

凹凸棒石功能化及其吸附应用研究进展

董文凯^{1,2}, 王文波^{1,3*}, 王爱勤^{1,3*}

(1. 甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所环境材料与生态化学研究发展中心, 兰州 730000)

摘要:水污染问题已在全球范围内引起极大关注。然而, 水体中污染物种类繁多、稳定性强且难降解, 用传统处理方法如物理絮凝、自然沉降和过滤等, 已难以高效、完全去除水中污染物。近年来, 吸附法由于具有高效、低成本、易于操作、吸附剂易得等优势备受青睐。凹凸棒石是一种具有层链状结构和纳米棒状晶体形态的天然含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 具有较大的比表面积、丰富的纳米孔道和活性表面基团, 因而表现出优异的吸附特性, 同时兼有低成本、安全和环保等优势, 作为天然吸附材料在环境修复领域展现出巨大应用前景。本文综述了凹凸棒石功能化改性及其在污染物吸附研究方面的最新研究进展。

关键词:凹凸棒石; 吸附; 改性; 污染物; 机理

引言

凹凸棒石(Attapulgite)是一种具有纳米棒状晶体形貌(长约 $0.5\sim 5\mu\text{m}$, 直径约 $20\sim 70\text{nm}$)和规整纳米孔道($0.37\text{nm}\times 0.64\text{nm}$)的层链状含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 具有较大的比表面积、表面电荷和阳离子交换能力, 广泛用于制备吸附剂、胶黏剂、干燥剂、催化剂、食品添加剂和功能复合材料, 作为基础材料在化工、催化、环保和新材料等领域发挥着不可替代的重要作用^[1]。

凹凸棒石晶体的理论结构式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。然而, 凹凸棒石在形成过程中, 晶体结构中的 $\text{Mg}(\text{II})$ 离子常被 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 等金属离子所取代, 类质同晶取代的结果使凹凸棒石具有负电荷和阳离子吸附能力, 因而对重金属离子表现出了优异的吸附性能^[2]。多年来, 研究人员围绕凹凸棒石吸附特性的应用, 在棒晶表面功能化、纳米复合和结构调控等方面开展了系统的研究工作, 取得了重要进展。由于具有独特的棒晶结构和孔道, 天然产出的凹凸棒石对重金属、染料、抗生素等污染物具有较好的吸附性能; 凹凸棒石表面亲水, 因而对疏水性有机物、非极性分子等污染物的吸附能力有限, 制约了其作为吸附剂的广泛应用。因此, 采用不同方法或处理方式对凹凸棒石进行不同程度的功能化改性, 是提升其吸附性能和拓展其应用范围的重要途径。

目前, 常用的凹凸棒石改性方法主要有物理法和化学法两种(见图1)。物理改性方法如研磨、球磨、超声、高速搅拌和辐照处理等^[3,4], 主要通过机械力作用使凹凸棒石棒晶束解离, 提高棒晶的分散性和比表面积, 同时使更多的表面活性基团释放出来; 或者使棒晶折断, 在表面形成新的硅羟基; 或者通过高能射线改变棒晶聚集态或活化惰性的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团等, 这些作用有助于提高凹凸棒石的吸附性能。化学改性方法主要包括水热处理^[5]、酸或碱处理^[6,7]、热处理^[8]、有机改性处理^[9~12](如有机溶剂处理、有机酸处理、表面接枝功能基团等)以及纳米复合改性^[13,14](如负载贵金属纳米颗粒、磁性金属氧化物 Fe_3O_4 、高聚物等)。其中, 水热处理可以将凹凸棒石骨架结构中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 键打断, 形成活性更高的一 $\text{Si}-\text{O}^-$ 活性吸附位点; 酸处理可以除去方解石、白云石等碳酸盐类伴生矿物, 疏通凹凸棒石孔道, 提高比表面积和表面基团数量^[6]; 碱处理可以将表面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团活化为 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基团, 增加表面负电

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.016

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-06-23;

基金项目: 国家自然科学基金(21706267; 41601303), 甘肃省科技厅重点研发计划-国际合作项目(17YF1WA167);

作者简介: 董文凯(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事黏土矿物改性及应用研究;

* 通讯联系人: 王爱勤, 研究员, E-mail: aqwang@licp.cas.cn; 王文波, 研究员, E-mail: boywenbo@126.com.

位,提高凹凸棒石对重金属离子等阳离子物质的吸附能力^[7];热处理可以除去孔道中的沸石水、配位水,从而增加凹凸棒石的比表面积和孔径^[8];有机改性可以改变凹凸棒石表面的亲/疏水特性,增加棒晶表面的吸附位点,提高吸附能力^[9];凹凸棒石棒晶表面负载一些活性物质,可以与凹凸棒石固有表面活性基团产生协同作用,进而提高对某些特定污染物的吸附能力^[12];在棒晶表面负载磁性组分,有利于吸附剂使用后与溶液分离和再生利用^[13]。相比之下,化学改性方法较物理方法改性效率更高,但物理方法更环境友好,所以近年来物理-化学相结合的方法成为研究热点。不管采用何种方法改性,其原理都是如何增加凹凸棒石比表面积、改善表面电荷或亲疏水性、增加表面活性基团或提高离子交换能力。本文综述了近年来凹凸棒石改性及其吸附应用研究进展,对不同方式改性凹凸棒石的吸附性能和机理进行了比较,为应用导向设计新型凹凸棒石吸附剂提供有效支撑。

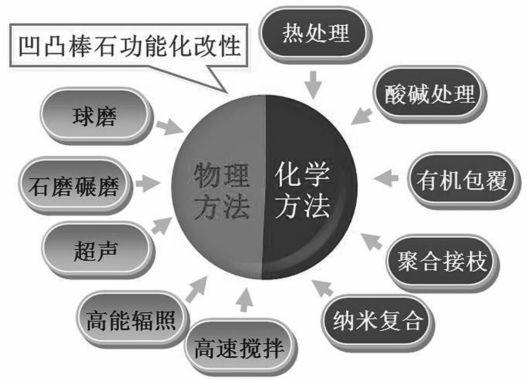


图 1 常用的凹凸棒石功能化改性方法

Figure 1 The commonly used functional modification method of attapulgite

1 凹凸棒石对不同物质的吸附研究

目前,凹凸棒石作为吸附剂主要用于去除废水中的重金属离子、有机染料分子、抗生素、酚类、苯类以及氨氮、氟、磷等污染物,近年也有用于吸附或富集核工业放射性物质的探索性研究。随着改性研究取得长足进展,凹凸棒石用于污染物吸附去除的种类也在不断拓展。

