

聚丙烯酸修饰蛭石及其对水中Cr(VI)的吸附性能

马亦心, 江东辉, 李瑞鑫, 张京京, 罗梦玲*

塔里木大学化学化工学院, 新疆 阿拉尔

收稿日期: 2025年12月29日; 录用日期: 2026年1月22日; 发布日期: 2026年1月28日

摘要

本研究以丙烯酸为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂合成线性聚丙烯酸(PAA), 再经硫酸铝催化实现PAA在蛭石(VMT)表面的有效接枝, 制备出新型聚丙烯酸/蛭石复合吸附剂(VMT-PAA)。通过XRD与FT-IR表征证实PAA成功接枝于蛭石表面及层间, 且未破坏蛭石的晶体结构; BET测试表明VMT-PAA的比表面积 $1.16 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容 $0.0086 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 23.66 nm , 适宜的孔结构有利于离子传输。吸附实验显示VMT-PAA对Cr(VI)的吸附性能显著优于未改性蛭石, 在吸附时间为240 min, 投加量为 $1.3 \text{ g}/15 \text{ mL}$ 模拟废水下, 去除率最佳。动力学拟合结果表明VMT-PAA吸附过程更符合伪二阶动力学模型($R^2 > 0.99$), 远优于伪一阶模型, PAA接枝引入了大量羧基, 从而显著提升了对Cr(VI)的吸附性能。本研究为开发高效、低成本的Cr(VI)废水处理材料提供了理论依据和技术支持。

关键词

蛭石, 聚丙烯酸, 复合吸附剂, Cr(VI)吸附

Polyacrylic Acid-Modified Vermiculite and Its Adsorption Performance for Cr(VI) in Aqueous Solution

Yixin Ma, Donghui Jiang, Ruixin Li, Jingjing Zhang, Mengling Luo*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alaer Xinjiang

Received: December 29, 2025; accepted: January 22, 2026; published: January 28, 2026

*通讯作者。

Abstract

This study involved synthesising linear polyacrylic acid (PAA) using acrylic acid as the monomer and azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator. Through aluminium sulphate catalysis, the PAA was effectively grafted onto the surface of vermiculite (VMT) in order to produce a new polyacrylic acid/vermiculite composite adsorbent (VMT-PAA). XRD and FT-IR analyses confirmed that the PAA had been successfully grafted onto the surface and interlayers of the vermiculite without damaging its crystal structure. BET analysis revealed that the VMT-PAA composite has a specific surface area of $1.16 \text{ m}^2/\text{g}$, a total pore volume of $0.0086 \text{ cm}^3/\text{g}$ and an average pore diameter of 23.66 nm , indicating a pore structure that is favourable for ion transport. Adsorption experiments revealed that VMT-PAA exhibited significantly superior adsorption performance for Cr(VI) compared to unmodified vermiculite, achieving optimal removal efficiency at an adsorption time of 240 minutes and a dosage of $1.3 \text{ g}/15 \text{ mL}$ of simulated wastewater. Kinetic fitting results indicated that VMT-PAA adsorption better conformed to the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$), outperforming the pseudo-first-order model by a large margin. The grafting of PAA introduced a large number of carboxyl groups, significantly enhancing the adsorption performance for Cr(VI). This study provides a theoretical foundation and technical support for the development of efficient, low-cost materials for the treatment of Cr(VI)-contaminated wastewater.

Keywords

Vermiculite, Polyacrylic Acid, Composite Adsorbent, Cr(VI) Adsorption

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球工业化以前所未有的速度加速推进，化工、电镀、制革、印染等重工业领域在创造巨大经济价值的同时，也排放了大量含有高浓度重金属离子的废水，对生态环境构成了严重威胁[1]。其中，高毒性的六价铬 Cr(VI)因其独特的化学性质，如致癌性、致突变性、生物不可降解性以及在环境中的持久存在性，成为了环境科学界关注的焦点[2]。研究表明，Cr(VI)离子一旦渗入水体环境，将迅速破坏水生生态系统的平衡，影响水生生物的生存与繁衍[3]。更为严峻的是，它还能通过食物链的生物放大作用，在各级生物体内逐级富集，最终抵达人类餐桌，严重威胁人类健康与生命安全[4]。因此，开发出一种既高效又经济，且环保的 Cr(VI)废水处理技术，以有效控制铬污染，已成为环境科学与工程领域亟待解决的关键问题。

