

类水滑石/膨润土对水中重金属离子的吸附研究进展

程冰冰, 余畅, 莫伟*, 何春彦, 黄钰华

广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004

中图分类号: TD985; O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0088-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.010

摘要 类水滑石、膨润土均为具有特殊层状结构的黏土材料, 其中类水滑石具有良好的阴离子交换特性, 而膨润土具有良好的阳离子交换特性。近年来这两类材料在水处理方面备受关注。主要概述了类水滑石和膨润土的结构与性质, 并着重介绍了类水滑石、膨润土及其改性材料在含重金属离子(如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及 HAsO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等)废水处理中的应用研究进展。相关研究表明, 类水滑石焙烧产物对水中 HAsO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等具有较好的吸附性能, 吸附机理以层间离子交换为主; 类水滑石经过有机或无机改性处理后对重金属阳离子(如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等)同样具有较好的吸附性能, 吸附过程很可能同时存在表面络合作用、沉淀作用、同晶替代、静电吸引及物理吸附等。通常而言, 经活化改性、无机改性、有机改性或无机-有机复合改性的膨润土较天然膨润土具有更为优良的吸附性能, 吸附作用为物理吸附、离子交换、化学键或表面络合等。然而大多类水滑石或膨润土经改性处理后易对环境造成二次污染, 且不利于吸附剂的循环利用, 因此研究开发高效环保的类水滑石或膨润土单一或复合吸附材料具有重要意义。

关键词 类水滑石; 膨润土; 重金属离子; 吸附

1 引言

据统计^[1], 我国矿山选矿废水年排放总量约占全国工业废水排放总量的10%, 成为我国工业废水排放量最多的行业之一, 是国务院确定的重金属污染重点防控行业。由于有色金属采选废水污染成分复杂、水量大及水质水量波动幅度大, 而且有色金属矿中往往含有多种金属元素, 其在开采、加工过程中得以释放、溶出, 以阳离子或阴离子形式(如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 及 HAsO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等)进入采选废水中, 若不加以处理而直接排放进入环境, 易造成矿山周边环境, 危害人类健康和生态平衡, 因此如何高效处理及资源化利用采选废水已成为采选行业亟待解决的重要课题。

目前用于工业处理各种含重金属离子废水的技术方法种类很多, 从成本及可行性上考虑, 较易实现的主要有自然沉降法、化学沉淀法、生物法、离子交换法及吸附法^[2]。其中吸附法因具有适应范围广、操作简单、处理速度快、效果好、成本低、可回收有用物料、吸附剂可重复使用等诸多优点, 在采选废水处理中具有较大的应用前景。近十几年来, 许多研究人员都在积极探

索研究开发廉价高效的废水处理吸附剂, 包括天然黏土矿物、工业副产物、单宁类、壳聚糖、有机复合材料、生物吸附剂等^[3-5]。其中, 天然黏土矿物膨润土因其优异的离子交换吸附性能获得了国内外学者的普遍关注; 此外, 水滑石类阴离子黏土矿物具有与膨润土相似的结构特征, 比表面积大且合成简单、成本低廉、易于分离, 可重复利用, 有望作为备选材料与膨润土进行复合制备新型吸附材料。因此, 本文综合阐述了类水滑石、膨润土吸附材料对水中常见的铅、锌、镉、砷等有害重金属离子的吸附研究进展, 以期对相关研究提供有益参考。

2 类水滑石、膨润土的结构与性质

2.1 类水滑石的结构与性质

水滑石(hydrotalcite, HT)又称为层状双氢氧化物, 其分子组成为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 是一类具有层状结构的阴离子黏土^[6]。水滑石中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 被 M^{2+} 、 M^{3+} 同晶取代得到结构相似的一类化合物, 称为类水滑石(LDHs), 其化学组成具有如下通式: $[\text{M}_1^{2+}_x\text{M}_2^{3+}(\text{OH})_2] (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 代表位

收稿日期: 2021-09-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51664001)

作者简介: 程冰冰(1994-), 女, 陕西商洛人, 硕士研究生, E-mail: 1179871797@qq.com。

通信作者: 莫伟(1978-), 女, 副教授, 硕士生导师, E-mail: mowei1616@163.com。

于主体层板上的二价和三价金属阳离子,如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Fe^{2+} 等二价阳离子和 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 等三价阳离子; A^{-} 为层间阴离子,包括无机和有机阴离子、配合物阴离子、同多和杂多阴离子等; x 为 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 的摩尔比值,通常是 $0.2 \sim 0.33$ ^[7]; m 为层间水分子的个数。LDHs 结构类似于水镁石 $Mg(OH)_2$, 由 MgO_6 八面体共用棱形成单元层,位于层板上的二价金属阳离子 M^{2+} 可被离子半径相近的三价金属阳离子 M^{3+} 同晶取代,使得层板带正电荷,层间存在可交换的阴离子与层板上的正电荷平衡,使得类水滑石整体结构呈电中性。此外,在 LDHs 层板间通常存在一些客体水分子。