1.1 重金属离子的吸附

凹凸棒石具有较大的比表面积、表面负电荷和阳离子交换能力,因此对重金属离子具有优异的吸附能力。2006 年,Potgieter 等^[2]研究了产自南非 Dwaalboom 地区凹凸棒石原矿的吸附性能,发现该凹凸棒石对 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 离子表现出优异的吸附能力,吸附容量分别达到了 62.1、58.5、33.4 和 30.7mg/g。随后,研究人员分别评价了产自不同国家或地区的凹凸棒石原矿对重金属离子的吸附性能。Yahya 等^[15]研究了一种富含白云石的天然凹凸棒石矿物对重金属离子的吸附性能,发现该矿物对 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Co^{2+} 离子的吸附容量分别达到了 2.860、0.320 和 0.076mmol/g,矿物中所含的碳酸盐矿物对金属离子的吸附有辅助作用;Chen 等^[16]研究了天然凹凸棒石吸附 Pb^{2+} 的动力学和吸附等温模型。动力学研究发现, Pb^{2+} 在凹凸棒石上的吸附包含快、慢两个过程,吸附机理则遵循准二级动力学模型。吸附等温线拟合发现,Langmuir 模型较 Freundlich 模型更加适合该吸附过程。随着研究的深入,人们发现凹凸棒石原矿对金属离子的吸附作用较为单一,而且原矿本身的比表面积、阳离子交换容量和负电荷有限,原矿还存在凹凸棒石棒晶聚集、伴生矿组成复杂等问题,导致凹凸棒石原矿的吸附性能无法满足很多领域对高效吸附剂的需求。因此,通过改性提高凹凸棒石对重金属离子的吸附性能成为该领域的研究热点之一。

酸、碱和热活化处理是最早、也是最普遍使用的凹凸棒石改性方法。1998 年,Myriam 等^[17]将凹凸棒石

原矿与盐酸溶液加热回流处理,发现酸处理破坏了凹凸棒石晶体结构的八面体层,而且随着酸浓度的增加,凹凸棒石八面体阳离子(Al、Mg、Fe)的含量逐渐减少, SiO_2 含量显著增加,最终凹凸棒石的棒晶结构被完全破坏。Chen等^[6]将凹凸棒石进行了盐酸活化处理,研究了活化后凹凸棒石对 Cu^{2+} 离子的吸附性能,发现随着盐酸溶液浓度的增加,酸活化的凹凸棒石对 Cu^{2+} 离子的吸附容量也逐渐增加,最大吸附容量可以达到32.24mg/g,主要原因是酸处理可以除去原矿中的方解石等碳酸盐类伴生矿,一方面使棒晶聚集体解离成分散性更好的小晶束或棒晶,另一方面可以疏通凹凸棒石孔道。凹凸棒石经过2mol/L盐酸溶液处理后,比表面积从59.7 m^2/g 增加到437 m^2/g ,对Cd(II)的吸附量也从90mg/g增加到118mg/g^[18]。

热处理一方面可除去凹凸棒石的沸石水和结晶水,改善孔道结构;另一方面可活化Si—O—M键,在棒晶表面产生更多的活性吸附位点。Wang等^[19]研究了热处理对凹凸棒石吸附 Cd^{2+} 离子性能的影响,发现随着热处理温度的升高,凹凸棒石对 Cd^{2+} 离子的吸附容量也随之增加,在温度为300℃时,达到了最大吸附容量46.49mg/g。Ruhaida等^[20]用焙烧方法处理了澳大利亚产凹凸棒石,检测了活化后凹凸棒石的结构和理化性质变化,研究了热处理凹凸棒石对重金属离子的吸附性,得出了与上述相同的结论。

凹凸棒石棒晶表面有硅羟基基团,可以通过有机化改性改变其亲-疏水特征或引入具有络合能力的有机基团(如羧基、氨基、磺酸基等)。常用的有机改性方法主要有三种:表面活性剂改性^[21]、高分子复合改性^[22]和化学接枝改性^[23]。表面活性剂改性主要是利用凹凸棒石的离子交换能力和表面负电荷,使表面活性剂分子通过离子交换或静电作用负载在棒晶表面,从而改变棒晶表面电荷或亲疏水性。郝艳玲等^[24]利用离子交换法制备了十六烷基三甲基溴化铵改性凹凸棒石,评价了其对Cr(VI)的吸附性能,发现十六烷基三甲基溴化铵在凹凸棒石表面形成了半胶束或亚胶束的表面膜,使凹凸棒石的表面电荷转为正值,对阴离子物质具有静电吸附能力,所以显著提高了对Cr(VI)的吸附能力,最大吸附容量为11mg/g。然而,表面活性剂改性的凹凸棒石,弱键合的表面活性剂分子在使用过程中会因脱落而进入到水体中,存在二次污染的风险,所以近年来表面负载更稳定的高分子或天然高分子的凹凸棒石引起关注。

Cui等^[25]通过氧化聚合法制备了聚苯胺修饰的凹凸棒石吸附剂,评价了该吸附剂对Hg(II)的吸附性能,发现聚苯胺上的氨基基团对Hg(II)表现出极强的络合能力,最大吸附容量达到了800mg/g。Chen等^[26]采用原子转移自由基聚合将聚甲基丙烯酸(PMMA)接枝到凹凸棒石表面,得到的吸附剂对 Ce^{3+} 离子的吸附量达到160.2mg/g,凹凸棒石表面接枝引入的羧基基团是吸附量提升的主要原因。Huang等^[27]利用溶胶-凝胶法将海藻酸钠与凹凸棒石复合,制备了凹凸棒石水凝胶吸附剂,由于三维凝胶网状中存在羧基基团,所以该吸附剂对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的吸附容量分别达到了260.34mg/g和216.67mg/g。利用含氨基、羧基等功能基团的表面活性剂或有机分子接枝改性也是提高凹凸棒石吸附性能的有效方法。Zhou等^[28]将聚乙二醇树枝状聚合物接枝到KH-550改性的凹凸棒石上,得到富含 $-\text{NH}_2$ 的新型吸附剂,其对 Pb^{2+} 离子的吸附容量达到了 $694.4 \pm 12.9 \text{mg/g}$,是未改性凹凸棒石吸附量的10.14倍。我们课题组采用水溶液聚合法制备了一系列吸附容量高、吸附速率快的纳米复合三维网络吸附剂。例如,聚丙烯酰胺/凹凸棒石吸附剂对Cu(II)离子的吸附容量达到115.85mg/g^[29],羧甲基纤维素-g-聚丙烯酸/凹凸棒石对离子的吸附容量达到922.61mg/g^[30],而且在30min以内可以达到吸附平衡。此外,通过一步水溶液聚合反应制备了粒状凹凸棒石基三维网络吸附剂。例如,通过水溶液聚合制备的颗粒状壳聚糖-g-聚丙烯酸/凹凸棒石吸附剂具有三维网络结构和大量的功能基团(见图2),其对 Cu^{2+} 的吸附量达到303.03mg/g^[31];壳聚糖-g-聚丙烯酸/凹凸棒石/腐殖酸吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量达到862.07mg/g^[32],远高于凹凸棒石的吸附容量,是新一代高性能吸附材料。