相比化学沉淀法(效率受 pH 和共存离子影响显著[5])、离子交换法(成本较高且树脂易受污染[6])、膜分离法(能耗高且膜易堵塞[7])、电化学法(操作复杂且电极材料昂贵[8])等，吸附法对 Cr(VI)处理具有操作简便、成本低廉、设计灵活、适用范围广和不产生二次污染等优点，被广泛认为是极具应用前景的处理方法之一[9]。在众多吸附材料中，如活性炭、生物质材料、粘土矿物、金属有机框架材料以及纳米材料等，蛭石因其良好的阳离子交换能力和一定的热稳定性而备受关注[10] [11]。然而，未经改性的天然蛭石表面主要呈现负电性且富含硅羟基(Si-OH)和铝羟基(Al-OH)，相对单一的表面官能团种类(主要为羟基)[12]，致使其对 Cr(VI)的吸附容量较低、选择性较差、吸附速率较慢，难以满足实际应用的需求[13]。

为了克服这些局限性，研究者致力于通过物理或化学改性手段(如酸处理、热处理、有机插层、表面接枝等)来调控蛭石的表面性质和孔隙结构，以增强其对 Cr(VI)的亲和力[14]。众所周知，聚丙烯酸(PAA)

是一种含有羧基(-COOH)官能团的水溶性高分子聚合物，具有优异的亲水性、化学稳定性和良好的重金属螯合能力[15]。通过将 PAA 分子链接枝到蛭石表面或层间，可以显著增加蛭石表面的活性位点(羧基)密度和种类。本研究以丙烯酸为单体，偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂合成线性 PAA，经四氯化碳纯化后，由硫酸铝催化实现 PAA 在蛭石表面的有效接枝，成功制备了新型聚丙烯酸/蛭石吸附剂(VMT-PAA)，并在 Cr(VI)模拟废水中表现出良好的吸附性能。

2. 实验

2.1. 仪器与试剂

仪器：分析天平(BSA224S-CW，赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9075A，上海齐欣仪器有限公司)和集热式恒温数显磁力搅拌器(DF-101S，上海予华仪器设备有限公司)。

试剂：丙烯酸、乙醇和磷酸购自上海麦克林生化科技股份有限公司，偶氮二异丁腈、硫酸铝和二苯碳酰二肼购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，所用试剂均为分析纯。

2.2. 聚丙烯酸/蛭石复合吸附剂的制备

2.2.1. 聚丙烯酸(PAA)的合成与纯化

PAA 的合成与纯化过程如下：1) 将 4 mL 丙烯酸(AA)单体分散在 20 mL 乙醇中，然后添加一定量引发剂 AIBN 进行反应。2) 反应完成后，挥发溶剂使溶液浓缩。3) 在浓缩液中加入过量四氯化碳析出白色胶体，即为线性聚丙烯酸。4) 过滤后再次溶解于乙醇并用四氯化碳析出，反复三次进行纯化。收集的絮状沉积物在真空干燥箱中干燥，即为 PAA。

2.2.2. 聚丙烯酸接枝蛭石复合吸附剂(VMT-PAA)的制备

聚丙烯酸接枝蛭石复合吸附剂的制备过程如下：1) 准确称取干燥后的固态聚丙烯酸溶于去离子水中，配置成一定浓度的聚丙烯酸溶液，然后加入蛭石(VMT)，在磁力搅拌下分散均匀后进一步超声分散。2) 按一定的投加量称量硫酸铝溶于水中，并加入混合溶液中作为催化剂，在室温下保持体系持续搅拌。3) 经过离心分离，充分水洗得到固体产品，干燥后即得到 VMT-PAA。

2.3. Cr(VI)的吸附实验

1) 用国标二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T 7466-87)测定水溶液中的 Cr(VI)浓度。分别取 0 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL 铬标准溶液于 5 mL 的比色管中，然后在紫外可见分光光度计上于 540 nm 处测量溶液中 Cr(VI)的吸光度，记录数据后绘制标准曲线。实验采用 $K_2Cr_2O_7$ 配制 20 mg/L 的模拟含铬废水。

