.43 mmol/g (C₀ = 4.72 mmol/L)。

对于吸附剂,其吸附条件不同吸附量会有差异,但通过比较不同吸附剂材料对 Cd²⁺ 的吸附量数值,可作为考察新型吸附剂是否优良的判据之一。比较结果表明,凝胶吸附剂作为新发展起来的吸附剂材料,其对 Cd²⁺ 的吸附性能比已报道的其他吸附剂高 1 ~ 2 个数量级,说明对重金属离子具备优良的吸附

能力。此外,由于自身的特性能够在吸附质溶液中快速溶胀,促使吸附体系很快达到平衡^[14]。本实验研制的凝胶吸附剂是由丙烯酸、丙烯酰胺与钙基膨润土、腐植酸钠进行接枝共聚得到的三维网络吸附剂。由于对水强烈的亲和性,这种吸附剂在含 Cd²⁺ 的水溶液中能够快速溶胀,由于网络溶胀产生的网络内外 Cd²⁺ 的浓度差,使得吸附质从水溶液中迅速向凝胶内扩散,加快吸附的速度,而吸附剂网络中来源于丙烯酸和腐植酸钠等的大量功能性阴离子基团的存在,使其对 Cd²⁺ 表现出高的吸附容量。此外,该复合吸附剂自身具备一定的溶胀性能,而由于腐植酸盐的引入又赋予其良好的多功能性,若将此类复合吸附剂施于重金属污染土壤中,可对重金属有很好的“固定”作用,将在重金属污染土壤修复方面有很好的应用前景,有关工作正在进行之中,将另文报道。

3 结 论

(1) P(AA-co-AM)/MMT/SH 凝胶吸附剂对重金属离子 Cd²⁺ 的吸附显著依赖于初始悬浮液的 pH,在 pH = 5 和 pH = 8 处出现明显的吸附拐点。

(2) P(AA-co-AM)/MMT/SH 凝胶吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附速度很快,30 min 内即达吸附平衡,吸附体系的快速平衡缘于其构建的良好网络结构。二级方程可以很好描述其吸附动力学;而 Ca-MMT 对 Cd²⁺ 的吸附速度很慢,需 4 h 才达吸附平衡,一级动力学模型可描述其吸附实验数据。

(3) P(AA-co-AM)/MMT/SH 凝胶吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附容量很高,饱和吸附量可达 294.7 mg/g,远高于 Ca-MMT(饱和吸附量为 65.67 mg/g),与此类吸附剂中含有大量功能性阴离子基团有关。

(4) 与已经报道的传统吸附剂如活性炭相比,

研制的三维网络凝胶吸附剂对 Cd^{2+} 有很高的吸附容量和很快的吸附速率,有望成为新型吸附材料。

参考文献

- [1] 胡宁静, 李泽琴, 黄朋, 等. 我国部分市郊农田的重金属污染与防治途径. 矿物岩石地球化学通报, **2003**, 22(3): 251 ~ 253
- [2] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析. 土壤学报, **2003**, 40(6): 921 ~ 928
- [3] Guilherme M. R., Reis A. V., Paulino A. T., *et al.* Superabsorbent hydrogel based on modified polysaccharide for removal of Pb^{2+} and Cu^{2+} from water with excellent performance. J. Appl. Polym. Sci., **2007**, 105(5): 2903 ~ 2909
- [4] Kundakci S., Üzümlü Ö. B., Karadağ E. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. React. Funct. Polym., **2008**, 68(2): 458 ~ 473
- [5] Chen H., Wang A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. J. Colloid Interf. Sci., **2007**, 307(2): 309 ~ 316
- [6] 彭荣华, 李晓湘. 酸改性膨润土吸附去除镍镉离子的研究. 材料保护, **2006**, 39(1): 65 ~ 67
- [7] de-Fonseca M. G., de-Oliveira M. M., Arakaki L. N. H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. J. Hazard. Mater. B, **2006**, 137(1): 288 ~ 292
- [8] 范福海, 郝艳玲. 天祝褐煤对重金属离子的吸附特征. 材料保护, **2007**, 40(12): 72 ~ 74
- [9] Zheng Y., Wang A. Preparation, characterization and swelling behaviours of a novel multifunctional superabsorbent composite based on Ca-Montmorillonite and sodium humate. e-Polymers, **2007**, no. 127
- [10] Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—A biosorbent. J. Colloid Interf. Sci., **2006**, 297(2): 489 ~ 504
- [11] Zheng Y., Gao T., Wang A. Preparation, swelling, and slow-release characteristics of superabsorbent composite containing sodium humate. Ind. Eng. Chem. Res., **2008**, 47(6): 1766 ~ 1773
- [12] 陈浩. 凹凸棒黏土改性及其吸附性能研究. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, **2007**
- [13] Ye H., Chen F., Sheng Y., *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. Sep. Purif. Technol., **2006**, 50(3): 283 ~ 290
- [14] 郑易安, 杨效和, 王爱勤. 高吸水性树脂 Super-I 对 Pb^{2+} 的吸附性能研究. 精细化工, **2008**, 25(11): 1045 ~ 1048
- [15] 倪晓宇, 吴涓. 铅离子的生物吸附动力学及吸附热力学研究. 生物技术, **2008**, 18(2): 29 ~ 32
- [16] Kumar K. V., Porkodi K. Comments on “adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis”. J. Hazard. Mater., **2007**, 143(1 ~ 2): 598 ~ 599
- [17] Srivastava V. C., Mall I. D., Mishra I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon—Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. Chem. Eng. Process., **2008**, 47(8): 1269 ~ 1280
- [18] Kula I., Uğurlu M., Karaoğlu H., *et al.* Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation. Bioresource Technol., **2008**, 99(3): 492 ~ 501
- [19] 胡振琪, 杨秀红, 高爱林. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究. 金属矿山, **2004**, (336): 53 ~ 55
- [20] Adebawale K. O., Unuabonah I. E., Olu-Owolabi B. I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. J. Hazard. Mater. B, **2006**, 134(1 ~ 3): 130 ~ 139
- [21] Kaşgöz H., Durmuş A., Kaşgöz A. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. Polym. Adv. Technol., **2008**, 19(3): 213 ~ 220
- [22] Çavuş S., Gürdağ G., Yaşar M., *et al.* The competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt; The effect of copper content on the adsorption capacity. Polym. Bull., **2006**, 57(4): 445 ~ 456