凹凸棒石经过有机化改性引入不同类型功能基团后,还可以实现对重金属离子的选择性吸附。Xu等^[33]以有机硅烷修饰的凹凸棒石作为基体,苯胺为功能化单体,采用表面印记技术制备了新型的 Ni^{2+} 离子印记的吸附材料,其对 Ni^{2+} 离子的最大吸附容量可达123.61mg/g,对 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 混合体系中 Ni^{2+} 离子的选择性吸附容量分别达到竞争离子的80.94、31.68和5.29倍,可以用于 Ni^{2+} 离子的去除和回收利用。Liu等^[34]制备了具有三维网络结构的聚丙烯酸/凹凸棒石微凝胶

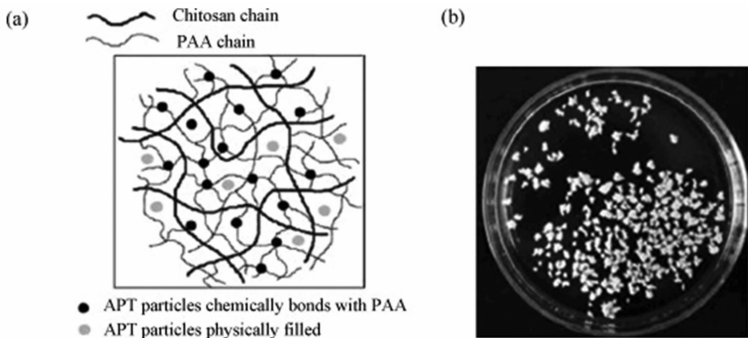


图 2 粒状壳聚糖-g-聚丙烯酸/凹凸棒石三维网络吸附剂结构示意图(a)和数码照片(b)^[31]
Figure 2 Three-dimensional network structure scheme (a) and digital photo (b) of the granular chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite adsorbent^[31]

复合物,该复合物对 Pb^{2+} 具有较好的选择性吸附作用,同时,这种微凝胶结构极大地提高了吸附剂的抗压、抗搅动能力,且所吸附的金属离子可以用盐酸溶液完全洗脱,实现了金属离子的富集和分离。

凹凸棒石棒晶表面改性可以有效提高其吸附性能,但对于含伴生矿物的低品位凹凸棒石,利用常规改性方法很难进一步提高其对重金属离子的吸附性能。水热处理方法可以改变凹凸棒石及伴生矿物的微观结构,将惰性的 $Si-O-Si$ 或 $Si-O-M$ 键活化成 $Si-O^-$ 基团,提高对重金属离子的络合吸附能力。Wang 等^[35]采用水热处理方法,在弱碱性条件下将凹凸棒石及伴生矿转变为蒙皂石,提高了阳离子交换容量,在吸附剂用量为 $1g/L$ 时,产物对 $20mg/L$ 溶液中 Cu^{2+} 离子的吸附去除率达到 99.01% ,明显高于水热处理前凹凸棒石 64.9% 的去除率。在碱性水热条件下,将凹凸棒石和伴生矿转变成具有棒晶/纳米层混维结构的吸附剂,其对 $Cu(II)$ 的最大吸附容量可以达到 $229.9mg/g$,在用量 $2.6g/L$ 时,对 $200mg/L$ 溶液中 $Cu(II)$ 的吸附去除率达到 98.95% (原矿为 64.5%)^[36]。在硅酸钠和硫酸镁存在的条件下,采用水热处理改性低品位凹凸棒石,发现凹凸棒石及石英、绿泥石、方解石等伴生矿同时转变成比表面积达到 $407.3m^2/g$ 的介孔硅酸盐吸附剂(见图 3),对 $Cu(II)$ 的吸附量达到 $210.64mg/g$,远高于凹凸棒石原矿的吸附容量^[37]。

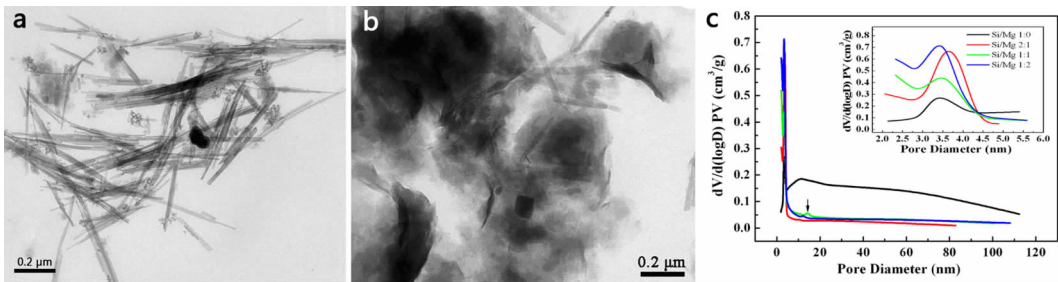


图 3 (a)凹凸棒石和(b)介孔吸附剂 TEM 图;(c)不同介孔吸附剂的孔径分布曲线^[37]
Figure 3 TEM images of (a) attapulgite and (b) mesoporous adsorbents derived from attapulgite;
(c) Pore size distribution curves of different mesoporous adsorbents^[37]

1.2 有机染料的吸附

印染业快速发展带来的染料废水污染问题逐渐引起全社会的广泛关注。近年来,研究人员针对水体中染料污染物的有效去除,系统地开展了凹凸棒石和改性凹凸棒石吸附各种有机染料如亚甲基蓝、甲基红、刚果红、结晶紫等的研究工作,取得了系列研究进展。凹凸棒石对阳离子染料分子具有较强的吸附性能^[38,39]。吸附的染料分子可以进入凹凸棒石的孔道内,著名的玛雅蓝颜料就是染料分子与凹凸棒石通过较强相互作用形成的稳定杂化材料^[40]。Zhang 等^[41]分别研究了不同产地凹凸棒石对亚甲基蓝染料的吸

附性能,发现江苏黄泥山、甘肃会宁和安徽官山所产凹凸棒石对亚甲基蓝的最大吸附容量分别达到了 158.03、98.34 和 77.92mg/g,证明了具有二八面体和三八面体过渡结构的凹凸棒石对染料吸附性能优于三八面体凹凸棒石,晶体结构中存在缺陷有利于对染料的吸附。将凹凸棒石进行物理碾磨处理后,其对亚甲基蓝的吸附容量可以从 89.21mg/g 提高到 111.78mg/g,碾磨后凹凸棒石比表面积增加和棒晶束聚集体的分散是吸附性能提高的主要原因^[42]。