2) 用水溶液中 Cr(VI)的去除率作为吸附剂性能的主要评价指标。其去除率计算公式为：

$$Y = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中： C_0 和 C_t 分别为起始浓度和 t 时刻浓度(mg/L)， Y 为去除率。

3. 材料表征结果分析

3.1. X 射线衍射(XRD)结果分析

蛭石原样与聚丙烯酸接枝改性蛭石的 XRD 分析结果如图 1 所示。由图可见，蛭石原样的 XRD 衍射峰与蛭石标准卡片(PDF: 42-1413)的匹配程度极高，可清晰辨识出结晶度良好的蛭石特征衍射峰[16]。在接枝聚丙烯酸后，VMT-PAA 的衍射峰形与 VMT 基本保持一致。这一现象表明，接枝的聚丙烯酸对原矿物的晶体结构几乎未产生显著影响。其原因，可能是由于接枝的 PAA 以非晶态形式存在，亦或是由于

PAA 的接枝率相对较低, 同时原矿结晶度较高、峰形过强, 导致 PAA 的特征峰未能被有效观测到[17]。

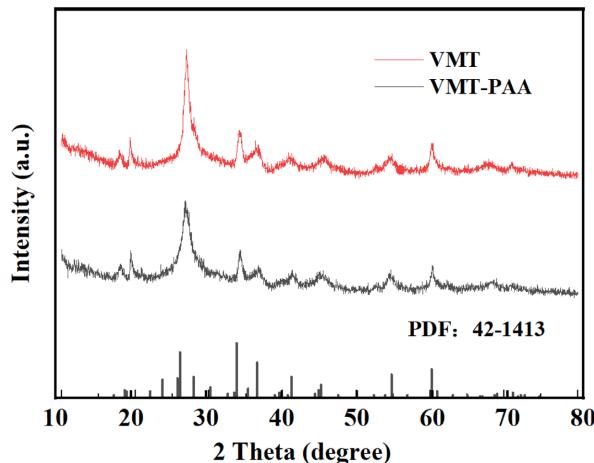


Figure 1. XRD patterns of VMT and VMT-PAA

图 1. VMT 与 VMT-PAA 的 XRD 谱图

3.2. 傅里叶红外光谱(FT-IR)结果分析

图 2 为蛭石原样与聚丙烯酸接枝改性蛭石的 FT-IR 图谱。从图 2 中可以清晰观察到, 位于 3437 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 的强吸收峰, 分别对应于蛭石层间水分子及结构羟基的 O-H 伸缩振动和 H-O-H 弯曲振动。在 999 cm^{-1} 处出现的极强吸收峰, 可归属为蛭石硅氧四面体骨架中 Si-O-Si 的伸缩振动峰; 而 442 cm^{-1} 处的吸收峰, 则源于 Si-O-M (M 代表八面体片中的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属阳离子) 的弯曲振动。与蛭石原样相比, 经聚丙烯酸接枝改性后的 VMT-PAA 复合物, 其红外图谱中出现了新的特征峰: 在 1719 cm^{-1} 处出现的强吸收峰, 归属于聚丙烯酸羧基的 C=O 伸缩振动峰; 1455 cm^{-1} 处的吸收峰, 则源于聚丙烯酸链上亚甲基 (-CH₂-) 的 C-H 弯曲振动。同时, 3436 cm^{-1} 处原本宽大的 O-H 伸缩振动峰发生了叠加与展宽, 这反映了蛭石羟基、层间水与聚丙烯酸羧基之间形成了强烈的氢键相互作用。红外图谱中新峰的出现与特征峰的变化, 应归因于聚丙烯酸高分子链上的羧酸基团与烷烃链的引入, 这一结果充分证明了, PAA 已通过强烈的界面相互作用, 成功接枝于蛭石表面或层间。