总之,LDHs 因其特有的晶体结构而具有酸碱双功能性、层间离子的可交换性、热稳定性、记忆效应等特性,被广泛应用于催化、吸附等领域。

2.2 膨润土的结构与性质

膨润土 (bentonite) 的主要矿物组成为蒙脱石 (montmorillonite), 此外还常伴有高岭石、石英、方解石等杂质。蒙脱石的结构与性质决定了膨润土的物化性能。蒙脱石是由两层硅氧四面体片晶层中间夹一层铝氧八面体片晶层构成的 2:1 型层状硅酸盐^[8], 其晶体结构式^[9] 可表示为 $(M_y^+ \cdot nH_2O)(Al_{2-x}^{3+}, Mg_y^{2+})Si_4^{4+}O_{10}(OH)_2$, 其中 M 为层间阳离子, y 是 M 作为一价时单位结构式的静电荷数。因其四面体和八面体中的高价离子可被低价离子置换, 即四面体层中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所代替, 八面体层中的 Al^{3+} 被 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等原子代替, 导致结构骨架负电荷剩余, 这些多余的负电荷主要由层间阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等来补偿^[10], 且这些阳离子与蒙脱石晶胞的作用很不稳定, 易被其他阳离子交换, 故具有较好的离子交换性。研究表明, 膨润土具有较大的比表面积, 通常在 $30 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[11-13], 表面能较高, 可吸附其他物质。

膨润土的诸多特性使其在选矿、冶金、电镀、建材、化工、涂料、医药等领域备受青睐。近年来随着国家对环境问题的重视, 膨润土作为一种价格低廉的天然吸附材料, 被广泛应用于含重金属废水处理中。

3 类水滑石在含重金属离子水处理中的应用研究进展

类水滑石因其具有良好的阴离子交换能力而被广泛应用于水体中重金属阴离子如砷、铬的去除, 但大量文献研究显示, 单一类水滑石材料对水中砷、铬的去除效果并不理想, 而经改性后的材料显著提高了其对砷、铬的吸附能力。同时由于类水滑石层板带正电荷, 所以对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属阳离子的去除能力微乎其微, 但经插层预处理后的类水滑石可有效去除水中的重金属阳离子, 极大拓宽了类水滑石在重金

属废水处理方面的应用范围。本文主要介绍了未改性和经焙烧、插层等方法改性的类水滑石在重金属废水处理中的应用, 以期与研究开发新型环保的废水处理新材料提供参考。

3.1 未改性类水滑石在含重金属废水处理中的应用

铬、砷等高价(类)金属离子在水体中大多以络合阴离子形式存在。以铬为例, 当 $pH < 4$ 时, 铬主要以 $HCrO_4^-$ 形式存在, 存在小部分 CrO_4^{2-} ; 当 $pH > 4$ 时, 铬主要以 CrO_4^{2-} 形式存在, 存在小部分 $HCrO_4^-$; 当 $pH > 8$ 时, 铬仅以 CrO_4^{2-} 形式存在。文献表明, 离子交换作用是未改性类水滑石吸附此类物质的主要机理。

如王鹏瑞等^[14] 以水热法制备钙铝 (CaAl-LDH) 和铁铝水滑石 (FeAl-LDH) 2 种吸附剂, 并用于水中六价铬 [Cr(VI)] 的去除。结果表明, 两种材料对 Cr(VI) 的吸附速率均较快, 在 30 min 即可达到平衡, CaAl-LDH 和 FeAl-LDH 对 Cr(VI) 的最大吸附量分别为 34.92、51.31 mg/g。

徐文皓等^[15] 研究了 Mg-Al 型水滑石对 Cr(VI) 阴离子的吸附。结果表明, 当 Mg/Al 离子比为 2:1、制备过程中 pH 保持在 10.5 左右、反应温度控制在 90 °C 左右以及陈化时间达到 24 h 及以上时, 所制成的 Mg-Al-LDHs 对 Cr(VI) 阴离子有较好的吸附效果, 其吸附量可以达到 10.5 mg/g。

Xilin Wu 等^[16] 研究了镁铝水滑石 (MgAl-LDH-CO₃) 处理被污染地下水体中的 As(V)。研究表明, MgAl-LDH-CO₃ 对 As(V) 的吸附量为 44.66 mg/g。As(V) 的吸附主要通过与 LDH 层间阴离子的离子交换实现。Y Guo 等^[17] 采用共沉淀法合成了一种含碳酸盐插层镧的新型 LDH 材料 (Cu/Mg/Fe/la-LDH), 并用于从水溶液中去除砷酸盐。结果表明, 当初始 As(V) 浓度为 5 mg/L, 吸附剂用量为 1.5 g/L 时, 吸附后的砷酸盐浓度小于 10 μg/L。主要的吸附机理为离子交换和层配体交换过程。

Poudel M B^[18] 采用水热法制备了载有赤铁矿 ($\alpha-Fe_2O_3$)@3D 多孔碳纳米纤维 (Co-Al-LDH@Fe₂O₃/3DPCNF) 的 Co-Al 层状双氢氧化物, 并研究了其对 Cr(VI) 的吸附性能。结果表明, 超亲水性 Co-Al-LDH@Fe₂O₃/3DPCNF 对 Cr(VI) 的最大吸附量为 400.40 mg/g, 吸附过程同时存在沉淀、表面络合、同构取代及电子转移等。

综上所述, 未改性类水滑石对水中以阴离子形式存在的重金属如砷、铬等有一定吸附效果, 但单一的 LDHs 因其表面和活性位点暴露程度较低, 对重金属难以达到较好的去除效果。因此, 需对 LDHs 进行焙烧、插层等改性处理, 以提高其对废水中重金属离子的吸附能力。