凹凸棒石结构中存在四种水:吸附水、沸石水、配位水和结构水。当热处理温度低于 300℃ 时,凹凸棒石的表面水和孔道内的沸石水以及部分配位水被移除,孔道疏通后比表面积增大;当温度升至 400℃ 时,剩余的配位水和部分羟基结构水会被移除,导致凹凸棒石孔道结构塌陷,比表面积也随之下降;温度继续升高时,凹凸棒石的整个结构会完全塌陷,比表面积迅速降低,但阳离子交换容量和表面活性基团会增加,所以热处理凹凸棒石对染料的吸附是由多种因素共同决定的。Chen 等^[8]研究了高温焙烧处理凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附性能,发现在 700℃ 煅烧后,尽管孔道塌陷导致比表面积下降,但凹凸棒石却达到最大吸附容量,说明比表面积并不是凹凸棒石吸附染料的唯一决定因素。通过结构表征发现,在 700℃ 煅烧后,阳离子交换容量、介孔数量、孔径分布的增加以及新晶相的形成对吸附性能提高起主要作用。Chen 等^[43]在后续工作中系统地研究了热活化改性凹凸棒石对甲基橙染料的吸附行为和吸附机理,发现热处理温度 < 500℃ 时,主要以染料分子的氢与凹凸棒石表面活性基团或者沸石水、配位水之间的氢键作用为主;而高温热处理时,主要以静电吸附作用为主。

酸处理凹凸棒石可以有效地移除伴生的可溶性盐类和伴生矿,同时可以疏通凹凸棒石孔道,通过刻蚀部分八面体离子得到更多的活性表面基团,提高对染料的键合能力。碱处理可以增加凹凸棒石表面负电荷,同时将部分 Si—O—Si(M) 键转变为 Si—O⁻ 键,提高对阳离子染料的吸附能力。Wang 等^[7]的研究证实经过 NaOH 处理后,凹凸棒石八面体层中的 Mg(II) 和 Al(III) 被溶出,负 Zeta 电位增加到 -50mV。虽然比表面积在碱处理后下降,但对亚甲基蓝的吸附量从 65.88mg/g 增加到 154.56mg/g, —Si—O⁻ 基团与染料间的静电和络合作用是吸附的主要作用力。

有机改性可以改变凹凸棒石表面功能基团、新疏水性和孔道结构,常见的有表面活性剂包覆改性、接枝改性和碳复合改性。将凹凸棒石用十六烷基三甲基溴化铵改性后,对阴离子染料刚果红的吸附性能明显提升,最大吸附容量可以达到 189.39mg/g,动力学和脱附研究均表明该过程属于一个化学吸附作用^[44]。将凹凸棒石用十八烷基三甲基溴化铵和二甲基双二十八烷基溴化铵改性后,对橙黄 II 染料的吸附容量分别达到了 92mg/g 和 88mg/g^[45]。表面活性剂改性还可以改变黏土吸附剂的亲水性,从而实现对水中有机污染物更好的去除。Middea 等^[46]用共沉淀法制备了有机功能化的磁性凹凸棒石吸附剂,发现经表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性后,凹凸棒石的表面电位变为正值,同时还具备了一定的疏水性,从而对两种阴离子染料甲基橙和靛蓝的吸附性能显著提升,最大吸附容量分别为 80.645mg/g 和 135.135mg/g。此外,磁性氧化物 Fe₃O₄ 的引入使得吸附剂可被快速回收。与表面活性剂相比,天然高分子具有无毒、安全的优点,近年来也用作改性剂改性凹凸棒石。Peng 等^[47]用壳聚糖改性凹凸棒石,可以将凹凸棒石对活性黄 3RS 染料的吸附量从 6.3mg/g 提高到 71.38mg/g,而且该吸附剂还具有绿色环保的优势。

接枝改性可以在凹凸棒石表面引入不同类型、不同电荷的功能基团,实现对阴离子型和阳离子型染料的有效吸附。Moreira 等^[48]采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性凹凸棒石,发现接枝改性凹凸棒石对 25mg/L 染料溶液中亚甲基蓝和胺黄的吸附容量分别为 49.48mg/g 和 47.03mg/g,证明凹凸棒石表面接枝改性有助于提高吸附性能。此外,凹凸棒石与有机高分子材料接枝聚合制备新型复合吸附剂是近年来较受关注的研究方向。Wang 等^[49]以凹凸棒石为无机组分,通过水溶液聚合制备了聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/凹凸棒石复合吸附剂。该吸附剂具有三维网络结构,对甲基紫染料的最大吸附容量达到 1194mg/g。Zheng 等^[50]采用水溶液聚合法,在室温和空气氛条件下制备了颗粒状壳聚糖-g-聚(丙烯酸-co-衣康酸)/凹凸棒石复合吸附剂(见图 4),其对孔雀石绿染料的饱和吸附容量达到了 2433mg/g,在染料废水处理方面表现出了潜在的应用前景。除了接枝或负载有机小分子进行有机改性外,凹凸棒石表面用碳进行改

性,也是提高其吸附性能的有效方式。例如,Tang 等^[51]以脱色废土为原料,通过一步煅烧法制备了凹凸棒石/碳复合材料,在 300℃ 条件下煅烧得到的吸附剂对甲基紫的吸附量达到 239.34mg/g,而且可以循环再生利用 10 次以上。

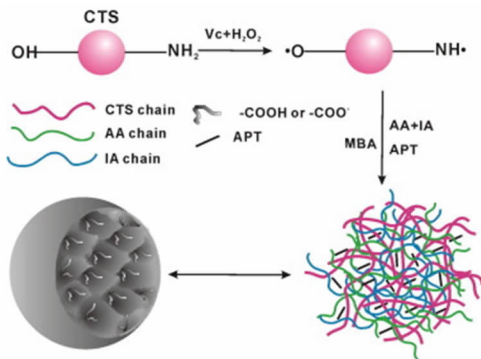


图 4 室温和空气氛条件下合成颗粒状壳聚糖-*g*-聚(丙烯酸-*co*-衣康酸)/凹凸棒石复合吸附剂的机理和网络结构示意图^[50]

Figure4 Formation mechanism and network structure of granular chitosan-*g*-poly (acrylic acid-*co*-itaconic acid)/attapulgite composite adsorbent synthesized at room and air conditions^[50]

凹凸棒石的吸附性能主要取决于比表面积、孔径、阳离子交换容量和表面功能基团等,而这些理化性质又可以通过改变结构进行调控。水热/溶剂热法处理因可以更大程度地提高染料吸附性能而受到广泛关注。Zhang 等^[5]结合高压均质技术和水热方法改性凹凸棒石,发现凹凸棒石棒晶束得到了很好的解离分散,对亚甲基蓝的吸附容量达到了 171mg/g。在水热反应过程中引入有机小分子氯乙酸,可以在棒晶表面引入具有络合能力的羧基基团,显著提高对亚甲基蓝的吸附能力,在同等吸附条件下,改性凹凸棒石对溶液中亚甲基蓝的去除率提高了 40.28%^[52]。在水热过程中引入硅酸钠和硫酸镁,可以在碱性环境下诱导凹凸棒石和伴生矿同步转化和结构重组,形成了具有较大比表面积(489.81m²/g)的介孔吸附剂,其对亚甲基蓝和甲基紫的吸附容量分别达到 407.95mg/g 和 397.22mg/g,对 200mg/L 染料溶液中亚甲基蓝和甲基紫的去除率分别为 99.8%和 99.7%,吸附剂与染料分子间的氢键、静电和络合作用是主要吸附作用力(见图 5)^[53]。在水热过程中引入硫化钠或硫化铵,可以活化凹凸棒石表面基团,提高对亚甲基蓝和甲基紫的吸附能力^[54, 55]。此外,以凹凸棒石为原料制备新型孔状材料也是获得染料吸附剂的有效方法。Guan 等^[56]以凹凸棒石为原料,采用碱淋洗-水热处理-煅烧过程制备了 Al-MCM-41 吸附剂。该吸附剂比表面积达到 997m²/g,对碱性品红染料吸附量达到 54.44mg/g,其中物理孔道吸附起主要作用。