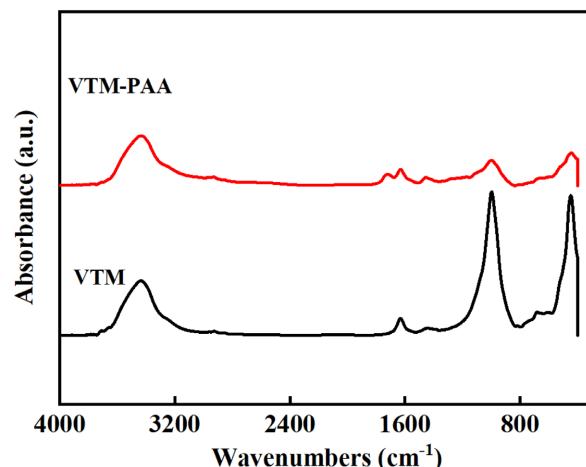


Figure 2. FT-IR spectra of VMT and VMT-PAA

图 2. VMT 与 VMT-PAA 的 FT-IR 谱图

3.3. 比表面积及孔体积结果分析

图 3 呈现了蛭石原样与聚丙烯酸接枝改性蛭石的 N_2 吸附 - 脱附等温线以及对应的孔径分布曲线。从图中可以清晰看出, VMT 和 VMT-PAA 均展现出典型的IV型等温线特征, 并且在相对压力 P/P_0 处于 0.5~1.0 的区间内, 均出现了 H3 型滞后环。这一现象表明, 两种材料内部均存在由片层堆积所形成的狭缝状孔隙结构。经过聚丙烯酸修饰后, 蛭石的比表面积发生了显著变化, 由原来的 $9.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低至 $1.16 \text{ m}^2/\text{g}$; 同时, 总孔容也从 $0.0546 \text{ cm}^3/\text{g}$ 减小至 $0.0086 \text{ cm}^3/\text{g}$, 详见表 1。值得注意的是, 尽管比表面积和孔容均有所下降, 但平均孔径却由 20.99 nm 增至 23.66 nm 。这一系列变化的可能原因在于聚丙烯酸分子成功接枝到了蛭石的表面及层间位置, 堵塞了部分原有的孔隙通道, 进而导致比表面积和孔容的下降。

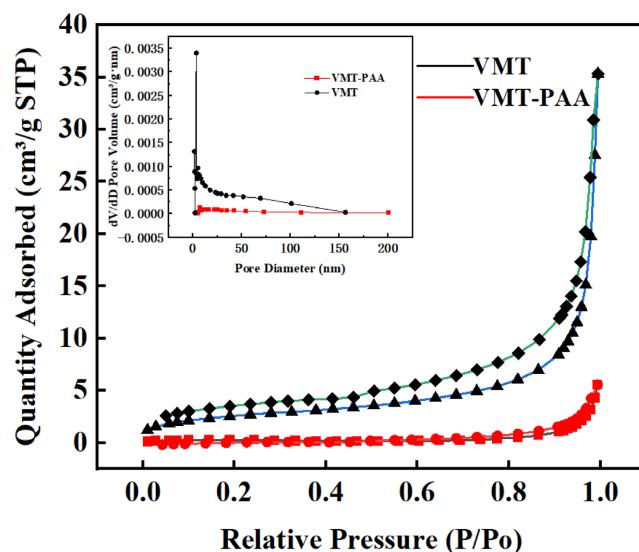


Figure 3. N_2 adsorption desorption isotherms of VMT and VMT-PAA (the inset shows as BJH pore size distribution)
图 3. VMT 和 VMT-PAA 的 N_2 吸附脱附等温线(插图为 BJH 孔径分布)

Table 1. BET specific surface area and pore characteristics of VMT and VMT-PAA
表 1. VMT 和 VMT-PAA 的 BET 比表面积和孔隙特性

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	孔径(nm)
VMT	9.54	0.0546	20.99
VMT-PAA	1.16	0.0086	22.66

3.4. Cr(VI)的测定结果分析

用国标二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T 7466-87)测定水溶液中的 Cr(VI)浓度。经拟合计算的标准曲线为: $y = 0.65x + 0.006$, 如图 4 所示。