3.2 焙烧类水滑石在重金属废水处理中的应用

类水滑石焙烧过程主要分三个阶段:(1)200 °C 左右为层间水分子蒸发阶段;(2)200 ~ 400 °C 时, M - OH 键断裂, 层板羟基脱水;(3)400 ~ 500 °C 时, 层间阴离子消失, 类水滑石的层状结构崩塌, 得到焙烧产物 LDO^[19]。在吸附有害物质的过程中, 如果条件适宜, 焙烧类水滑石便能恢复其焙烧前的层状结构, 此为水滑石材料的“记忆效应”。且由于类水滑石经高温处理后, 其层间阴离子几乎全部脱除, 使得其比表面积增大, 从而拥有更强的吸附能力。

Manuel Sánchez - Cantú 等^[20]将类水滑石的焙烧产物用于含 As(V) 废水处理。研究表明, 焙烧后类水滑石结构被破坏, 其 XRD 衍射图谱中的物相为 MgO 和尖晶石(即矿物组成为 MgO、Al₂O₃); 当 As(V) 初始浓度低于 250 μg/L 时, 去除率高于 98%。

Das 等^[21]采用 Zr⁴⁺ 取代 Al³⁺、Zn²⁺ 和 Mg²⁺ 合成类水滑石化合物, 并研究了其焙烧产物 LDO 对水体中 Cr₂O₇²⁻ 和 SeO₃²⁻ 的吸附行为。结果表明, 该类水滑石经 450 °C 焙烧处理后得到的混合氧化物对 Cr₂O₇²⁻ 和 SeO₃²⁻ 的吸附去除率较未处理前提高了 20%。

张颖新^[22]制备了热改性水滑石 LDO, 发现 LDO 能有效地吸附 Cr(VI), 吸附量为 105.3 mg/g, 远大于改性前 LDH 的吸附量(20.7 mg/g)。LDO 在恢复原有层状结构的过程中, 快速吸附 Cr(VI) 充当层间阴离子, 从而达到去除 Cr(VI) 的效果。

综上, 与未改性类水滑石相比, 类水滑石经焙烧处理后显著提高了其对水中砷、铬的吸附能力。但由于其“记忆效应”并非完全恢复, 因此吸附能力仍受到一定影响。

3.3 插层类水滑石在重金属废水处理中的应用

由于类水滑石具有层板可调控性和层间离子可交换性的特性, 可在层间插入各类阴离子, 从而获得一类具有特殊性能的功能材料, 大大拓宽了类水滑石在吸附领域的应用。

Rojas 等^[23]以 Zn[EDTA]²⁻ 为插层阴离子, 用离子交换法制备出锌铝水滑石, 并将其用于溶液中 Cu[(H₂O)₆]²⁺ 的去除。研究表明, 该类水滑石可迅速吸附水中的 Cu[(H₂O)₆]²⁺, 30 min 就可达到吸附平衡, Cu[(H₂O)₆]²⁺ 降至 0.05 mg/L 以下, 吸附过程以离子交换为主。

Gong 等^[24]通过水热法, 采用层状双氢氧化物(LDHs) 改性废木屑, 以提高其对 Pb(II) 的吸附能力。结果表明, 木屑/LDHs 复合材料对 Pb(II) 的吸附量比单一木屑提高了 83.61%, 最优吸附条件为: pH 为 6, 吸附剂用量为 3 g/L, 吸附时间为 180 min, Pb(II) 通过化学键合和静电作用在单分子层和非均匀表面上吸

附。

Liang 等^[25]采用共沉淀法制备了用二乙三胺五乙酸(DTPA) 插层的 Mg₂Al - DTPA LDH, 同时考察了其对于 Pb²⁺ 的吸附效果。研究表明, 该类水滑石能有效去除水体中的 Pb²⁺, 最大吸附量为 170 mg/g, 吸附机理为 Pb 与 DTPA 的螯合作用。

谢沅沅^[26]以水滑石为主体结合磁性碳, 采用化学共沉淀法制备一种磁性碳/镁铁水滑石纳米复合材料, 发现该复合材料对水中 Cu(II)、Pb(II) 的最大吸附量可分别达到 338.70 mg/g 及 758.35 mg/g, 且其对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附同时存在表面络合作用、沉淀作用、同晶替代、静电吸引及物理吸附。

袁良霄等^[27]以油茶果壳为原料, 采用化学沉淀法及水热合成法制备了 Zn/Al 类水滑石磁性生物炭复合材料(LMB), 并研究了其对 Pb²⁺ 的吸附。结果表明, LMB 对 Pb²⁺ 的最大吸附量为 213.0 mg/g。通过对该复合材料形貌分析认为, LMB 吸附 Pb²⁺ 的机理主要是 LMB 层间 CO₃²⁻ 及表面羟基与 Pb²⁺ 发生共沉淀生成 PbCO₃ 和 Pb(OH)Cl。

综上所述, 类水滑石经过有机或无机改性处理后, 可获得一系列具有优越吸附性能的水滑石类吸附材料, 用于含重金属离子水处理, 但经有机改性后的材料极易造成环境的二次污染, 回收再利用困难, 因此研究开发绿色环保高效的改性类水滑石将是重要研究方向之一。