1.3 药物及抗生素的吸附

抗生素的滥用已经成为世界性问题,由于其在环境中可以诱导生物体产生耐药性,从而引发“超级细菌”产生,严重威胁着人类的健康和生存。近年来,采用凹凸棒石吸附去除抗生素的研究引起了广泛关注。Chang 等^[57]研究了凹凸棒石在不同 pH 条件下对药物的吸附机理,发现在酸性和中性条件下,带有哌嗪胺基的药物吸附作用主要属于阳离子交换机理;而在碱性条件下,带有羧基类的药物吸附作用主要是脱质子化后的酮羰基与凹凸棒石金属离子之间的表面络合作用(见图 6)。由于药物或抗生素分子与某些过渡金属存在特殊相互作用,所以在吸附剂中引入适量过渡金属元素不仅可以优化材料的结构、组成和形貌,而且过渡金属与有机分子中的 N、O、S 等元素间的络合作用可显著提升吸附剂的吸附性能。

Wang 等^[58]以凹凸棒石为原料,采用水热法制备了硅酸锌介孔吸附剂,发现在硅酸钠和锌离子存在的条件下,凹凸棒石和伴生矿发生晶型重组,在孔道吸附、静电吸附和 Zn(II)离子络合吸附共同作用下,吸附剂对金霉素和四环素的最大吸附容量分别达到了 384mg/g 和 337mg/g。Habibi 等^[59]在凹凸棒石表面引入 SnO₂,得到的吸附剂对甲硝哒唑的去除率达到 98.8%。Tian 等^[60]以一种吸附染料后的废凹凸

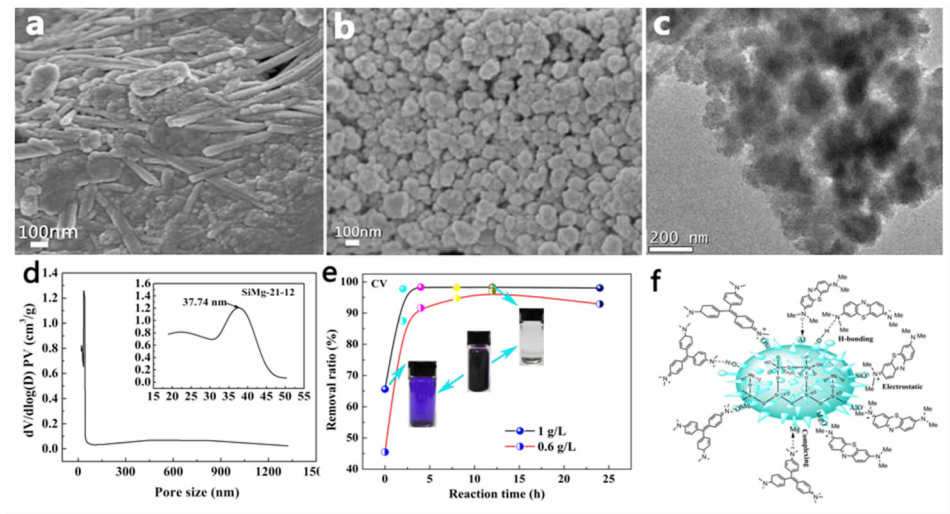


图 5 凹凸棒石原矿(a)和介孔吸附剂 SEM 图(b)、TEM 图(c)；(d)吸附剂孔径分布曲线；
(e)吸附剂对结晶紫(CV)吸附；(f)吸附剂对染料吸附机理^[53]

Figure 5 SEM image (a) of raw attapulgite and (b) mesoporous adsorbent; (c) TEM image of mesoporous adsorbent;
(d) pore size distribution curve of adsorbent; (e) adsorption properties of the adsorbent for crystal violet (CV);
(f) adsorption mechanism of adsorbents on dye^[53]

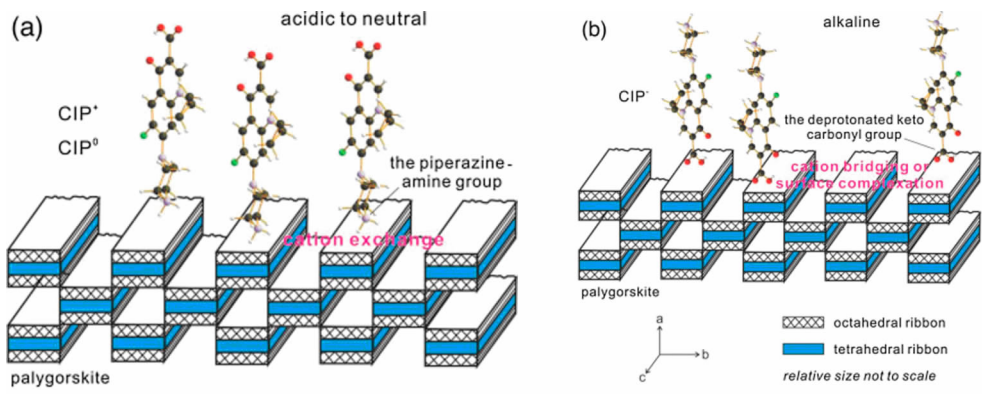


图 6 凹凸棒石在酸性至中性(a)和碱性(b)条件下对环丙沙星分子的吸附模型^[57]

Figure 6 The contact model of ciprofloxacin adsorption on attapulgite under acidic to neutral (a) and alkaline
(b) conditions, respectively^[57]

棒石吸附剂为原料,采用水热碳化-还原法制备了碳/银/凹凸棒石三元复合材料吸附剂。在 0.5g/L 吸附剂用量时,对 100mg/L 溶液中金霉素和四环素的移除率分别为 68.7%和 46.2%。此外,Li 等^[61]报道了一种利用土豆茎作为生物碳源制备的碳/凹凸棒石复合材料,并研究了其对诺氟沙星的吸附作用,经测试,这种复合吸附剂比生物碳的吸附量提高了 1.68 倍。

Shi 等^[62]利用水热法制备了钒酸铋/凹凸棒石光催化剂,并用于可见光下盐酸四环素的移除,凹凸棒石良好的吸附性(最大吸附量为 33.11mg/g)大大加快了抗生素的降解速率,经测试,去除效率达到了纯钒酸铋的 1.4 倍。综上所述,凹凸棒石吸附剂在药物和抗生素吸附方面有较广阔的应用前景。