3.5. 吸附时间对去除率的影响

称取 0.2 g 吸附剂, 15 mL 模拟废水, 室温条件下在磁力搅拌器上搅拌, 分别在 8 min 、 15 min 、 25 min 、 40 min 、 60 min 、 180 min 、 240 min 、 360 min 、 720 min 、 1440 min 取样, 并用针式过滤器过滤, 然后在紫外可见分光光度计上于 540 nm 处测量溶液中 Cr(VI)的浓度, 并计算吸附剂对水溶液中 Cr(VI)的去除率。由图 5(a)、图 5(b)可知, VMT-PAA 吸附能力优于 VMT, VMT-PAA 随着吸附时间的变化吸光度

逐渐降低去除率逐渐升高，在240 min以后，曲线基本趋于稳定，因此最优吸附时间为240 min。

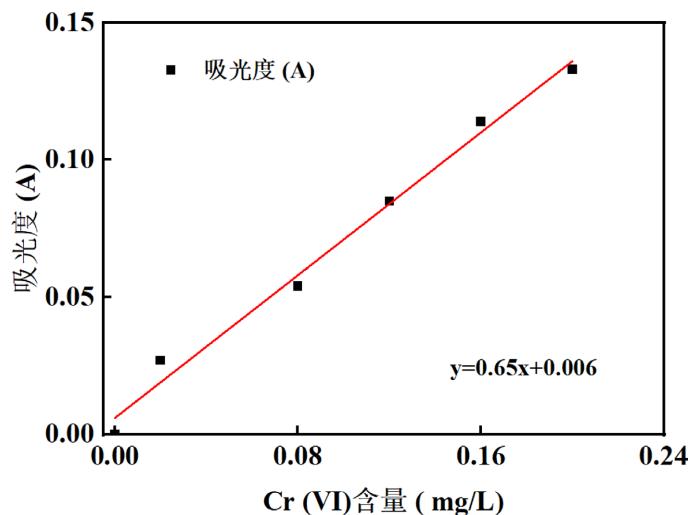


Figure 4. Standard curve of Cr(VI)
图 4. Cr(VI) 的标准曲线

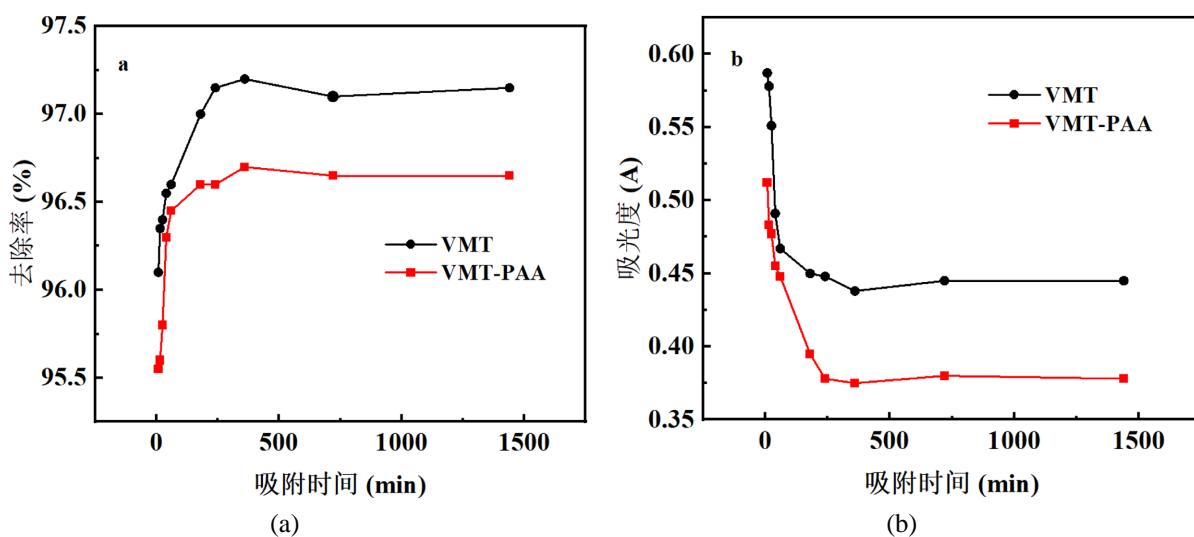


Figure 5. The impact of adsorption time: (a) removal rate-adsorption time relationship chart; (b) absorbance-adsorption time relationship chart