4 膨润土在含重金属离子水处理中的应用研究进展

膨润土因具有良好的离子交换性和吸附性而被广泛应用于含重金属离子废水处理中, 国内外众多学者开展了大量相关研究工作。

4.1 天然膨润土在含重金属离子水处理中的应用研究进展

田莉玉等^[28]选用不同产地的膨润土为原料, 考察了不同粒级膨润土对 Pb²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺ 离子的吸附效果。研究结果表明, 膨润土对重金属离子吸附效果显著, 且样品粒度越小越有利于金属离子的吸附处理。杨萃娜等^[29]研究了 Ca 基膨润土及其钠化土对废水中 Cu²⁺ 的吸附行为, 发现 Na 基膨润土的吸附性能明显优于 Ca 基膨润土, 其吸附行为受 pH 值、初始离子浓度及吸附剂用量等因素影响。当 Cu²⁺ 质量浓度为 40 mg/L 时, Na 基膨润土和 Ca 基膨润土对 Cu²⁺ 的去除率分别达到 98.4% 和 81.2%, 且各自相对应的最大吸附容量分别为 26 mg/g 和 12 mg/g。

王忠安等^[30]采用某公司生产的膨润土作吸附剂, 系统研究了其对水中 Zn²⁺ 的吸附效果。结果表明, 在 Zn²⁺ 初始质量浓度为 32.5 mg/L、温度 16 °C、吸附剂用

量为 2 g/L、吸附时间 $T=4$ min 条件下,当溶液初始 pH = 11.77 时,膨润土对 Zn^{2+} 的去除率为 87.47%,负载量为 14.29 mg/g。

孙鑫淮等^[31]通过改变不同的吸附条件,研究了钠基膨润土对水相中锌离子的吸附特性。研究结果表明,钠基膨润土对 Zn^{2+} 有较好的吸附作用;在固液比为 6 g/L、pH = 8、温度为 20 °C 及吸附时间为 120 min 条件下,吸附率达到 96.71%。

Esmaili A 等^[32]研究了新型天然膨润土 (NNB) 对水中 Pb(II) 和 Zn(II) 的吸附性能。结果显示,根据 Langmuir 等温线,其对 Pb(II) 和 Zn(II) 的最大吸附量分别为 8.55 和 7.90 mg/g,该材料对 Pb(II) 的吸附效率高于 Zn(II)。MU Zhen 等^[33]以膨润土 (Bent) 为吸附剂,探讨了其对镉的吸附能力和机理。发现膨润土对 Cd^{2+} 的吸附符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,当 pH = 6、吸附剂用量为 0.1 g 时,膨润土对 Cd^{2+} 的最大去除率和最大吸附量分别为 91.06% 和 15.07 mg/g;其吸附 Cd^{2+} 的机理主要是离子交换。

Choumane F Z 等^[34]研究了膨润土、高岭土和德巴格黏土对含 Cd(II) 水溶液的吸附。结果表明,pH 值是影响吸附过程的主要因素;吸附平衡时间为 240 min;温度升高对吸附过程不利,膨润土对 Cd(II) 的吸附量高于其他黏土。Barkat M 等^[35]研究了当地膨润土对 Cd(II) 和 Cr(VI) 的吸附。结果表明,吸附最佳条件为: Cd(II) 初始 pH = 6.0, Cr(VI) 初始 pH = 4.0, 初始浓度为 50 mg/L 和 $T=293.15$ K。平衡态数据与 Langmuir 等温线拟合最佳,通过该模型确定 Cd(II) 和 Cr(VI) 的最大吸附容量分别为 13.17 和 12.61 mg/g。

综上可知,天然膨润土对铅、锌、镉等重金属阳离子具有一定去除效果,其吸附效果主要受金属离子初始浓度、溶液 pH 值、吸附剂用量等因素影响,吸附作用通常以离子交换为主。

4.2 改性膨润土在含重金属离子水处理中的应用研究进展

天然膨润土虽然具有诸多优良特性,但在使用中往往存在吸附量低、水中黏土颗粒易团聚、被吸附重金属离子易解吸等不足,为克服以上缺陷,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^[36-37]。目前常用的改性方法有活化改性、无机改性、有机改性和无机-有机复合改性等。

4.2.1 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、盐活化法等^[38]。

(1) 热活化改性

热活化改性的原理是在焙烧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及空隙中的一

些杂质,减少水膜对污染物质的吸附阻力从而改善膨润土的吸附性能。但焙烧温度不宜超过 500 °C,否则会破坏结构骨架和有利吸附的构造,降低孔隙率和孔径,同时也增加了处理成本^[39]。

Naseem 等^[40]在 150 ~ 200 °C 下制备了一系列活化膨润土,用于 4 种溶液(即水、硝酸、盐酸、高氯酸)中 Pb^{2+} 的去除。结果表明,在最佳条件下,膨润土对 4 种溶液中 Pb^{2+} 的去除率分别为 98%、78%、86%、79%,且其吸附容量不受重金属浓度的影响。

肖丽萍等^[41]将膨润土颗粒在 500 °C 下焙烧 1.5 h 后获得焙烧膨润土,并对含 Mn^{2+} 废水进行试验研究。结果表明,在 pH 为 6.25 °C 条件下对 Mn^{2+} 吸附 60 min 后去除率达 96% 以上,吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程。李梦耀等^[42]采用经 300 ~ 600 °C 焙烧的膨润土吸附含 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 模拟废水。结果表明,在 450 °C 焙烧温度下,活化膨润土对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别达到原土的 244% 和 207%。

