

改性膨润土吸附处理重金属离子的研究进展

邹成龙, 梁吉艳, 姜伟, 沈欣军, 孟静 (沈阳工业大学理学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要 改性膨润土吸附重金属离子具有优良的性能, 作为环境吸附材料具有广阔的应用前景。总结了近年来膨润土对重金属吸附处理的应用研究情况, 指出了改性膨润土用于处理重金属废水的不足和今后的研究重点, 包括再生回收利用、被吸附物质的回收利用。

关键词 改性膨润土; 重金属离子; 吸附

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)10-0053-03

Research Progress of Adsorption of Heavy Metal Ions with Modified Bentonite

ZOU Cheng-long, LIANG Ji-yan, JIANG Wei et al (School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110870)

Abstract Modified bentonite showed excellent performance to adsorb heavy metal ions, and it has a broad prospect as an environmentally friendly material. All kinds of bentonite modification technology for heavy metal adsorption in recent years were summarized. Some problems of the modified bentonite used in heavy metal wastewater treatment and advanced research directions in future were pointed out. Regeneration recyclings of bentonite and material adsorbed had become the focus of research.

Key words Modified bentonite; Heavy metal ions; Adsorption

随着我国工农业水平的迅速提升, 矿产资源的大量开发、工业废弃物的超标排放, 引起严重的重金属污染^[1]。重金属离子不可降解, 生物致毒性强, 会随着生物链迁移转化而在人体中富集, 造成人体中毒, 出现生理受阻、发育停滞等受害症状, 甚至死亡^[2]。

吸附法用于处理重金属离子废水高效经济, 膨润土作为高效廉价的环境吸附材料, 是目前的研究热点。膨润土较大的离子交换容量和极强的吸附能力, 用于重金属阳离子吸附具有较好的效果^[3-4]。但天然膨润土的一些不足严重制约其在环保领域的应用。膨润土改性研究拓宽了其在环保方面的应用, 为当前严重的水体重金属污染提供了新材料。笔者综述了近年来关于膨润土的改性原理、常用的改性方法及吸附重金属离子的机理等研究进展, 以期对改性膨润土吸附重金属应用研究提供参考。

1 膨润土的改性

天然膨润土吸附重金属离子存在以下不足: 表面硅氧结构具有较强的亲水性, 层间阳离子易发生水合, 被吸附的重金属离子易解析; 膨润土晶胞层间距较小, 杂质离子阻塞孔道, 限制其阳离子交换能力; 膨润土具有高度的悬浮性, 使用过程中难以沉淀分离回收。为弥补以上缺陷, 国内外研究者采用多种改性方法以提高膨润土的水处理性能^[4-5]。

膨润土改性的基本原理是利用其层间水分子和阳离子的可交换性, 经过物理或者化学方式处理, 改变其表面性质和层间结构, 提高其重金属离子的吸附性能^[6]。膨润土的改性多是在膨润土活化的基础上选用针对废水特点的改性剂和改性工艺而制备出性能优越的膨润土^[7-8]。目前常用的改性方法可分为活化、无机柱撑、有机柱撑和无机-有机复

合柱撑等。

2 活化改性

膨润土活化改性的处理方法可以分为热活化法、酸活化法、盐活化法、氧化法等。

2.1 热活化改性 热活化改性机理是在高温条件下使膨润土失去表面水、水化水和结构骨架中的结合水以及空隙中的一些杂质, 减小水膜对污染物质的传质阻力, 增大其空隙率、表面积, 增加阳离子交换容量, 改善吸附性能^[9-10]。热活化时间以 2.0 h 较好, 温度不宜超过 500 °C, 否则会破坏结构骨架, 反而降低了孔隙率和孔径, 破坏有利吸附的构造, 甚至完全丧失了离子交换的性能, 也增加了处理成本^[11]。

肖利萍等^[12]采用焙烧膨润土吸附处理 Mn^{2+} 废水, 结果表明, 500 °C 煅烧处理 1.5 h 后, 在 pH 为 6、25 °C 条件下对 Mn^{2+} 吸附 60 min 后, 去除率在 96.0% 以上, 吸附过程符合 Langmuir 等温方程, 属于单分子层吸附。Naseem 等^[13]在 150 ~ 200 °C 下制备了一系列活化膨润土, 对废水中 Pb^{2+} 的去除率均在 96.0% 以上; 焙烧膨润土的吸附容量不受重金属浓度的影响。李梦耀等^[14]采用 300 ~ 600 °C 焙烧的天然膨润土吸附处理含 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 模拟废水, 结果表明, 性能最优的焙烧温度为 450 °C, 相对于原土, 膨润土对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别提升 28.0% 与 31.7%。