图 5. 吸附时间的影响: (a) 去除率 - 吸附时间关系图; (b) 吸光度 - 吸附时间关系图

3.6. 投加量对去除率的影响

量取15 mL模拟废水，分别称取0.1 g、0.5 g、1 g、1.3 g、1.6 g、1.9 g、2.2 g、2.5 g的VMT-PAA样品，室温条件下在磁力搅拌器上搅拌4 h取样，并用针式过滤器过滤，然后在紫外可见分光光度计上于540 nm处测量溶液中Cr(VI)的浓度，并计算吸附剂对水溶液中Cr(VI)的去除率。由图6(a)、图6(b)可知，吸光度随投加量增加而下降，但投加量超过1.3 g时，吸光度基本不变。VMT随投加量变化去除率基本不变，但VMT-PAA去除率明显上升，并在1.3 g之后保持稳定。由此可知投加量在1.3 g时，吸附达到平衡状态，故最优投加量为1.3 g。对比分析可知，在实验条件一致的情况下，VMT-PAA的吸附能力明显优于VMT。

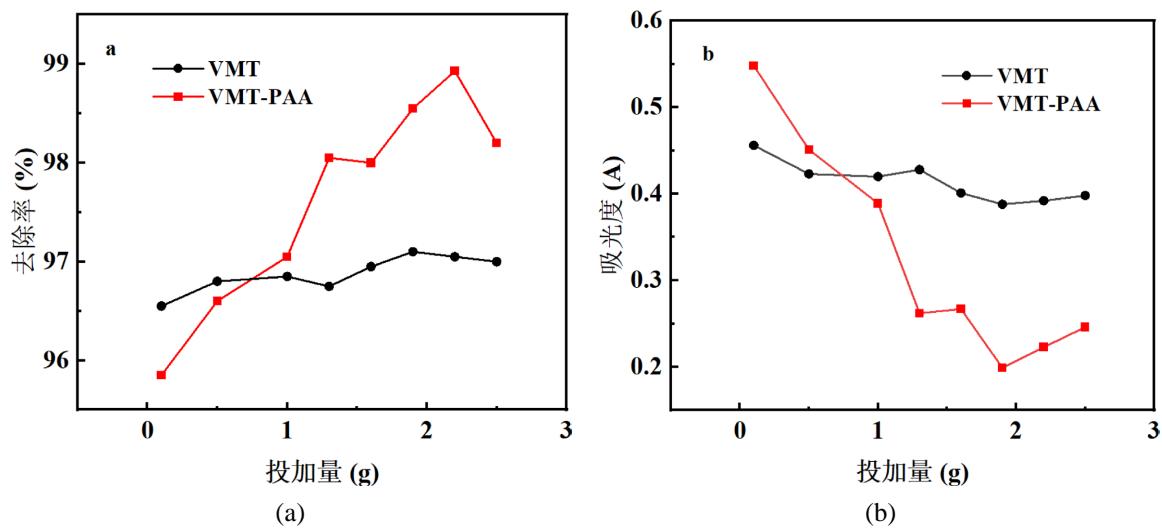


Figure 6. The impact of dosage: (a) removal rate-dosage relationship chart; (b) absorbance-dosage relationship chart
图 6. 投加量的影响: (a) 去除率 - 投加量关系图; (b) 吸光度 - 投加量关系图

3.7. 动力学分析和讨论

为深入探究 VMT-PAA 对 Cr(VI)的吸附机理, 采用伪一级和伪二级动力学模型对实验数据进行拟合分析, 拟合结果如图 7(a)、图 7(b)所示。由图可知, 伪二级动力学模型能够更好地描述吸附过程($R^2 = 0.999$), 远优于伪一级模型($R^2 = 0.892$)。伪二级模型计算得到的平衡吸附量 Q_e 为 1.460 mg/g, 与实验测定值(1.457 mg/g)高度吻合, 进一步验证了该模型的适用性, 较高的伪二级速率常数($k_2 = 0.984 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)表明吸附过程较快。