(2) 酸活化改性

酸活化改性是指将膨润土与酸混合,在一定温度下加热搅拌,抽滤干燥。其机理是将蒙脱石层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子转化为酸的可溶性盐类而溶出,从而削弱了原来层间的键能,使层状晶格裂开,晶层间距扩大,表面活性增加。同时除去分布在膨润土通道中的杂质,增大孔容积,疏通孔道,提高吸附性能^[39]。

胡恭任等^[43]用硫酸对提纯膨润土进行活化改性制得酸改性膨润土,并研究了其处理含 Pb^{2+} 废水的适宜条件。结果表明,在 pH 为 7、 Pb^{2+} 初始浓度为 10 mg/L、用土量为 8 g/L 的室温下,吸附 15 min 后酸改性膨润土对 Pb^{2+} 的去除率可达 99.6%。王代芝等^[44]研究了酸改性膨润土处理高浓度含 Pb^{2+} 废水,发现在 pH 值为 5 ~ 9,铅和膨润土的质量比为 2 : 150 条件下,吸附 30 min 后 Pb^{2+} 的去除率大于 99%。

Pawar 等^[45]用硫酸对膨润土进行活化改性,制得酸改性膨润土,并用于处理被 Cu(II) 和 Pb(II) 污染的含水废物。结果发现,处理后的膨润土比表面积和孔体积分别增加了 3.3 倍和 2.75 倍, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量分别为 9.793 和 21.359 mg/g。

(3) 盐活化改性

盐改性是指膨润土经镁盐、钠盐改性后 Mg^{2+} 和 Na^+ 可平衡硅氧四面体上的负电荷。这些电价低、半径大的离子与结构单元层之间的作用较弱,从而使层间的阳离子具有可交换性^[46]。

范远等^[47]研究了氯化铁改性膨润土去除模拟水样中重金属离子 Cr(VI)。结果表明,在室温下,当改性膨润土用量为 12 g/L、pH 值为 3 ~ 5、起始 Cr(VI) 浓度 ≤ 20 mg/L 时,吸附 30 min 后有机膨润土对 Cr(VI) 废水的去除率超过 95%。

庞婷雯等^[48]进行了巯基化、钠化及酸化三种改性膨润土对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的等温吸附与竞争吸附试验。结果表明,在单一重金属离子的等温吸附环境下,巯基化膨润土对重金属离子的吸附能力优于其他两种材料,且对 Pb^{2+} 的吸附率达到近 100%;在竞争吸附环境下,三种改性膨润土对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附率都有所下降。

李媛媛等^[49]利用钙基膨润土制备了巯基化膨润土并用于对水体中 As^{3+} 的吸附研究。结果表明,其对 As^{3+} 的吸附受 pH 值、温度及离子强度等因素影响较小,对 As^{3+} 的饱和吸附量达到了 1.18 mg/g,比钙基膨润土提高了 12 倍以上。

4.2.2 无机改性

无机柱撑改性是指柱撑剂中的聚合羟基金属阳离子通过离子交换作用进入膨润土层间,增大其层间距以达到增大膨润土比表面积、提高其吸附性能的目的。

李志娟等^[50]用羟基铝无机改性膨润土处理含 Cu^{2+} 废水。结果表明,改性膨润土在投加量为 15 g/L、pH 为 7、吸附时间 30 min、 Cu^{2+} 质量浓度为 40 mg/L 条件下,其对 Cu^{2+} 去除率达到 90%。

任广军等^[51]以羟基铁铝为改性剂制备了 Fe-Al 柱撑膨润土吸附水中 Pb^{2+} ,发现当其用量为 20 g/L,吸附 60 min 时,水溶液中 Pb^{2+} 的吸附去除率达到 88.4%。

邹成龙等^[52]采用羟基铝离子改性制成羟基铝柱撑膨润土,并考察其对水中 Cr(VI) 的吸附性能。结果表明,改性后对 Cr(VI) 的吸附能力明显增强,在 40 °C 与 pH=4 条件下,用 10 g/L 吸附剂处理 30 mg/L 含 Cr(VI) 废水,去除率高达 95.5%,吸附作用机理包括化学吸附和离子交换;吸附属于吸热反应,升温能促进吸附反应。

向宇思阳等^[53]采用 AlCl_3 与膨润土湿混再焙烧的方法制备改性膨润土,并用其处理 TNT 废水。研究表明,在 30 °C 条件下,当废水的 pH 为 7、 Al^{3+} 与膨润土的质量比 1:20、改性膨润土质量浓度为 50 g/L 时,50 mg/L 的 TNT 废水振荡 1 h 后,TNT 去除率达 98.4%。

肖迥等^[54]制备了 3 种无机改性膨润土:羟基铝柱撑膨润土、羟基铁柱撑膨润土和羟基铁铝柱撑膨润土,并考察了它们对高氯酸盐的吸附能力。结果显示,其对高氯酸盐的吸附容量分别为 0.0836、0.0827、0.0824 mmol/g。

4.2.3 有机改性

有机膨润土是指利用有机改性剂改性的膨润土,有机物进入膨润土层间后依靠化学键力,并通过离子交换的形式与膨润土结合成有机膨润土。有机改性膨润土是一类亲油性的化合物,其特点是可以重复使用,节约资源。