2.2 酸活化改性 酸活化改性是将膨润土浸于酸溶液中, 于 100 ~ 150 °C 处理一段时间^[15]。活化机理是利用 H^+ 置换层间 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子, 从而削弱层间的结合力, 导致层间晶格裂开、层间距扩大、比表面积显著提高; 同时酸化处理可以去除膨润土结构通道中的杂质, 疏通层间孔道, 增大孔容积, 从而改善吸附性能^[16-17]。

王代芝等^[18]研究了酸活化膨润土处理高浓度 Pb^{2+} 废水, 结果表明, 吸附效果主要受 pH 影响, 吸附效果在 pH 为 5 ~ 9 条件下较好, 在 pH < 5 下不理想; pH 为 5 ~ 9 时, 按 Pb^{2+} 和土的质量比为 2: 150 投加, 吸附 30 min 达到平衡, Pb^{2+} 吸附率在 99% 以上, 处理后 Pb^{2+} 的浓度满足国标中第一类污染物排放要求。于瑞莲等^[19]研究采用硫酸活化天然

基金项目 辽宁省“百千万人才工程”项目(2013921050); 辽宁省科学技术计划项目(2015229002); 沈阳市科技计划项目(F16-154-9-00); 第七届格平绿色行动——辽宁环境科研“123工程”(CEPF2014-123-1-6)。

作者简介 邹成龙(1989—), 男, 江西高安人, 博士研究生, 研究方向: 水污染控制技术及环境功能材料。

收稿日期 2017-02-03

膨润土处理含 Cu^{2+} 废水,结果表明,pH 为 7、振速 150 ~ 160 r/min、用量为 8 g/L 时,吸附初始浓度为 13.6 mg/L Cu^{2+} 的废水 30 min 后, Cu^{2+} 的去除率可达 99.9%,处理后 Cu^{2+} 的浓度达到国家排放标准。

2.3 盐活化改性 膨润土的盐活化改性机理是利用 Na^+ 、 Mg^{2+} 等金属阳离子可以平衡硅氧四面体上的负电荷,这些低价、大半径的离子和结构单元层之间作用力较弱,使层间阳离子有可交换性;同时由于在层间溶剂的作用下蒙脱石可以剥离、分散成更薄的单晶片,增加膨润土内表面积^[20-21]。膨润土的钠化改性是一种常用的盐活化方式,改变钙基蒙脱石层间 Ca^{2+} 的阳离子交换能力,但其远小于 Na^+ 的性状^[22-23]。

胡振琪等^[22]研究发现,钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 的吸附作用主要为离子交换,饱和吸附量为 8.45 mg/g;投加改性膨润土在 Cd^{2+} 污染土壤中可促进植株生长,降低植株中重金属含量。刘永红等^[23]研究发现,pH 对盐改性膨润土吸附 Zn^{2+} 的效果基本没有影响。Olu-owolabi 等^[24]采用硫酸盐和磷酸盐改性膨润土,结果表明,改性后的膨润土对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 具有较好的吸附效果。

2.4 微波活化改性 微波活化法是在一定条件下对膨润土进行微波辐射处理,可使膨润土或改性膨润土的微观结构发生变化^[25-26]。

黄琳^[27]对比研究了微波活化土与钠化土对蓄电池厂排放的酸性废水中 Pb^{2+} 的吸附性能,结果表明,微波活化改性有机土的吸附能力更强,用量为 5 g/L 时对废水中 Pb^{2+} 的去除率达 99.6%。马少健等^[28]研究了微波活化膨润土吸附去除 Cu^{2+} 的效果,结果表明,微波辐射活化膨润土对 Cu^{2+} 的吸附去除率高,吸附容量大,吸附平衡快,与马弗炉高温活化相比,微波活化膨润土工艺简单,可节省处理成本。