此外, VMT-PAA 对 Cr(VI)的吸附过程符合伪二级动力学模型, 表明其吸附速率主要受化学吸附机制控制, 这主要归因于接枝到蛭石表面的聚丙烯酸链上富含的羧基(-COOH)官能团, 这些官能团可作为有效的化学吸附位点, 与 Cr(VI)阴离子发生特异性结合[18]。该结论与 FT-IR 分析中观测到羧基特征峰的结果相互印证。动力学分析从理论上证实了聚丙烯酸修饰可显著提升蛭石对 Cr(VI)的化学吸附容量与速率, 为 VMT-PAA 复合材料在实际废水处理中的应用提供了重要理论依据。

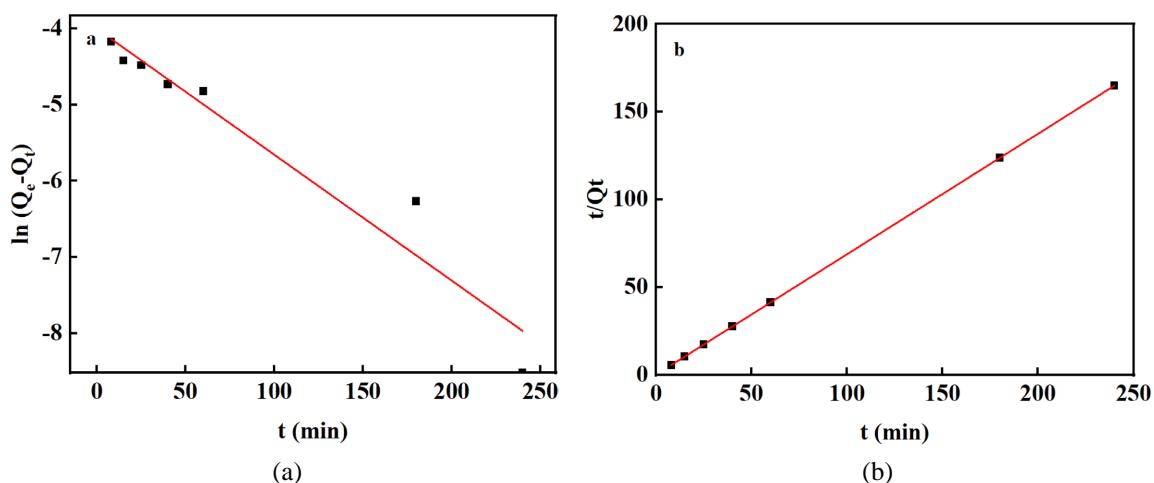


Figure 7. The dynamic fitting curve of VMT-PAA on Cr(VI): (a) pseudo level one; (b) pseudo level two
图 7. VMT-PAA 对 Cr(VI)的动力学拟合曲线: (a) 伪一级; (b) 伪二级

4. 结论

本研究成功以丙烯酸为单体、AIBN 为引发剂合成线性聚丙烯酸，并通过硫酸铝催化将其有效接枝于蛭石表面，制备出新型聚丙烯酸/蛭石复合吸附剂 VMT-PAA，并利用 XRD、FT-IR 和 BET 对其结构进行了表征分析。吸附实验结果表明，VMT-PAA 在吸附时间为 240 min，投加量为 1.3 g/15 mL 下，表现出良好的去除效果。动力学拟合分析表明，VMT-PAA 吸附过程更符合伪二级动力学模型($R^2 > 0.99$)，PAA 链上的羧基为关键吸附位点，表明其以化学吸附为主。本研究为开发高效、低成本、环境友好的 Cr(VI)废水处理材料提供了参考。