王彦等^[55]研究了有机改性膨润土对 Zn^{2+} 的吸附性能。结果表明,有机改性膨润土对水中 Zn^{2+} 的吸附在 60 min 达到平衡;在 50 mL、1.0 mg/L 的锌离子溶液中,当有机改性膨润土用量为 1.0 g 时,对水中锌离子的吸附去除率达到 92.8%。

唐玮媛^[56]选用 MnCl_2 、聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠(PAASS)和 PAM-EDTA 改性膨润土,并利用改性膨润土处理含 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的废水。结果表明,锰改性膨润土的处理效果最佳,pH 值是改性膨润土对 Cd^{2+} 吸附的重要影响因素。当初始浓度 0.5 mg/L、pH 值为 8、吸附剂投加量为 20 mg/L 时,吸附 40 min, Cd^{2+} 去除率达到 96.7%。

钟如怀等^[57]用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚丙烯酰胺对膨润土进行复合改性,并研究其对镉离子和苯酚的吸附作用。结果表明,有机改性膨润土对镉离子的吸附率可达 97% 以上,对苯酚的吸附率可达 76% 以上。

Lin Z 等^[58]构建了壳聚糖/海藻酸钙/膨润土(CTS/CA/BT)复合物水凝胶,并研究了不同条件下水凝胶对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能以及多离子竞争吸附性能。结果表明,该水凝胶对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附量分别达到 434.89、115.30 和 102.38 mg/g。

Jin Su 等^[59]用表面活性剂十八烷基苯二甲基叔胺对膨润土进行改性,用改性膨润土处理水体中的 As(III) 和 As(V)。结果表明,改性膨润土对 As(V) 和 As(III) 的吸附量分别为 0.288 mg/g 和 0.102 mg/g,较原土的 0.043 mg/g 和 0.036 mg/g 有所提高。

综上所述,天然膨润土经高温焙烧、酸或盐等活化处理后,对废水 COD 的去除率及脱色率均有提高,其中,高温焙烧活化后的吸附剂对染料废水 COD 和色度的去除率比其他活化方法好,与原土相比,活化膨润土比表面积增加,空隙结构疏松,吸附性能得到改善。

无机改性膨润土对各种复杂成分的水处理适用性强,可有效地去除细微悬浮颗粒,但生成的絮体不及有机高分子生成的絮体大,且单独使用投药量大;相对而言,有机改性膨润土用量少、絮凝速度快,介质 pH 及环境温度影响小,且脱色性能好、污泥量小。但目前某些有机改性膨润土易水解、降解产物有毒,且成本较高,使其应用受到限制。因此开发高效环保的膨润土基吸附材料迫在眉睫。

5 结语

近年来,类水滑石及膨润土在废水处理应用方面研究较多,为这两类材料在废水处理领域推广提供了较好的理论指导与数据支撑。大量相关研究结果表明,类水滑石焙烧产物对水中络合阴离子具有较好的吸附性能,吸附机理以层间离子交换为主;类水滑石经

过有机或无机改性处理后对重金属阳离子同样具有较好的吸附性能,吸附过程很可能同时存在表面络合作用、沉淀作用、同晶替代、静电吸引及物理吸附等。经活化改性、无机改性、有机改性或无机-有机复合改性的膨润土较天然膨润土而言通常具有更为优良的吸附性能,吸附作用通常为物理吸附、离子交换、化学键或表面络合等。然而类水滑石或膨润土经改性处理后易对环境造成二次污染,且不利于吸附剂的循环利用,因此开发高效环保的类水滑石或膨润土单一或复合吸附材料具有重要意义。

随着功能化材料的合成和应用研究日益增长,类水滑石和膨润土材料的应用前景将更加广阔,但功能化材料处理重金属的研究仍面临着一系列问题,如改性结果不受控制、吸附材料回收利用困难、改性处理成本高、易造成环境二次污染等。因此,今后矿物材料在废水处理领域的研究应朝以下方向发展:

(1) 膨润土或类水滑石经改性处理后对重金属废水处理效果显著,相关研究人员应加大开发力度,深入研究开发经济、绿色、环保的改性药剂,降低处理成本。

(2) 准确控制膨润土或类水滑石改性工艺过程,以期制备出具有分散性良好、不易团聚和结构稳定的功能化复合吸附材料,拓宽其应用领域。

(3) 膨润土或类水滑石的单一或复合吸附材料的解析再生相关研究较少,应加大相关研究力度。

(4) 目前含重金属废水处理的相关研究大多仍处于实验室研究阶段,应聚焦其实际应用中的诸如固液分离困难等瓶颈问题,极力往工业化应用方向推进。

(5) 在完善膨润土或水滑石改性材料的合成-吸附/解吸-吸附剂再生这一技术体系的同时,注重研究开发同步吸附重金属阴阳离子的新型复合材料,使其能够更高效环保地处理含重金属废水。

参考文献:

[1] 李天国,徐晓军,聂蕊,等. 有色金属采选废水的来源、特征、危害及净化技术研究进展[J]. 化工进展, 2015(10): 3769-3778.

[2] 王自超. 车河选厂硫化矿浮选废水处理及回用研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2012.

[3] MARIA SELENE BERBER - MENDOZA, ROBERTO LEYVA - RAMOS, PEDRO ALONSO - DAVILA. Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite[J]. Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81: 966-973.

[4] U. KUMAR, M. BANDYOPADHYAY. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. Bioresour Technol, 2006, 97: 104-109.