1.4 氮、磷、氟、腐植酸和苯酚的吸附

生活废水中主要包含一些含氮、磷、氟的化合物,对人类生产生活和健康的影响也不容忽视。Gan 等^[63]研究了热活化凹凸棒石对磷酸盐的吸附作用,发现凹凸棒石表面的钙与磷的结合是主要的吸附驱动力,并且凹凸棒石中的金属离子与磷酸根的配位往往能增强吸附作用力。在 700℃下热处理的凹凸棒

石,结构中 Si—O—M 键部分断裂,形成金属氧化物,因此吸附磷的效率也最高,这与先前报道的结果一致^[8]。Yin 等^[64]的研究也证实,富钙的凹凸棒石对水体中的磷酸根的去除率更好,是一种天然的、廉价的、环境友好的磷吸附剂。Zheng 等^[65]通过原位共聚方法制备了具有三维交联网状结构的壳聚糖-g-聚丙烯酸/凹凸棒石三元复合吸附剂,相比活性炭以及其它黏土类吸附剂,该吸附剂对溶液中的铵态氮(NH_4^+-N)具有更快的吸附速率和更高的吸附容量,最大吸附量为 21.0mg/g,优于其它同类吸附剂。近期,Tian 等^[66]制备的聚苯胺/Ag/凹凸棒石复合材料,对初始浓度为 50mg/g 的 H_2PO_4^- 移除效率可达 99.40%,主要原因是吸附过程中聚苯胺上的氨基结合了溶液中的氢离子而被质子化,经质子化的铵根离子有利于材料表面正电位的升高,进而促进了吸附剂对 H_2PO_4^- 的吸附。稀土金属掺杂制备的复合吸附剂通常对氟离子吸附性能较好。Zhang 等^[67]制备了一种掺杂稀土镧的镧/铝/凹凸棒石的三元复合材料,其比表面积从原矿的 34.31m²/g 提高到 95.58m²/g,对地下水中氟化物的单层吸附容量在 1.30mg/g 左右。

植物分解产生的大量腐植酸也会污染天然水源。Wang 等^[68]利用原位化学氧化法制备了聚苯胺/凹凸棒石复合材料,吸附研究发现,随着腐植酸初始浓度的增加,吸附速率会随之下降;随着温度升高和溶液 pH 降低,吸附剂的吸附量随之增加。此外,溶液中共存的阳离子对吸附剂的吸附作用也有影响, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 对吸附量的增加效果依次增强,说明该吸附剂对腐植酸的吸附机理主要是静电吸附^[69]。

凹凸棒石本身对苯酚的吸附能力不佳,仅能达到去除率 18%。然而,将凹凸棒石和纤维素混合物进行水热处理,使纤维素在凹凸棒石表面原位碳化沉积,形成兼具黏土矿物和碳材料双重优势的凹凸棒石/碳复合材料,对苯酚的吸附去除率达到 92%,高于商品活性炭(90%),远高于未改性凹凸棒石的吸附率^[70]。

1.5 放射性元素的吸附

由于工业和军事对核能源的巨大需求,核废料引发的水污染也日益严峻。从 2007 年开始,凹凸棒石用于放射性物质吸附和富集的研究受到广泛关注。Wu 等^[71]研究了凹凸棒石对四价钍的吸附,并探究了 pH、离子强度和温度对吸附过程的影响,发现其作用方式与重金属离子的吸附相似,即均是通过表面化学络合、阳离子交换等作用进行吸附。随后,Cui 等^[72]制备了一种壳聚糖包裹的凹凸棒石吸附材料,并探究了 pH、温度等条件对六价铀吸附性能的影响,得出了和 Wu 基本一致的结论。Zhu 等^[73]研究了用 NaCl 处理的凹凸棒石对六价铀的吸附实验,探究了不同 pH 下凹凸棒石的吸附机理,发现在低 pH 值下,吸附主要依赖离子交换和外层表面络合作用;而在高 pH 值下,主要依赖内层表面络合或沉淀作用。此外,他们认为凹凸棒石吸附铀离子属于吸热过程,可能与铀离子在溶液中以水合离子的形式存在有关。为了进一步提高凹凸棒石对放射性元素的吸附能力,各种有机改性和有机-无机复合吸附剂被相继开发出来。Yu 等^[74]采用自由基接枝聚合反应制备了聚丙烯腈/凹凸棒石复合吸附剂。吸附研究发现在 pH 5 条件下该吸附剂对 U(VI)的最大吸附容量为 78.13mg/g,而且吸附性能不受离子强度影响。所吸附的 U(VI)可用 0.1mol/L HCl 溶液解吸附,实现富集和分离。

1.6 其它物质吸附去除

近年来,石油泄漏事故频发,将凹凸棒石吸附剂用于油水分离的研究时有报道。Li 等^[75]制备了一种聚氨酯包裹凹凸棒石的海绵状超疏水材料,研究了在一系列严苛条件下对油水混合物的分离效果,发现该吸附剂在极端条件下可实现对油的选择性吸附。Zhu 等^[76]以凹凸棒石为原料,通过造纸和烧结技术的结合,制备了一种用于油水乳液分离的纳米纤维超滤膜,经表征发现,该超滤膜具有低孔径(12nm)、高孔隙率(超过 60%)、较好的弯曲强度(5~7MPa)以及高耐压性(0.6MPa)和优异的阻垢性,对于油水乳液的分离效率可达 97.4%,在油水分离领域展现了巨大的应用前景。

2 改性凹凸棒石的吸附机理

2.1 不同方法改性提高凹凸棒石吸附性能的机理

凹凸棒石的改性方法主要有物理改性(如机械碾磨、研磨、超声、高压均质等)和化学改性(如酸、碱、

热、水热处理、有机改性、接枝、纳米复合等)。通过改性后,凹凸棒石的聚集状态、分散程度、表面基团、微观结构、表面电荷等性质均会有明显变化,对不同物质的吸附有不同程度的贡献。同时,不同方法改性对凹凸棒石吸附性能提升的机理也不同(见表 1)。

表 1 不同方法改性提升凹凸棒石吸附性能的机理

Table 1 The mechanism to enhance adsorption ability of attapulgite modified with various methods

改性方法	提高吸附性能的机理
热处理	热处理温度<300℃时,去除孔道中的沸石水,疏通孔道;温度较高时,使晶型转化,增强阳离子交换能力
酸处理	移除碳酸盐伴生矿和可溶性盐,疏通孔道;活化黏土表面功能基团;溶出部分八面体离子,形成空穴吸附位点
碱处理	活化黏土表面功能基团,使 Si—O—Si 和 Si—O—M 基团转变为 Si—O ⁻ 基团,提高络合能力,增加表面负电荷,增强化学吸附作用
水热处理	促使黏土矿物晶型转变为吸附活性更高的硅酸盐;活化表面功能基团;水热过程中引入有机或无机组分形成杂化结构,提升吸附性能
无机物复合	促进孔结构形成,增强孔吸附作用;碱金属离子掺杂可增加阳离子交换容量;活化表面功能基团;降低表面负电位,增强静电引力
金属粒子复合	贵金属粒子赋予其催化性能;过渡金属离子有利于晶型结构转化,形成新的硅酸盐物质;活化表面功能基团;增强化学吸附作用
高聚物接枝	增加表面络合功能基团,提高化学吸附作用;形成聚合物三维网络,增强传质速率;改变表面电荷,强化静电吸附作用

