Application and Research in the Adsorption of Heavy Metals on Modified Kaolinite

Jifu CHAO[1], Yaoguo WU[1], Xiuju YU[1]
[1]Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China
Email: *chaojifu113@163.com, wuygal@nwpu.edu.cn, yuxiujuld@163.com*

Abstract: To summarize the modification mechanism, progress in the adsorption of heavy metals on kaolinite modified by acid activation, organic intercalation, inorganic surface load is reviewed. Based on the drawback in modification and application, the possibility of kaolinite intercalation complex used as heavy metals adsorbent was shown. Pillared kaolinite will be the future studying focus in modification.

Keywords: modified kaolinite; heavy metal; adsorption

改性高岭石吸附重金属应用研究

晁吉福[1]，吴耀国[1]，于秀菊[1]
[1]西北工业大学 应用化学系，西安，中国，710129
Email: chaojifu113@163.com, wuygal@nwpu.edu.cn, yuxiujuld@163.com

摘　要：通过综述强酸活化、有机插层、无机表面负载等方法增强高岭石对重金属的吸附，归纳总结了各种改性方法的机理;基于改性过程中仍然存在的不足，结合实际应用的要求，指出以高岭石插层复合物为重金属吸附剂的可能性，并提出了柱撑高岭石将会是下一步的研究热点。

关键词：改性高岭石；重金属；吸附

1 引言

高岭石具有较高的比表面积、孔隙度、耐酸碱性，是一种潜在的重金属吸附功能材料[1]。然而在应用中存在着吸附量低、吸附选择性差等缺点[2]，为弥补这些不足，人们尝试对高岭石高岭石进行改性，从而提高其吸附容量、吸附选择性及环境友好性。

本文通过综述不同改性方法增强高岭石对重金属的吸附，归纳各种改性方法的机理，并针对改性过程中各种方法的不足之处，结合实际应用的要求，分析了以高岭石插层复合物作为重金属吸附剂的可靠性。

2 强酸活化改性

酸活化改性是指在高温下将高岭石浸泡于高浓度的无机酸中进行处理。其机理主要是通过强酸的氧化作用去除高岭石表面的杂质，疏通高岭石孔状通道，增加孔容积和活性位点。

基金项目：国家自然科学基金项目（40872164）；教育部新世纪优秀人才支持计划项(NCET-07-0694)；西北工业大学研究生创业种子基金项目（Z2010085）

2.1 增加比表面积

一般的酸处理过程可以将高岭石层状结构的边缘打开，从而导致高岭石的比表面积和孔径都有所增大。然而由于选择的酸种类不同，因此增长效果也各自不同。经 0.25mol/L H_2SO_4 活化后，高岭石的比表面积可由 3.8m^2/g 增加到 15.6m^2/g，对 Cu 和 Ni 初始吸附加快，且在 180min 和 360min 时达到最高[3]。而用 pH=1 的 HNO_3 洗涤高岭石后，高岭石对 As^{3+}的最大吸附量 1.586μg/g[4]。

而先将高岭石进行热处理或机械处理，然后再进行酸活化则可以取得更好的改性效果。水洗高岭石在 750℃下进行热处理 3h 后再用 HCl 进行酸活化，高岭石的表面积可以增至 189m^2/g；而将高岭石先高速研磨 30min 再进行酸活化，高岭石的表面积则增至 533m^2/g[5]。

2.2 增加 CEC

酸活化过程中，H^+可取代高岭石中部分可交换阳离子(CEC)，从而导致高岭石的部分 Al^{3+}溶出，煅烧又

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.