[5] E. MORTARGES. Intercalation of Al³⁺ polyethylereoxide complex into mortmorillonite clay[J]. Clay minerals, 1995, 43(4): 1121-1123.

[6] WU M J, WU J Z, ZHANG J, et al. A review on fabricating heterostructures from layered double hydroxides for enhanced photocatalytic activities[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8: 1207-1228.

[7] KOVANDA F, EVA JINDOVÁ, LANG K, et al. Preparation of layered

double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly (butyl methacrylate) nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2010, 48(1-2): 260-270.

[8] 季桂娟,张培萍,姜桂兰. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

[9] 王钺博. 蒙脱石多孔异质结构与表面性质调控及其对气态有机分子吸附的影响[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.

[10] 彭同江,孙红娟,罗利明. 膨润土的矿物学特征与可控改造技术研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 93-100.

[11] KAMBLE S P, DIXIT P, RAYALU S S, et al. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay[J]. Desalination, 2009, 249(2): 687-693.

[12] INGLEZAKIS V J, STYLIANOU M, LOIZIDOU M. Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2010, 71(3): 279-284.

[13] VIEIRA M, AFA NETO, GIMENES M L, et al. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 362-371.

[14] 王鹏瑞,杨丹,张雪,等. 钙铝和铁铝水滑石的制备及其吸附水中六价铬的性能[J]. 中国粉体技术, 2021, 27(3): 59-67.

[15] 徐文皓,朱健,王平,等. Mg-Al水滑石的制备及对Cr(VI)阴离子吸附效果研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(16): 212-217.

[16] XILIN WU, XIAOLI TAN, SHITONG YANG, et al. Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides[J]. water research, 2013, 47: 4159-4168.

[17] GUO Y, ZHU Z, QIU Y, et al. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 239-240(15): 279-288.

[18] POUDEL M B. Novel insight into the adsorption of Cr(VI) and Pb(II) ions by MOF derived Co-Al layered double hydroxide @ hematite nanorods on 3D porous carbon nanofiber network[J]. Chemical Engineering Journal, 2021(11): 129312.

[19] 李嘉丽,周书葵,李智东,等. 功能化水滑石的构筑及其在重金属处理中的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 420-425.

[20] MANUEL SÁNCHEZ - CANTÙ, JOSÉ ALBERTO GALICIA - AGUILAR, DEISY SANTAMARÍA - JUÁREZ, et al. Evaluation of the mixed oxides produced from hydrotalcite-like compounds thermal treatment in arsenic uptake[J]. Applied Clay Science, 2016(121/122): 146-153.

[21] N. N. DAS, J. KONAR, M. K. MOHANATA, et al. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺ substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides; effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270(1): 1-8.

[22] 张颖新. 改性水滑石对Cr(VI)、Mn(II)的吸附研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.

[23] RICARDO ROJAS, M. ROSARIO PEREZ, EUSTAQUIO M. ERRO, et al. EDTA modified LDHs as Cu²⁺ scavengers; removal kinetics and sorbent stability[J]. Colloid and interface Science, 2009, 331(2): 425-431.

[24] GONG H, LI H, TAN L, et al. In Situ Growth of Layered Double Hydroxides on Sawdust for Pb(II) Adsorption[J]. Chemistry Select, 2019, 4(19): 5386-5393.