2.2 不同污染物的吸附机理

水体中的污染物多种多样,可分为微观粒子和固体颗粒两大类。微观粒子又可分为离子和分子,分子包含大分子物质与小分子物质,离子包含阳离子物质和阴离子物质。此外,还有有机物和无机物之分。因此,针对不同的污染物,吸附作用机制往往不同(见表 2)。

表 2 不同污染物的吸附机理

Table 2 The mechanism of adsorption for different contaminants

污染物	金属离子	染料分子	非金属离子	放射性金属离子
主要吸附作用方式	静电作用、化学络合、阳离子交换、表面沉积	孔道吸附、静电作用、氢键、化学络合	孔吸附、静电作用	静电作用、化学络合

3 结论与展望

凹凸棒石是一种储量丰富、环境友好的天然吸附材料,受到矿物、环境、材料、化学等多个学科领域广泛关注。由于原矿中含有伴生矿物,表面负电位及活性吸附位点有限,使得凹凸棒石在高端吸附剂领域的应用一直受到限制。多年来,国内外学者针对凹凸棒石的改性和结构调控开展了大量研究工作,从最初的酸、碱、热等简单处理,发展到后来的有机酸、有机溶剂、元素掺杂、高聚物接枝等较为复杂的改性;从单一的一维棒状、多孔纳米结构,到多尺度的“红掌”模型、“三明治”模型、凝胶三维网状结构等,凹凸棒石的功能化改性经历了一个漫长而复杂的过程。但是,从这些系统的研究工作中也逐渐凝练出了共性规律和研究方向。近年来,利用凹凸棒石特有的棒晶结构和孔道结构,“精准、定向”地构筑新型纳米功能材料备受关注,相关产品将满足在吸附、催化和复合材料方面功能导向的应用需求。未来,随着基础和应用研究的深入,将不断推进凹凸棒石纳米功能应用进程,促进矿物功能材料应用领域向高端发展,产品附加值将不断提升,助推凹凸棒石产业链的升级和产业的可持续发展。

参考文献:

- [1] 王爱勤,王文波,郑易安,郑茂松,刘晓勤.凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料.北京:科学出版社,2014.
- [2] Potgieter J H, Potgieter-Vermaak S S, Kalibantonga P D. Miner Eng, 2006, 19: 63~470.
- [3] Liu Y, Wang W B, Wang A Q. Powder Technol, 2012, 225: 124~129.
- [4] Pushkareva R, Kalinichenko E, Lytovchenko A, Pushkarev A, Kadochnikov V, Plastynina M. Appl Clay Sci, 2002, 21(1): 117~123.
- [5] Zhang Z F, Wang W B, Wang A Q. Appl Surf Sci, 2015, 329: 306~314.
- [6] Chen H, Zhao Y G, Wang A Q. J Hazard Mater, 2007, 149: 346~354.
- [7] Wang W B, Wang FF, Kang Y R, Wang A Q. Water Air Soil Poll, 2015, 226: 83.
- [8] Chen H, Zhao J, Zhong A G, Jin Y X. Chem Eng J, 2011, 174: 143~150.
- [9] Zou X H, Pan J M, Ou H X, Wang X, Guan W, Li C X, Yan Y S, Duan Y Q. Chem Eng J, 2011, 167: 112~121.
- [10] Shirvani M, Moradian E, Khalili B, Bakhtiary S. Water Air Soil Poll, 2015, 226(8): 268.
- [11] Cui H, Qian Y, Li Q, Zhang Q, Zhai JP. Chem Eng J, 2012, 211: 216~223.
- [12] Tang J, Mu B, Zong L, Zheng M S, Wang A Q. Chem Eng J, 2017, 322: 102~114.
- [13] Mu B, Wang A Q. J Mater Chem A, 2015, 3: 281~289.
- [14] Jiang L P, Liu P. ACS Sustain Chem Eng, 2014, 2: 1785~1794.
- [15] Yahya S A, Musa I E, Ayman A I, Majeda A K, Gavin MW. Water Res, 2006, 40: 2645~2658.
- [16] Chen H, Wang A Q. J Colloid Interface Sci, 2007, 307: 309~316.
- [17] Myriam M, Suarez M, Martin-Pozas J M. Clays Clay Miner, 1998, 46(3): 225~231.
- [18] Frini-Srasra N, Srasra E. Desalination, 2010, 250: 26~34.
- [19] Wang W J, Chen H, Wang A Q. Sep Purif Technol, 2007, 55: 157~164.
- [20] Rusmin R, Sarkar B, Biswas B, Churchman J, Liu Y J, Naidu R. Appl Clay Sci, 2016, 134: 95~102.
- [21] Wang J H, Liu S C, Tang W, Ma H R. J Chem Eng Jpn, 2015, 48(12): 953~959.
- [22] Liu P, Jiang L P, Zhu L X, Wang A Q. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(11): 4277~4285.
- [23] Liu P, Guo J S. Colloid Surface A, 2006, 282: 498~503.
- [24] 郝艳玲,刘昌宁.硅酸盐通报,2015, 34(4): 1144~1149.
- [25] Cui H, Qian Y, Li Q, Zhang Q, Zhai J P. Chem Eng J, 2012, 211: 216~223.
- [26] Chen J D, Luo W J, Guo A F, Luo T T, Lin C, LI H F, Jing L R. J Colloid Interface Sci, 2018, 512: 657~664.
- [27] Huang D J, Wang W B, Wang A Q. Adsorpt Sci Technol, 2013, 31(7): 611~623.
- [28] Zhou S Y, Xue A L, Zhang Y, Li M S, Li K, Zhao Y J, Xing W H. Appl Clay Sci, 2015, 107: 220~229.
- [29] Chen H, Wang A Q. J Hazard Mater, 2009, 165(1/3): 223~231.
- [30] Liu Y, Wang W B, Wang A Q. Desalination, 2010, 259(1/3): 258~264.
- [31] Wang X H, Zheng Y A, Wang A Q. J Hazard Mater, 2009, 168(2/3): 970~977.
- [32] Zhang J P, Wang A Q. J Chem Eng Data, 2010, 55(7): 2379~2384.
- [33] Xu H, Tang J, Tan L, Wang W, Lu H L, Guo D H. Adsorpt Sci Technol, 2013, 31: 521~534.
- [34] Liu P, Jiang L P, Zhu L X, Wang A Q. React Funct Polym, 2014, 74: 72~80.
- [35] Wang W B, Zhang Z F, Tian G Y, Wang A Q. RSC Adv, 2015, 5: 58107~58115.
- [36] Wang W B, Tian G Y, Zhang Z F, Wang A Q. Appl Clay Sci, 2016, 132/133: 438~448.
- [37] Wang W B, Tian G Y, Zhang Z F, Wang A Q. Chem Eng J, 2015, 265: 228~238.
- [38] Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R. Desalination, 2007, 214: 327~342.
- [39] Yang R, Li D W, Li A M, Yang H. Appl Clay Sci, 2018, 151: 20~28.
- [40] Sanchez-Ochoa F, Coccoletzi G H, Canto G. Micropor Mesopor Mat, 2017, 249: 111~117.
- [41] Zhang Y, Wang W B, Zhang J P, Liu P, Wang A Q. Chem Eng J, 2015, 262: 390~398.
- [42] Liu Y, Wang W B, Wang A Q. Powder Technol, 2012, 225: 124~129.
- [43] Chen H, Zhong A G, Wu J Y, Zhao J, Yan H. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 14026~14036.
- [44] Chen H, Zhao J. Adsorption, 2009, 15: 381~389.
- [45] Sarkar B, Xi Y F, Megharaj M, Naidu R. Appl Clay Sci, 2011, 51(3): 370~374.
- [46] Middea A, Spinelli L S, Souza F G, Neumann R, Fernandes T L, Gomes O. Appl Clay Sci, 2017, 139: 45~53.