基金项目

塔里木大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202510757019)。

参考文献

- [1] 孙静宇, 梁莉莉, 潘欢迎, 等. 壳聚糖/无机物复合吸附剂去除废水中重金属离子的研究进展[J]. 水处理技术, 2025, 51(1): 13-20.
- [2] 张竞哲, 苑高千, 解厚波, 等. 尖晶石型铁氧体处理废水中 Cr(VI)研究现状与进展[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2048-2063.
- [3] Singh, V., Abhishek, K., Nand Rai, S., Singh, S.K., Vamanu, E. and Kumar, A. (2023) Source of Cr(VI) in the Aquatic Ecosystem, Its Genotoxic Effects and Microbial Removal from Contaminated Water. *Green Chemistry Letters and Reviews*, **16**, Article ID: 2267079. <https://doi.org/10.1080/17518253.2023.2267079>
- [4] 林怡辰. 重金属在近岸海域海产品中的富集及其影响机制研究[D]: [博士学位论文]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2021.
- [5] Priya, A.K., Yogeshwaran, V., Rajendran, S., Hoang, T.K.A., Soto-Moscoso, M., Ghfar, A.A., et al. (2022) Investigation of Mechanism of Heavy Metals (Cr⁶⁺, Pb²⁺ & Zn²⁺) Adsorption from Aqueous Medium Using Rice Husk Ash: Kinetic and Thermodynamic Approach. *Chemosphere*, **286**, Article ID: 131796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>
- [6] 陈伟, 俞欣怡, 江洋. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收技术研究进展[J/OL]. 环境工程学报, 1-19. <https://link.cnki.net/urlid/11.5591.X.20250918.1432.004>, 2025-10-13.
- [7] 李发祥, 朱宗强, 孙境求, 等. 脉冲电絮凝-膜分离反应器的膜污染控制机制[J]. 环境工程学报, 2024, 18(3): 808-816.
- [8] 方毓中, 郭玉华, 赵紫薇, 等. 高炉煤气净化处理以及多相催化材料在其碳资源回收利用中的研究现状[J/OL]. 材料导报, 1-39. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250918.0908.004>, 2025-09-27.
- [9] Minakshi, M. and Wickramaarachchi, K. (2023) Electrochemical Aspects of Supercapacitors in Perspective: From Electrochemical Configurations to Electrode Materials Processing. *Progress in Solid State Chemistry*, **69**, Article ID: 100390. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2023.100390>
- [10] Liang, P., Liu, S., Li, M., Xiong, W., Yao, X., Xing, T., et al. (2024) Effective Adsorption and Removal of Cr(VI) from Wastewater Using Magnetic Composites Prepared by Synergistic Effect of Polypyrrole and Covalent Organic Frameworks. *Separation and Purification Technology*, **336**, Article ID: 126222. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126222>
- [11] 于旭彪. 蛭石基吸附材料的制备、改性及其对水中有机污染物的分离机理[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [12] Wang, W. and Wang, A. (2019) Vermiculite Nanomaterials: Structure, Properties, and Potential Applications. In: *Nanomaterials from Clay Minerals*, Elsevier, 415-484. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814533-3.00009-0>
- [13] Mao, S., Shen, T., Han, T., Ding, F., Zhao, Q. and Gao, M. (2021) Adsorption and Co-Adsorption of Chlorophenols and Cr(VI) by Functional Organo-Vermiculite: Experiment and Theoretical Calculation. *Separation and Purification Technology*, **277**, Article ID: 119638. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119638>
- [14] El-Nemr, K.F., Ali, M.A.M., El-Sayed, S.N. and Zahran, M.K. (2017) Physical and Chemical Properties of Gamma-Irradiated Styrene-Butadiene Rubber/Vermiculite Clay Nanocomposites Modified Using Maleic Anhydride. *Polymer Bulletin*, **75**, 3587-3606. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2227-4>
- [15] 郭昌梓, 韩义, 赵婉琴, 等. 聚丙烯酸/海藻酸钠基纳米二氧化钛(PAA/SA@TiO₂)复合水凝胶对氨氮的吸附性能[J].

- 环境化学, 2024, 43(7): 2421-2431.
- [16] 孙源, 董方林, 田维亮, 等. CoFe-LDHs/VMT 催化剂高效电解尿素性能探究[J]. 现代化工, 2024, 44(3): 160-167.
 - [17] Arkaban, H., Barani, M., Akbarizadeh, M.R., Pal Singh Chauhan, N., Jadoun, S., Dehghani Soltani, M., *et al.* (2022) Polyacrylic Acid Nanoplatforms: Antimicrobial, Tissue Engineering, and Cancer Theranostic Applications. *Polymers*, **14**, Article No. 1259. <https://doi.org/10.3390/polym14061259>
 - [18] 任海月. HTAB-EDTA/DXN 复合改性蒙脱土对水溶液中 Cr(VI)吸附研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 西北大学, 2020.