使高岭石脱羟基产生大量的路易斯酸位，致使高岭石的 CEC 增加。其中，利用 H_2SO_4 活化后的高岭石吸附 Cd^{2+}时：未酸化前，高岭石对 Cd^{2+}的吸附量随 pH 增加而增加，其机理是在强酸性条件下，过多的 H^+抑制 Cd^{2+}在高岭石表面的吸附；而活化后的高岭石表面路易斯酸位增加，受 pH 影响较小，最终导致酸活化高岭石的 CEC 由 11.3 增加到 12.2meq/100g，而 Langmuir 单分子层容量则由 9.9 增至 11.4mg/g[6]。在对其他重金属的吸附研究中这种增强效果更加明显，酸活化后高岭石对 Ni^{2+}和 Cu^{2+}的 Langmuir 单分子层容量分别由 4.3、7.1 增加到 28、21.3mg/g[3]。

3 有机插层改性

对高岭石的有机改性一般是通过层状结构插层或者表面接枝官能团实现。插层后的高岭石层间距扩大，从而克服部分高岭石吸附剂在实际应用后回收率低、水稳性差等不足。

插层剂的选择对于有机改性高岭石的最终吸附效果有很大影响，其中又以聚合物、硅烷偶联剂、表面活性剂等应用最多。经聚乙烯醇(PVA)改性的高岭石对 Pb^{2+}和 Cd^{2+}的吸附容量可由 4.5mg/g、4.38mg/g 增加至 36.23mg/g、29.85mg/g；且其表面吸附主要为化学吸附，符合伪二级动力学模型，且主要受离子浓度控制；当用 0.1mol/L 的 HCl 进行解吸时，未改性高岭石在 3min 内对 Pb^{2+}和 Cd^{2+}的解吸率分别为 91%、94%，而改性高岭石的解吸率则提升至 99%、97%[7]。

为了进一步提高高岭石的比表面积，增加吸附容量，3-氯丙基三乙氧基硅烷也被用于高岭石的表面改性。改性后高岭石结构中的 SiO_2:Al_2O_3 由 1.6:1 增加到 2.8:1，表面电负性增加，比表面积由 16.9 增至 25.5m^2/g，对 Pb^{2+}的吸附由物理吸附转变为不可逆的化学吸附，最大吸附容量达到 54.35mg/g，吸附等温模型符合 Shawabkeh-Tutunji 方程[8]。此外，借助于表面活性剂的两亲性，Li[9]采用十六烷基三甲基氯化铵(HDTMA)表面改性后的高岭石 CEC 提高近 200%，表面由负电性转为正电性，增强了对砷酸盐的阴离子交换吸附能力，而对亚砷酸盐的表面络合吸附提高不大。

有机改性不仅可以提高高岭石对阳离子的吸附量，也可以增强对阴离子的吸附量，但往往降低了高岭石的比表面积。Unuabonah[10]发现 PVA 改性后的高岭石表面积虽由 10.56 m^2/g 下降到 7.92 m^2/g，但活性位点数量的增加抵消了比表面积的减少，因此 CEC 仍从 7.81meq/100g 增加到 51.04meq/100g。利用 N_2 吸附方法也发现，经 HDTMA 改性后的高岭石其比表面积由 30.9m^2/g 下降至 20m^2/g，其原因可能是大分子 HDTMA 占据高岭石表面可交换位点并阻塞微孔结构，导致比表面积测量时 N_2 无法进入高岭石内表面，造成测量结果的下降[11]。

4 无机改性

相对于高岭石有机改性试剂的昂贵和反应的复杂，无机改性的低成本性引起的关注则更多一些，其研究往往是在不破坏高岭石层状结构的前提下，借助于过渡金属、金属氧化物和无机盐类改进高岭石的可重复利用性，进一步提高其吸附容量。

4.1 纳米零价铁改性

将纳米零价铁(nZVI)负载在高岭石表面，可以借助 nZVI 的强还原性，协同增加高岭石对重金属的去除率，提高吸附剂的可重复利用性。Uzüm[12]在高岭石表面合成 nZVI 并用于吸附水中的 Cu^{2+}和 Co^{2+}，改性高岭石对两种重金属的吸附效果非常好，且对 Cu^{2+}的去除率高于 Co^{2+}。光电子能谱(XPS)显示二者的去除机理不同，Co^{2+}主要是通过吸附和沉淀作用，而 Cu^{2+}则被 nZVI 还原成 Cu_2O 和少部分的 Cu。重复载荷试验经过 4-5 次的重复使用后，改性高岭石对 5mg/L 的 Cu^{2+}和 Co^{2+}溶液仍有 90%的去除率。