2.5 其他 目前,除了常用的膨润土活化改性方法外,还有一些其他方法。罗道成等^[29]采用热处理、酸化处理、离子交换处理等组合方法改性天然膨润土,对比研究改性膨润土和天然膨润土吸附 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的性能,结果表明,在 pH 为 5,25 °C 时,改性膨润土对 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的饱和吸附量均高于天然膨润土,处理含 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 初始浓度分别为 31.2、27.5、24.3 mg/L 的电镀废水,处理后废水中 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的浓度显著低于国家排放标准,而采用天然膨润土 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的浓度则不达标。

3 膨润土柱撑改性

柱撑膨润土的形成机理是利用柱化剂离子与膨润土层间发生离子交换反应,进入膨润土层间,占据层间可交换离子的位置,按照柱化剂的不同分为无机柱撑改性、有机柱撑改性和无机-有机柱撑改性^[30]。

3.1 无机柱撑改性 无机柱撑膨润土是将柱化剂中的聚合羟基金属阳离子通过离子交换的方式进入膨润土层间,增大膨润土的层间距,然后在热处理的条件下,柱撑膨润土首先脱去层间和微孔水,其次柱化剂发生脱水或脱羟基反应,而使金属氧化物在膨润土层间形成像柱子一样将 2:1 单元层桥

联并撑开形成的新型复合材料。通过无机离子柱撑可以提高其对水中污染物的吸附性能和选择性^[31]。

翁国坚等^[32]采用铝钴柱撑膨润土处理含 Cr^{6+} 废水,结果表明,对 Cr^{6+} 的吸附效果改性膨润土明显高于天然膨润土,当 pH 为 2、膨润土用量为 6 g/L,对初始浓度为 500 mg/L Cr^{6+} 废水的去除率在 99.0% 以上。马勇等^[33]研究采用铝钴柱撑膨润土吸附处理含 Cr 废水,结果表明,改性膨润土的吸附效果明显好于天然膨润土。当 pH 为 4,投加 6 g/L 处理 30 mg/L Cr^{6+} 废水,反应 30 min 后去除率为 66.5%。任广军等^[34]研究采用自制的铁铝柱撑膨润土吸附水中的 Pb^{2+} 离子,采用 0.5 g 改性膨润土吸附处理 25 mL 50 mg/L Pb^{2+} 废水,60 min 内达到吸附平衡,吸附率为 88.4%。

3.2 有机柱撑改性 膨润土有机柱撑改性的机理是采用有机物与蒙脱石中原先存在的水合无机阳离子进行离子交换,依靠化学键力与膨润土结合成有机膨润土^[35]。膨润土有机柱撑改性可分为单阳离子、双阳离子、阴阳离子柱撑改性^[9]。

杨明平等^[36]采用溴化十六烷基三甲胺改性后的有机膨润土吸附处理含 Cr^{6+} 工业废水,最佳工艺条件下对 Cr^{6+} 的去除率在 98.0% 以上。苏玉红等^[37]研究 2 种膨润土对模拟废水中 Pb^{2+} 的吸附性能,结果表明,有机改性可以提高膨润土的吸附性能,室温下对水中 Pb^{2+} 的吸附量为天然膨润土的 2.0 ~ 6.5 倍,主要吸附作用来源于膨润土的表面,吸附均符合 Langmuir 吸附等温式;吸附性能与改性所采用改性剂有关。孙洪良等^[38]采用季铵盐阳离子 (CTMA⁺) 和有机螯合剂 (Am) 复合改性膨润土,制得一系列改性膨润土,然后进行 Pb^{2+} 吸附试验。结果表明,改性膨润土能有效去除 Pb^{2+} ;吸附 Pb^{2+} 后的 N-H 吸收峰向低频方向移动,说明 Pb^{2+} 和膨润土层间的 Am 形成了稳定的配合物。

3.3 无机-有机联合改性 无机改性能够提高膨润土的吸附容量,拓宽 pH 应用范围、降低其他无机离子的影响;而有机改性可以大幅提高膨润土对重金属的特性吸附。采用无机-有机联合改性,改性后的复合膨润土兼有 2 种改性膨润土的优良特性^[5]。

Zhu 等^[39]在聚合羟基铝柱撑膨润土改性的基础上,分别采用三甲基硅烷和十八烷基三氯甲烷对进行表面接枝改性,制得了复合改性膨润土,表征分析表明,三甲基硅烷和十八烷基三氯甲烷通过共价键成功接到膨润土层中。邵红等^[40]制备了一系列 Fe-Ti-CTMAB 复合改性膨润土,用于吸附处理 20 ~ 70 mg/L Cr^{6+} 废水,吸附性能明显优于天然膨润土,去除率均大于 95.0%。

3.4 磁性负载膨润土 当前使用的膨润土大多以粉末投放状,使用后悬浮于水溶液中难以快速分离。利用磁性载体技术,将强磁性铁氧化物负载于膨润土制成磁性膨润土复合材料。在废水处理过程中,利用膨润土的强吸附性能来吸附各种污染物,处理完成后采用磁分离技术方便、快速地从悬浮液中回收再生、实现循环利用^[6,41]。

李文兵等^[42]在 Al-Fe 柱撑膨润土上负载磁性纳米 Fe_3O_4 ,制备出磁性复合材料 (Fe_3O_4 /柱撑膨润土),结果表

明,纳米 Fe_3O_4 以化学键均匀分布在膨润土表面。陈亮^[43]研究了磁性膨润土复合材料用于溶液中 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 的吸附性能,结果表明,复合材料对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 吸附动力学均符合拟二级动力学模型;低 pH 时,复合材料对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 的吸附去除受离子浓度的影响较大,吸附的主要作用因素是离子交换或者是外层络合;在高 pH 时,吸附的主要作用因素是内层络合或者表面沉淀;吸附热力学数据表明吸附是自发吸热的过程。

4 展望

改性膨润土应用于处理重金属废水具有成本低、操作简单、吸附效果好等优越性,但是在应用中还存在一些缺点,需要从以下几方面进行深入研究。

(1) 目前改性膨润土吸附处理重金属废水研究仍处于实验室规模阶段,且多数处理对象污染物单一,而实际中的废水成分较复杂、处理难度大,应该在实际废水处理上进行应用研究。

(2) 多数改性后的膨润土仍是粉末状,使用后悬浮于溶液中难以分离,因此,应加强膨润土沉淀分离技术研究。

(3) 研究膨润土的再生回收利用、被吸附的重金属脱附回收,实现吸附剂重复利用与废水资源化、降低处理成本。

(4) 进一步系统研究改性膨润土对各类重金属离子的特性吸附、机理及动力学,为其在废水处理及污染环境修复中的应用提供理论依据。

参考文献

[1] 周启艳,李国葱,唐植成. 我国水体重金属污染现状与治理方法研究[J]. 轻工科技,2013(4):98-99.

[2] 孙铁珩,周启星,李培军. 污染生态学[M]. 北京:科学出版社,2001.

[3] 宋国君,殷兰兰,王俊荣,等. 膨润土改性及其在污水处理中的应用进展[J]. 青岛大学学报(工程技术版),2004,19(4):35-39.

[4] 徐媛媛,辛晓东,郑显鹏,等. 改性膨润土吸附重金属离子的研究与进展[J]. 工业水处理,2009,29(5):1-4.

[5] 孙长顺,金奇庭,郭新超,等. 无机柱撑膨润土对有机锡废水中锡的吸附研究[J]. 环境污染与防治,2007,29(10):749-753.

[6] 曹吉林,陈学青,刘秀伍,等. 磁性膨润土净水剂制备及其应用[J]. 天津大学学报,2007,40(4):457-462.

[7] 赵振,许中坚,邱喜阳,等. 阴-阳离子有机膨润土制备及其对铅离子的吸附[J]. 环境工程学报,2012,6(12):4405-4411.

[8] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展[J]. 环境科学进展,1998,6(3):53-61.

[9] 孙洪良. 复合改性膨润土对水中有机物和重金属的协同吸附研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.

[10] 陈文娟. 改性膨润土对水中有机污染物和重金属的吸附研究[D]. 上海:东华理工大学,2013.

[11] 刘力章,马少健. 废水处理用膨润土改性方法综述[J]. 有色矿冶,2005,21(S1):110-112.

[12] 肖利萍,孙晓明,潘纯林,等. 焙烧颗粒膨润土的制备及其对废水中 Mn^{2+} 的吸附研究[J]. 工业给排水,2011,37(3):133-135.

[13] NASEEM R,TAHIR S S. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent[J]. Wat Res,2001,35(16):3982-3986.

[14] 李梦耀,钱会. 膨润土的改性及吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(5):49-51.

[15] 王连军,黄中华,刘晓东,等. 膨润土的改性研究[J]. 工业水处理,1999,19(1):9-11.

[16] LI L X,DONG J H,LEE R. Preparation of α -alumina-supported mesoporous bentonite membranes for reverse osmosis desalination of aqueous solutions[J]. J of Colloid and Interf Sci,2004,273(2):540-546.

[17] EREN E,AFSIN B. An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD,IR,DTA study[J]. J of Hazard Mater,2008,151(2/3):682-691.

[18] 王代芝,姬艳萍. 酸改性膨润土处理含铅废水的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2005(2):44-46.

[19] 于瑞莲,胡松任. 酸改性膨润土处理含 Cu^{2+} 废水实验研究[J]. 非金属矿,2004,27(4):48-49.

[20] 杨有学. 我国膨润土及其无机产品[J]. 无机盐工业,1991(3):40-44.

[21] MOLERA M,ERIKSEN T,JANSSON M. Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities [J]. Appl Clay Sci,2003,23(1/2/3/4):69-76.

[22] 胡振琪,杨秀红,高爱林. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. 金属矿山,2004(6):53-55.

[23] 刘永红,万信标,李爱华,等. 膨润土的改性及其对水体中 Zn^{2+} 的净化作用[J]. 化学与生物工程,2007,24(3):34-35.

[24] OLU-OWOLABI B I,UNUABONAH E I. Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay[J]. J of Hazard Mater,2010,184(1/2/3):731-738.

[25] 王桂萍,李真,王桂燕. 膨润土的改性方法及其在废水处理中的应用研究进展[J]. 沈阳理工大学学报,2010,29(4):88-94.

[26] 王艳,苗康康,姜红波,等. 膨润土改性的研究进展[J]. 贵州化工,2011,36(1):26-29.

[27] 黄琳. 微波改性膨润土对含铅废水的吸附过程研究[D]. 南昌:江西理工大学,2007.

[28] 马少健,李长平,陈建新. 微波焙烧活化膨润土处理 Cu^{2+} 废水的研究[J]. 金属矿山,2004(6):56-60.

[29] 罗道成,刘俊峰,陈安国. 改性膨润土的制备及其对电镀废水中 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的吸附性能研究[J]. 中国矿业,2003,12(11):53-55.

[30] 徐少辉,刘晓东. 柱撑膨润土的制备及其在工业废水处理中的应用进展[J]. 中国粉体工业,2008(2):18-21.

[31] VOLZONE C,GARRIDO L B. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions[J]. J of Environ Manage,2008,88(4):1640-1648.

[32] 翁国坚,李湘祁,汤德平,等. 铝锆柱撑蒙脱石处理 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水的应用研究[J]. 福州大学学报(自然科学版),2003,31(1):116-119.

[33] 马勇,邵红,王恩德,等. 铝钽柱撑系列改性膨润土处理含铬废水的应用研究[J]. 环境科学研究,2004,17(4):48-50.

[34] 任广军,王颖,王昕,等. Fe-Al 柱撑膨润土对水溶液中铅离子的吸附性能研究[J]. 材料保护,2007,40(8):79-81.

[35] ZHU L F,ZHU R L. Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochem Eng Aspects,2008,320(1/2/3):19-24.

[36] 杨明平,傅勇坚. 用有机膨润土吸附处理含铬(VI)废水的研究[J]. 材料保护,2006,39(2):67-69.

[37] 苏玉红,王强. 有机膨润土对重金属离子的吸附性能研究[J]. 新疆有色金属,2002(3):24-26.

[38] 孙洪良,朱利中. 表面活性剂改性的螯合剂有机膨润土对水中有机污染物和重金属的协同吸附研究[J]. 高等学校化学学报,2007,28(8):1475-1479.

[39] ZHU L Z,TIAN S L,ZHU J X,et al. Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation[J]. J of Colloid and Interf Sci,2007,315(1):191-199.

[40] 邵红,孙伶. 水处理用铁钛改性膨润土及其制备方法:200610135157.0 [P]. 2007-08-15.

[41] 赵晓东,冯启明,王维清. 磁性膨润土的制备及其性能研究[J]. 非金属矿,2010,33(2):15-17.

[42] 李文兵,李海健,万栋,等. 柱撑膨润土负载纳米磁性 Fe_3O_4 复合材料的制备及表征[J]. 环境工程,2014,32(11):77-81.

[43] 陈亮. 磁性膨润土复合材料吸附重金属离子及放射性核素的研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2012.