- [47] Peng Y G, Chen D J, Ji J L, Kong Y, Wan H X, Yao C. *Appl Clay Sci*, 2013, 74: 81~86.
- [48] Moreira M A, Ciuffi K J, Rives V, Vicente M A, Trujillano R, Gil A, Korili S A, de Faria E H. *Appl Clay Sci*, 2017, 135: 394~404.
- [49] Wang Y S, Zeng L, Ren X F, Song H, Wang A Q. *J Environ Sci*, 2010, 22: 7~14.
- [50] Zheng Y A, Zhu Y F, Wang A Q. *Chem Eng J*, 2014, 257: 66~73.
- [51] Tang J, Zong L, Mu B, Zhu Y F, Wang A Q. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 317~325.
- [52] Zhang Z F, Wang W B, Wang A Q. *J Environ Sci*, 2015, 33: 106~115.
- [53] Wang W B, Tian G Y, Wang D D, Zhang Z F, Kang Y R, Zong L, Wang A Q. *Sci Rep*, 2017, 6: 39599.
- [54] Tian G Y, Wang W B, Kang Y R, Wang A Q. *J Taiwan Inst Chem E*, 2016, 58: 417~423.
- [55] Tian G Y, Wang W B, Kang Y R, Wang A Q. *J Environ Sci*, 2016, 41: 33~43.
- [56] Guan Y, Wang S M, Wang X, Sun C, Wang Y B, Hu L J. *Micropor Mesopor Mat*, 2018, 265: 266~274.
- [57] Chang P H, Jiang W T, Li Z H, Kuo C Y, Wu Q F, Jean J S, Lv G C. *J Hazard Mater*, 2016, 303: 55~63.
- [58] Wang W B, Tian G Y, Zong L, Wang Q, Zhou Y M, Wang A Q. *Micropor Mesopor Mat*, 2016, 234: 317~325.
- [59] Habibi A, Belaroui L S, Bengueddach A, Galindo A L, Sainz C, Peñac D A. *Micropor Mesopor Mat*, 2018, 268: 293~302.
- [60] Tian G Y, Wang W B, Zong L, Kang Y R, Wang A Q. *RSC Adv*, 2016, 6: 41696.
- [61] Li Y, Wang Z W, Xie X Y, Zhu J M, Li R N, Qin T T. *Colloids Surf A*, 2017, 514: 126~136.
- [62] Shi Y Y, Hu Y D, Zhang L, Yang Z W, Zhang Q H, Cui H, Zhu X F, Wang J Z, Chen J, Wang K L. *Appl Clay Sci*, 2017, 137: 249~258.
- [63] Gan F Q, Zhou J M, Wang H Y, Du C W, Chen X Q. *Water Res*, 2009, 43: 2907~2915.
- [64] Yin H B, Ren C, Li W. *Chem Eng J*, 2018, 348: 704~712.
- [65] Zheng Y A, Zhang J P, Wang A Q. *Chem Eng J*, 2009, 155: 215~222.
- [66] Tian G Y, Wang W B, Mu B, Kang Y R, Wang A Q. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 473: 84~92.
- [67] Zhang S Y, Lv Y, Lin X Y, Zhang Y L, Su X S. *Chem Res Chin Univ*, 2015, 31(1): 144~148.
- [68] Wang J H, Han X J, Ma H R, Ji Y F, Bi L J. *Chem Eng J*, 2011, 173: 171~177.
- [69] Wang M S, Liao L B, Zhang X L, Li Z H. *Appl Clay Sci*, 2012, 67: 164~168.
- [70] Wu X P, Gao P, Zhang X L, Jin G P, Xu Y Q, Wu Y C. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 60~66.
- [71] Wu W S, Fan Q H, Xu J Z, Niu Z W, Lu S S. *Appl Radiat Isot*, 2007, 65: 1108~1114.
- [72] Pang C, Liu Y H, Cao X H, Hua R, Wang C X, Li C Q. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010, 286: 185~193.
- [73] Zhu W B, Liu Z J, Chen L, Dong Y H. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289: 781~788.
- [74] Yu H W, Yang S S, Ruan H M, Shen J N, Gao C J, Van der Bruggen B. *Appl Clay Sci*, 2015, 111: 67~75.
- [75] Li J, Xu C C, Zhang Y, Wang R F, Zha F, She H D. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15546.
- [76] Zhu Y K, Chen D J. *Ceram Int*, 2017, 43: 9465~9471.

Progress in Functionalization of Attapulgite and Its Application in Adsorption

DONG Wen-kai^{1,2}, WANG Wen-bo^{1,3*}, WANG Ai-qin^{1,3*}

(1. *Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Lanzhou 730000, China;*

2. *University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *Center of Eco-materials and Green Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: The problem of water pollution has aroused great concern on a global scale. However, there are many kinds of pollutants in water with strong stability and being hard to be degraded. It is difficult to remove pollutants efficiently and completely by traditional methods such as physical flocculation, natural sedimentation, and filtration. In recent years, the adsorption method has been favored due to its advantages of high efficiency, low cost, easy operation, and easy availability of adsorbents. Attapulgite is a natural hydrous magnesium-rich aluminosilicate clay mineral with a layer-chain structure and a nanorod-like crystal morphology. Attapulgite has a large specific surface area, abundant nanochannels, and active surface groups, thus exhibiting excellent adsorption characteristics, combined with advantages of low cost, safety and environmental protection. As natural adsorbent materials, attapulgite shows great application prospects in the field of environmental remediation. In this paper, recent advances in functionalization of attapulgite and its application in adsorption of pollutants and adsorption mechanism are summarized and reviewed.

Key words: Attapulgite; Adsorption; Modification; Pollutants; Mechanism