4.2 ZrO 改性

借鉴于阳离子聚合体柱撑蒙脱石在重金属吸附领域中的应用，ZrO-高岭石也被用于 Fe^{3+}、Co^{2+}和 Ni^{2+}的吸附剂。相关的吸附数据表明: 其吸附反应速率过程符合二级动力学，ZrO-高岭石对 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}的 Langmuir 单层吸附容量分别为 9.7、9.6、8.8mg/g，且 3 种重金属分别在 300min、240min 和 180min 达到平衡[13]。

4.3 无机盐改性

相对于金属和氧化物对高岭石的改性，无机盐对高岭石本身理化性质改变较大，且改性高岭石对重金属的吸附选择性更大。经四硼酸纳处理后的高岭石零电荷点从 4.4 降到 3.7，表面积从 10.56m^2/g 增大到 15.84m^2/g；在 298K 下，改性后高岭石对 Pb^{2+}的吸附量由 16.16 增加到 42.92mg/g，对 Cd^{2+}的吸附量从 10.75 增加到

44.05mg/g，且随着温度的升高吸附量增强；含 Pb^{2+}和 Cd^{2+}的电解质的存在降低了改性高岭石的吸附容量；而再生试验表明 85%的金属从吸附剂中解吸，再次使用时仍有 80%的金属被吸附[14]。相同改性研究[15]指出，当 2 种重金属混合时，改性高岭石对两种金属的吸附容量都减少，但初始吸附速率增加，分析指出是由于 2 种重金属在有限的吸附位点上竞争吸附导致；在相同的实验条件下，达到平衡时间时，两步批量吸附实验比一步批量吸附实验的耗时较少了 50%，改性高岭石的用量减少了 95%。

此外，其他无机盐改性高岭石也显示了较好的处理效果，且吸附等温线大多数符合 Langmuir 方程。 在最佳条件下，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 改性高岭石可将水溶液中的 Pb^{2+}由 178 mg/L 降低到 27.5 mg/L，吸附量比改性前增加了近 4.5 倍，吸附动力学符合伪二级动力学模型[16]。而溴化四丁胺改性后的高岭石吸附效果稍弱，对水体中 Fe^{2+}、Co^{2+}和 Ni^{2+}的 Langmuir 单层吸附容量分别为 9.3、9.0、8.4 mg/g[17]。

4.4 磷酸盐改性

虽然高岭石被用于吸附污染水体中的磷酸盐[18]，但是在一定条件下利用磷酸盐也可以对其改性。Adebowale[19]采用正磷酸盐改性高岭石吸附 Cd 和 Pb，研究显示：当增加金属离子溶液的 pH、离子浓度、吸附剂用量都可以促进重金属的吸附，且当 Cd 和 Pb 共存时互为抑制作用。改性提高了高岭石对 Cd 和 Pb 的吸附速率，与未改性高岭石 20min 才达到平衡相比，改性后在 8min 和 12min 即可达到平衡。Unuabonah[20]采用三聚磷酸盐(TPP)改性高岭石，改性后离子吸附容量 CEC 由 7.82 增加到 78.9meq/100g，表面积由 10.52 增加到 13.6m^2/g。且当含 Na 和 Ca 电解质存在时降低了对 Pb 的吸附选择性。