[25] LIANG XUEFENG, HOU WANGUO, XU YINGMING, et al. Sorption

- of lead ion by latered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid[J]. *Colloid Surface*, 2010, 366(1/2/3): 50 – 57.
- [26] 谢沅沅. 磁性碳/镁铁水滑石纳米材料选择性去除 Cu(II) 和 Pb(II) 的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [27] 袁良霄, 刘有才, 黄叶钿, 等. Zn/Al 类水滑石磁性生物炭复合材料的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附性能[J]. *环境科技*, 2020, 33(2): 38 – 43.
- [28] 田莉玉, 王玉洁, 刘淑芹. 膨润土作为药用赋形剂对 Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺ 离子的吸附研究[J]. *吉林地质*, 2008(2): 104 – 105.
- [29] 杨萃娜. 膨润土对电镀废水中重金属离子的吸附研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2008.
- [30] 王忠安, 朱一民, 魏德洲, 等. 钙基膨润土吸附废水中锌离子的研究[J]. *有色矿冶*, 2006(2): 45 – 47 + 63.
- [31] 孙鑫淮, 刘峙嵘. 钠基膨润土对水相中锌离子的吸附性能研究[J]. *广州化工*, 2010, 38(8): 167 – 169.
- [32] ESMAEILI A, ESLAMI H. Efficient removal of Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto a native natural bentonite[J]. *MethodsX*, 2019, 6: 1979 – 1985.
- [33] ZHEN M U, MENG X G, ISLAM R, et al. ADSORPTION PERFORMANCE OF HEAVY METAL CADMIUM BY BIOCHAR AND BENTONITE[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(11): 92 – 97 + 58.
- [34] CHOUMANE F Z, BENGUELLA B. Effects of Algerian Clays Properties on the Adsorption of Cd(II) [J]. *Journal of Environmentally Friendly Processes*, 2013, 2(1): 10 – 25.
- [35] BARKAT M, CHEGROUCHE S, MELLAH A, et al. Application of algerian bentonite in the removal of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions[J]. *Journal of Surface Engineered Materials & Advanced Technology*, 2014, 4(4): 210 – 226.
- [36] 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应用进展[J]. *工业水处理*, 2009, 29(5): 1 – 4.
- [37] 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(10): 749 – 753.
- [38] 邹成龙, 梁吉艳, 姜伟, 等. 改性膨润土吸附处理重金属离子的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(10): 53 – 55.
- [39] 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(S1): 110 – 112.
- [40] NASEEM R, TAHIR S S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent[J]. 2001, 35(16): 3982 – 3986.
- [41] 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 Mn²⁺ 的吸附研究[J]. *给水排水*, 2011, 47(3): 133 – 135.
- [42] 李梦耀, 钱会. 膨润土的改性及吸附 Hg(II)、Pb(II) 的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006(5): 49 – 51.
- [43] 胡恭任, 于瑞莲. 酸改性膨润土处理含铅废水[J]. *中国矿业*, 2007(2): 100 – 102.
- [44] 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.
- [45] PAWAR R R, LALHMUNSIAMA, BAJAJ H C, et al. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 34: 213 – 223.
- [46] 穆文菲. 膨润土处理重金属离子废水的研究进展[J]. *化工中间体*, 2012, 9(7): 27 – 30.
- [47] 范远, 陈金思. 三氯化铁改性膨润土对铬(VI)的吸附性能研究[J]. *山东化工*, 2010, 39(8): 8 – 11 + 14.
- [48] 庞婷雯, 杨志军, 黄逸聪, 等. 巯基化、钠化和酸化膨润土对 Cu²⁺, Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附性能研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(4): 1203 – 1208.
- [49] 李媛媛, 董泳秀, 刘文华, 等. 巯基化膨润土对 As³⁺ 的吸附解吸性能研究[J]. *环境保护科学*, 2015, 41(1): 104 – 108.
- [50] 李志娟, 刘广军, 刘海燕. 系列改性膨润土处理含铜废水的应用研究[J]. *广东化工*, 2015, 42(5): 18 – 19 + 9.
- [51] 任广军, 王颖, 王昕, 张春丽. 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(8): 79 – 81 + 88.
- [52] 邹成龙, 聂发辉, 鲁秀国, 等. 羧基铝柱撑膨润土对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(1): 184 – 189.
- [53] 向宇思阳, 王桂萍. AlCl₃ 改性膨润土处理 TNT 废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(7): 80 – 82 + 86.
- [54] 肖讴, 李晓军, 王大勇. 羧基铁铝柱撑膨润土对水溶液中高氯酸盐的吸附性能研究[C]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集(四). 中国环境科学学会环境工程分会:《环境工程》编辑部, 2019: 7.
- [55] 王彦, 胥学鹏. 有机改性膨润土吸附锌离子的性能[J]. *环境保护科学*, 2010, 36(2): 31 – 33.
- [56] 唐玮媛. 改性膨润土深度处理重金属废水技术研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2014.
- [57] 钟如怀, 李振宇. 有机改性膨润土对镉离子及苯酚的吸附性能研究[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2019, 39(3): 59 – 60.
- [58] LIN Z, YANG Y, LIANG Z, et al. Preparation of chitosan/calcium alginate/bentonite composite hydrogel and its heavy metal ions adsorption properties[J]. *Polymers*, 2021, 13(11): 1891.
- [59] JIN SU, HUAI GUO HUANG, XIAO YING JIN, et al. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, (185): 63 – 70.

Research Progress on Adsorption of Heavy Metal ions from Water by Hydrotalcite/Bentonite

CHENG Bingbing, YU Chang, MO Wei*, HE Chunyan, HUANG Yuhua

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China

Abstract: Both hydrotalcite and bentonite are clay materials with special layered structures. Among them, hydrotalcite has good anion exchange properties, while bentonite has good cation exchange properties. In recent years, these two kinds of materials have attracted much attention in water treatment. In this paper, the structure and properties of hydrotalcite and bentonite were summarized, and the application of hydrotalcite, bentonite and their modified materials in the treatment of wastewater containing heavy metal ions such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and HAsO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ were introduced emphatically. The results showed that the hydrotalcite roasting products had good adsorption capacity for complex anions (such as HAsO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in water, and the adsorption mechanism was mainly interlayer ion exchange. Hydrotalcite after organic or inorganic modification treatment also had good adsorption performance of heavy metal cation (such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.), and it was likely to exist surface complexation, precipitation, isomorphic substitution, electrostatic attraction and physical adsorption at the same time during adsorption process. Compared with natural bentonite, activated modified bentonite, inorganic modified bentonite, organic modified bentonite or inorganic-organic compound modified bentonite usually had better adsorption performance, and the adsorption was usually physical adsorption, ion exchange, chemical bond or surface complexation. However, the modified hydrotalcite or bentonite was easy to cause secondary pollution to the environment, and it was not conducive to the recycling of adsorbent. Therefore, it was of great significance to research and develop single or composite adsorption materials of hydrotalcite or bentonite with high efficiency and environmental protection.

Key words: hydrotalcite-like; bentonite; heavy metal ion; adsorption

引用格式:程冰冰,余畅,莫伟,何春彦,黄钰华.类水滑石/膨润土对水中重金属离子的吸附研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(6): 88-95.

CHENG Bingbing, YU Chang, MO Wei, HE Chunyan, HUANG Yuhua. Research progress on adsorption of heavy metal ions from water by hydrotalcite/bentonite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 88-95

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn