

# Research Progress of Adsorption of Heavy Metal Wastewater by Modified Sepiolite

Yingying Zhou<sup>1</sup>, Bozhi Ren<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

<sup>2</sup>Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Email: 1396777046@qq.com, 564975554@qq.com

Received: Mar. 25<sup>th</sup>, 2017; accepted: Apr. 10<sup>th</sup>, 2017; published: Apr. 13<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Heavy metals in the environment can not be degraded, only adsorbed and transferred; the toxicity and lethality have been widely concerned. So far, the adsorption method is recognized as the most efficient method. Modified sepiolite with its unique properties is widely used. At present, the methods of modification of sepiolite are as follows: Method of modified sepiolite under high temperature, method of modified sepiolite under acid condition, method of modified sepiolite under hydrothermal condition, method of modified sepiolite under organic condition, method of modified sepiolite by exchanged ion. The modified sepiolite has been made some progress in research of the adsorption of heavy metals in treating wastewater.

## Keywords

Sepiolite, Modification, Adsorption, Heavy Metal

---

# 改性海泡石吸附重金属废水的研究进展

周莹莹<sup>1</sup>, 任伯帜<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>湖南科技大学, 土木工程学院, 湖南 湘潭

<sup>2</sup>湖南科技大学, 页岩气资源利用湖南省重点实验室, 湖南 湘潭

Email: 1396777046@qq.com, 564975554@qq.com

收稿日期: 2017年3月25日; 录用日期: 2017年4月10日; 发布日期: 2017年4月13日

---

## 摘要

环境中的重金属是不能被降解的, 只能发生吸附和转移, 因其毒性和致死性而得到广泛关注。目前为止

吸附是公认的最高效处理方法,改性海泡石以其特有的性质得到广泛的应用。目前海泡石改性的方法有:高温改性法、酸改性法、水热处理法、有机改性法、离子交换法,改性活化的海泡石在吸附废水中的重金属应用研究中取得了一定的进展。

## 关键词

海泡石, 改性, 吸附, 重金属

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

环境问题一直以来都被人们所关心,随着经济的发展,环境问题更加突出亟待解决,其中重金属以其较强的毒理性、致死效应和难处理尤为突出。重金属污染可以从矿区的开采、金属冶炼、化学化工等行业的不同途径进入环境中,造成严重的污染。在治理含金属污染物废水方面以吸附法最为高效低耗。海泡石本身所具有的优点有:储备量大、开采及加工成本低、效能优异、低污染和重复利用率高等。但是海泡石由于自身的底载荷能力、相对小的金属结合常数和对金属类型化的选择性限制的其吸附性能[1]。活化改性后的海泡石以其独特的层状结构和庞大的比表面大大弥补了其自身固有的局限性,逐渐成为近些年来在处理重金属废水方面研究的热点。本文主要叙述海泡石原料的基本结构、基本改性的方法以及在处理重金属污染废水方面的应用研究。

## 2. 海泡石的基本性质

海泡石是一种纤维状黏土类矿物,其晶体体系是属于S型的单斜晶或斜方晶体,其结构是层链的镁硅酸盐类或是镁铝硅酸盐类的黏土矿物。在其结构中共有3种类型的吸附活动中心:1)处于硅氧四面体中的氧原子。由于硅氧四面体结构只存在小部分的类质同象代替,以氧原子为其提供弱电荷,因此被吸附物与海泡石之间存在着较弱的作用力。2)海泡石边缘部分与水分子(此处的水分子是与 $Mg^{2+}$ 配位),与被吸附物之间生成氢键。3)硅氧四面体的最外的边缘部分,因Si-O-Si键断裂会产生离子团Si-OH,离子团与其在外表面被吸附的分子之间相互作用,还可以和某些有机物之间相互作用形成共价键[2]。

海泡石, $Si_{12}Mg_{30}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ ,其特点是由硅氧四面体所构成的六角环都是按上下相反方向对向排列,且硅氧四面体间还与八面体氧和氧氧群所连接,处在八面体的中心,同时在晶体结构中还存在着一系列的晶道,使得其拥有极大的内部表面,水分子可进入其中。海泡石具有很强的吸附性以及极高的热稳定性(耐高温可达 $1500^{\circ}C \sim 1700^{\circ}C$ ),用途多达130余种,是应用最广泛的矿物材料之一。

## 3. 海泡石改性处理方法

海泡石的改性处理是通过一定的物理化学的手段,处理过程中定向的改变其物理化学特性,弥补其本身的局限性。具体方法如下:

### 1) 酸改性法

海泡石的酸改性法是其活化改性中较为常见的方法,目的在于修饰它的内部构造及孔径,并改变它的表面性质及增强其活性,主要是使用无机强酸对其进行活化,改性机理为:①用改性酸剂中的氢离子

取代骨架中的镁离子, 经过酸化处理后, 海泡石中的 Si-O-Mg-O-Si 键演变成 Si-O-H 键, 其中夹在硅氧四面体片中的镁氧八面体片会发生部份解构现象, 结构中的通道将会被连通并得到一定的扩张, 表面积显著增大; ② 酸处理能够清除海泡石内部的部分杂质而使得其孔体积增大。酸改性活化的机理基本上为改性酸剂中的氢离子取代海泡石结构中的镁离子, 海泡石在酸化后 Si-O-Mg-O-Si 键转变为两个 Si-OH 基, 即在出现了“敞开”的结构状态, 此时各通道间相互连接, 表面积显著增大[3]。

## 2) 高温下改性

海泡石高温活化是指其在高温处理时的结构调整、热相变、脱水的过程。左勤勇[4]等在所进行的高温活化实验中发现, 其比表面积会随着处理温度的不断升高而不断增加, 大约处于 250℃左右时会达到最大化。王吉中等[5]的研究发现, 当其焙烧温度处于 100℃~1000℃下时, 它吸附以及脱色性能会随处理条件的不同而有所不同。当处在室温至 300℃阶段时, 主要是脱去海泡石中的吸附水, 海泡石的结构并未发生任何改变; 当处在 300℃~800℃阶段时, 主要是脱去其中的结晶水, 此时它的结构将产生改变; 当处在 800℃~1000℃阶段时, 主要是脱去其结构中的羟基水, 这一过程中它的结构将完全被破坏, 矿物里面的成分将重新组合。相关实验结果表明当焙烧温度在 200℃~300℃条件下时, 海泡石的各种性能会出现明显提高, 而焙烧温度在 300℃~800℃下时, 其性能将会有所减弱。

## 3) 离子交换法改性

用其他金属离子置换出镁离子, 在该条件下海泡石内部结构发生较大变化问题。李松军[6]等的研究发现, 在引入高价态的金属阳离子之后可以诱导出现强的表面酸性。在这一过程中, 若引入价态越高的离子, 则其诱导出出现的酸性越强; 若是以低价态的离子的引入则有可能会产生强碱中心。在此类矿物中的阳离子普遍会出现置换现象, 通常情况下这种现象是出现在结构的八面体中, 有时这种现象也会出现在四面体中。在晶体结构中, 若是阳离子发生了以上的置换现象必将会出现正电荷亏损的状态, 电荷上的损失除去一小部分是由八面体结构中的 OH<sup>-</sup>置换 O<sup>2-</sup>产生的电荷差来弥补外, 主要还是靠层间吸附的其它阳离子来进行电荷补偿, 如 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>等。另外, 在海泡石的结构中也可以出现的等价阳离子置换的现象, 如 Fe<sup>3+</sup>置换 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>置换 Mg<sup>2+</sup>, 但这些置换并不会引起其电荷分布上的变化[6]。

## 4) 水热处理法改性

海泡石的吸附性能很大程度上与其比表面积有关, 随着内外比表面积增大而增强, 一般增加海泡石的比表面的方法有以下两种, 一种是进行超细化处理, 使其外表面积增加, 另一种是对其进行酸浸和加热处理, 此方法能够除掉海泡石中的镁以及孔隙中存在的部分水, 以此来增加其内表面积。后者又称海泡石的“活化”, 而前者处理又是后者处理的基础。目前常对矿物细微化处理方法有: 粉碎、水溶胀、强力搅拌等。在生产实践中, 如何通过某些处理之后得到的纤维状海泡石既超细化又便于分离且均匀分散, 是目前亟待解决的问题[7]。

## 5) 有机改性

海泡石的有机改性方法目前主要有 2 种: ① 使用偶联剂或者某些表面处理剂对海泡石进行活化改性; ② 使用有机金属配合物对海泡石进行活化改性。

利用偶联剂或某些表面处理剂处理海泡石原料后能很好的提高它的分散性, 目的在于提高其与高分子材料相互之间的粘性。有机活化改性的基本原理是利用其表面的酸活性中心以及一些其它的活性基团。目前已应用的有机改性的试剂有很多。许多专家学者已成功运用有机物对海泡石矿物进行活化改性, 比如: 喻亚琴[8]等使用十八烷基铵盐来进行有机改性, 杨胜科[9]等使用十二烷基磺酸钠和十六烷基三甲基溴化铵联合多条件下处理取均得较好结果。

#### 4. 改性海泡石在重金属废水应用研究

海泡石本身所具有的优点有: 储备量大、开采及加工成本低、效能优异、低污染和重复利用率高, 逐渐成为近些年来在处理单一金属污染物或多种金属污染物废水方面研究的热点。改性活化后的海泡石以其特有的层状结构和庞大的比表面使其比原料性能更加优异, 因此在重金属处理方面的应用更加广泛 [10]。通过粘土矿物本身所具有的 $\equiv\text{Si-O-}$ 基团与含有特定金属螯合功能的试剂反应, 从而在粘土矿物中引入新的特殊官能团, 以增强其对废水中污染金属的结合能力和选择性。然而, 在引入某些特殊官能团之后其对重金属的去除能力增强并不明显。例如 Mercier 和 Detellier [1]发现当在麦羟硅钠石和斜水矽钠石层间嫁接巯基之后, 其对重金属的结合能力提升甚微。谢婧如[11]等利用巯基乙酸改性天然海泡石, 研究表明, 引入了巯基, 表面变得更加光滑, 空隙增多, 且带有更多的负电荷, 有利于提高其对  $\text{Hg(II)}$  的吸附能力。研究发现, 获得巯基改性海泡石在最佳条件下去除废水中  $\text{Hg(II)}$  的高达 93.67%;  $\text{Cd(II)}$  的去除率为 96.44% [12]。李琛[13]等研究发现, 采用  $\text{HCl}$  进行活化改性, 并用在含重金属  $\text{Ni}^{2+}$  废水中, 此时改性海泡石在处理某电镀废水重金属污染物的去除率高达 98.39%。盐酸改性海泡石实验结果表明: 活化改性后的海泡石对重金属离子均有比较理想的吸附性能, 依次为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , 对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子的吸附比率分别为 43.9%、40.7%、28.7% [14]。当焙烤处理的温度在  $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ , 之后再经过酸处理, 所得的活化材料对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附去除率可达 85%~96% [15]; 侯立臣等[16]用热或酸对海泡石进行处理, 所得的材料对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率可达 80% 以上。Maria Franca Brigatti 等[17]发现酸改性海泡石对工业废水中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  金属阳离子有良好的去除能力, 吸附能力顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。使用酸、热联合处理对海泡石原矿进行改性后, 对常见重金属废水的吸附去除率可达 80% 以上, 吸附特征能很好地被 Freundlich 等温式模拟[18]。在微波辐照联合铁的处理条件下对海泡石进行活化改性, 理论对含  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附去除率可达 99%, 实际实验中最高去除率为 95% 左右[19]。微波辅助硫酸亚铁改性海泡石制备工艺, 在分析各因素显著性及其交互作用的基础上, 得出海泡石改性处理含  $\text{Pb}$  废水去除率理论上可达 99%, 实际最高去除率为 95.5% [20]。于生慧等[10]基于海泡石进行原位酸碱处理, 制备出纳米级海泡石, 大大增强了其吸附效能。

#### 5. 结语

本文主要分析了海泡石的结构、性质以及其改性方法和基础研究, 由于其本身存在的局限性限制了海泡石在各个方面的应用, 对其改性迫在眉睫, 讨论了现条件下海泡石改性的主要方法及其机理以及近些年来海泡石在改性过程中的研究。海泡石虽研究较多, 但是尚未达到完全充分利用其固有特性, 目前对海泡石磁化改性, 很有效的缩小了实际比表面积和理论比表面积之间的差距, 使得  $\text{Si-O-Mg-O-Si}$  基团发挥更好的作用。在污染治理中, 改性后单一金属吸附并不能推广使用, 现在更加注重在治理综合污染废水中的竞争吸附作用。生物技术的发展, 将生物颗粒于与修饰技术相结合, 为同时治理有机废水和重金属废水提供新的途径, 将水厂中的剩余污泥循环引入, 更加高效实用。

#### 基金项目

国家自然科学基金(No.41472328)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Mercier, L. and Detellier, C. (1995) Preparation, Characterization, and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, **29**, 1318-1323.
- [2] 帅达, 黄朋勉, 杨春子, 夏志维, 徐果果, 刘自力, 董君英, 伍玉刚, 马岚. 海泡石载体催化剂的研究进展[J]. 广

- 州化工, 2011, 39(4): 4-7.
- [3] 王雪琴, 李珍, 杨友生. 海泡石的改性及应用研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(3): 11-14.
- [4] 左勤勇, 高玉杰, 李静. 海泡石的热活化与酸活化实验[J]. 中华纸业, 2005, 26(4): 60-61.
- [5] 王吉中, 陈安国. 热处理海泡石石棉研究[J]. 河北地质学院学报, 1996(Z1): 319-323.
- [6] 李松军, 罗来涛. 海泡石的改性研究[J]. 江西科学, 2001, 19(1): 61-66.
- [7] 李双双. 铁改性海泡石(IMS)吸附除镉研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭市: 湘潭大学, 2009.
- [8] 喻亚琴, 陈石林, 刘会忠, 刘智中, 张何为. 十八烷基铵盐改性海泡石的试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 101-103 + 107.
- [9] 杨胜科, 徐永花, 邓晓妮. 海泡石的有机化改性及其对曙红 Y 的吸附行为研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(3): 27-30.
- [10] 于生慧. 纳米环境矿物材料的制备及重金属处理研究[D]: [博士学位论文]. 合肥市: 中国科学技术大学, 2016.
- [11] 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江. 巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)[J]. 环境科学, 2016(6): 2187-2194.
- [12] 谢婧如. 巯基改性海泡石对 Hg(II)和 Cd(II)的吸附特征研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆市: 西南大学, 2016.
- [13] 李琛, 夏强, 曹阳, 宋凤敏, 刘智峰, 刘瑾, 葛红光. 盐酸改性海泡石对含 Ni-(2+)废水处理效果研究[J]. 电镀与精饰, 2015(3): 36-41 + 46.
- [14] 郑淑琴, 任劭, 张建策, 余红霞. 改性海泡石的特性及其对重金属离子的吸附研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(2): 27-31.
- [15] 聂利华, 刘德忠, 姚守拙. 海泡石在电镀废水处理中的应用[J]. 电镀与环保, 1991(1): 20-22 + 5.
- [16] 侯立臣, 王继徽. 活化海泡石吸附性能研究[J]. 污染防治技术, 1999(1): 40-42.
- [17] Brigatti, M.F. and Franchini, G. (1999) Treatment of Industrial Wastewater Using Zeo-Litite and Sepiolite. *Natural Microporous Materials. The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **77**, 163-168.
- [18] 刘玉芬, 蒋名乐, 铨华, 罗志刚, 柳艳. 酸, 热联合改性海泡石处理多金属废水[J]. 广州化工, 2011(21): 137-139.
- [19] 方亮. 微波改性海泡石处理含铅废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌市: 南昌大学, 2014.
- [20] 徐升, 方亮, 弓晓峰, 刘春英, 陈春丽, 曾小星. 响应面分析法优化微波辅助硫酸亚铁改性海泡石制备工艺[J]. 功能材料, 2016(2): 2235-2241.

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)