Taylor[21]采用 X 射线吸收近边结构研究 Pb 在磷酸盐预处理过的高岭石上的吸附，实验结果显示：在 pH=4-8 范围内，磷酸盐处理过的高岭石可以促进 Pb 在高岭石的吸附，且 Pb 吸附主要受 pH 影响，因为在酸性条件下磷酸盐吸附量最大，与可溶性的 Pb 形成近似于磷氯铅矿 $Pb_5(PO_4)_3(OH,Cl)$的表面沉淀物。

5 结论与展望

综上所述，无论是酸活化，还是有机/无机改性，都可以在一定程度上增强高岭石对重金属的吸附，可用于重金属含量较高废水的处理。然而各种方法都有各自的适用条件，而且对高岭石的改性吸附效果存在局限性，在吸附选择性和可重复利用性等方面存在较大差异。考虑到实际废水的复杂性和吸附剂的环境友好性，结合重金属废水处理技术的趋势，追求吸附效果更好的吸附剂并在实际生产中应用，笔者认为需加强以下方面的研究：

(1) 提高改性高岭石的再生性。在获得高吸附量的同时，提高有机/无机改性高岭石的解吸率，从而提高吸附剂可重复利用次数是吸附剂领域无法回避的课题，对于吸附剂的经济性和大范围可利用性有着实际意义。

(2) 有机/无机柱撑高岭石吸附剂。柱撑粘土矿物是近几十年来受到广泛关注并得到迅速发展的一类新型类分子筛催化材料，具有更高表面积、热稳定性和可调的微孔结构，在催化非均相 Fenton 反应领域得到广泛应用[22]。但研究较多的是蒙脱石，对高岭石的研究还很少，考虑到柱撑粘土兼具吸附和催化性能，该类吸附剂的研究值得期待。

(3) 多种改性方法的联合使用。对高岭石进行有机和无机双重改性，可以进一步拓宽高岭石在环境修复领域的应用，争取在有机污染物和重金属同时存在条件下取得良好的净化效果。而考察有机物的存在对改性高岭石吸附重金属的影响以及重金属的存在对改性高岭石吸附有机物的影响则有较强的指导意义。

(4) 最佳操作条件的优化。pH、温度、离子强度等各种因素对改性高岭石吸附重金属的影响是多方面的，实际工况下的影响可能更加复杂。因此，加强对单个或多个影响因素的优化对吸附剂在实际应用中的可操作性意义重大。

我国粘土矿物资源丰富，对其进行改性后用于环境修复具有潜在的应用价值和实际意义。相关的研究成果虽越来越多，但大部分都是探索性研究，具有分散和盲目性，缺乏在一定理论指导下的系统性研究。此外，还存在许多现象目前还不易解释，如多种重金属共存时，各重金属的去除效果不同。因此，为减少研究的分散性，促进粘土矿物吸附剂更深层次的开发与应用，很有必要加强复杂条件下重金属吸附机理的研究。目前关于实际应用的研究很少，也应加强生产性试验研究。

References (参考文献)

[1] Bhattacharyya K G，Sen Gupta S，Adsorption of a few heavy metals on natural and Modified kaolinite and montmorillonite：A review[J]，Advances in Colloid and Interface Science，2008，140(2)：P114–131.

[2] Turan P，Dogan M，Alkan M，Uptake of trivalent chromium ions

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.

from aqueous solutions using kaolinite[J]，Journal of Hazardous Materials，2007，148 (1-2)：P56–63.

[3] Bhattacharyya K G，Sen Gupta S，Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite：Kinetic and thermodynamic study[J]，Chemical Engineering Journal，2008，136 (1)：P1–13.

[4] Sun H X, Li Y L, et al，The Study for Sorption of Trace Arsenite on Clay Minerals[J]，Journal of Agro-Environment Science, 2008,27(1):P2246-2250.
孙红霞，李义连，等，微量 As(Ⅲ)在粘土矿物上的吸附模拟实验研究[J]，农业环境科学学报，2008，27 (1)：P2246-2250.

[5] San Cristóbal A G，Castelló R，Luengo M A M，et al，Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins[J]，Materials Research Bulletin，2009，44 (1)：P2103–2111.

[6] Bhattacharyya K G，Sen Gupta S，Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water[J]，Industrial＆Engineering Chemistry Research，2007，46 (11)：P3734-3742.

[7] Unuabonah E I，Adebowale K O，Olu-Owolabi B I，et al，Comparison of sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on Kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified Kaolinite clay[J]，Adsorption，2008，14 (6)：P791–803.

[8] Al-Harahsheh M，Shawabkeh R，Al-Harahsheh A，et al, Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite：Application for lead removal from aqueous solutions [J]，Applied Surface Science，2009，255 (8)：P8098-8103.

[9] Li Z H，Beachner R，McManama Z，et al， Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite[J]，Microporous and Mesoporous Materials，2007，105 (3)：P291–297.

[10] Unuabonah E I，Olu-Owolabi B I，Okoro D，et al, Comparison of two-stage sorption design models for the removal of lead ions by polyvinyl-modified Kaolinite clay[J]，Journal of Hazardous Materials，2009，171 (1-3)：P215–221.

[11] Xi Y F，Mallavarapu M，Naidu R，Preparation，characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption[J]，Applied Clay Science，2010，48 (1-2)：P92-96.

[12] Uzum C, Shahwan T, Eroglu A E，et al, Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions[J]，Applied Clay Science，2009，43 (2)：P172–181.

[13] Bhattacharyya K G，Susmita Sen Gupta，Adsorption of Fe(III)，Co(II) and Ni(II) on ZrO–kaolinite and ZrO–montmorillonite surfaces in aqueous medium[J]，Colloids and Surfaces A：Physicochenical and Engineering Aspects，2008，317(1-3)：P71-79.

[14] Unuabonah E I，Adebowale K O，Olu-Owolabi B I，et al，Adsorption of Pb (II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetrborate-modified Kaolinite clay：Equilibrium and thermodynamics studies[J]，Hydrometallurgy，2008，93(1-2)：P1-9.

[15] Unuabonah E I，Adebowale K O，Ofomaja A E，Two-stage Batch Adsorber Design:A Time-Dependent Langmuir Model for Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto Modified Kaolinite Clay[J]，Water，Air＆Soil Pollution，2009，200 (1-4)：P133–145.

[16] Jiang M Q，Wang Q P，Jin X Y，et al，Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay[J]，Journal of Hazardous Materials，2009，170 (1)：P332-339.

[17] Bhattacharyya K G，Sen Gupta S，Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II)，Co(II) and Ni(II) from solution[J]，Applied Clay Science，2009，46 (2)：P216–221.

[18] Van Emmerik T J，Sandstrom D E，Antzutkin O N，et al，31P Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Sorption of Phosphate onto Gibbsite and Kaolinite[J]，Langmuir，2007，23 (6)：P3205-3213.

[19] Adebowale K O，Unuabonah I E，Olu-Owolabi B I，The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay[J]，Journal of Hazardous Materials B，2006，134 (1-3)：P130–139.

[20] Unuabonah E I，Adebowale K O，Optimization of kinetic data for two-stage batch adsorption of Pb(II) ions onto tripolyphosphate-modified kaolinite clay[J]，Chemical Technology and Biotechnology，2009，84 (11)：P1726–1735.

[21] Taylor R W，Bleam W F，Ranatunga T D，et al，X-ray Absorption Near Edge Structure Study of Lead Sorption on Phosphate-Treated Kaolinite[J]，Environmental Science Technology，2009，43 (3)：P711–717.

[22] Chen P R，Wu Y G，Liu B C，et al，Application of pillared clay in catalytic heterogeneous Fenton degradation of organic pollutant in wastewater[J]，Modern Chemical Industry，2009，28(12)，P20-25.
陈培榕，吴耀国，刘保超，等，金属柱撑黏土催化非均相 Fenton 技术的研究[J]，现代化工，2009，28(12)：P20–25.