

改性高岭土吸附材料在水体污染物处理中的应用研究



陈佑宁*, 王敏, 贾双, 黄金鸿

咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西咸阳 712000

摘要: 本文通过分析高岭土的结构和性质, 表明高岭土是一种性能优良的水体污染物吸附材料。结合国内外研究现状, 探讨了高岭土的改性方法, 综述了高岭土类吸附材料在水体污染物处理中的应用, 对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 高岭土; 改性; 废水处理; 研究进展

DOI: [10.57237/j.res.2023.02.008](https://doi.org/10.57237/j.res.2023.02.008)

Application of Modified Kaolinite in the Treatment of Water Pollutants

Youning Chen*, Min Wang, Shuang Jia, Jinhong Huang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal College, Xianyang 712000, China

Abstract: In this paper, it is shown that kaolinite is an excellent adsorption material for water pollutant by analyzing its structure and properties. Based on the review of current domestic and international research literature, the modification methods of kaolinite was discussed, the application of kaolinite adsorbent in the treatment of water pollutants was reviewed, the future research direction was prospected.

Keywords: Kaolinite; Modified; Wastewater Treatment; Research Progress

1 引言

随着社会的发展, 环境污染已经成为了人类需要面对的重大问题。水体污染日益恶化, 对人类的健康以及大自然的生态环境产生了极大的危害。因此, 近年来, 水体污染物的处理问题日益引起国内外科研工作者的关注。去除水体中有机污染物和重金属离子的方法很多,

包括化学沉淀/混凝法、膜技术法、电解还原法、离子交换法和吸附法[1, 2]。在所有这些处理方法中, 吸附法具有成本低、效果好、可操作性强等优点成为水体污染物处理应用中一种重要的物理化学方法[3]。

高岭土是自然界中普遍存在的一种非金属矿物资

基金项目: 咸阳师范学院青蓝人才项目 (XSYQL201710); 大学生创新创业训练计划项目 (202310722055);
咸阳市乡村振兴计划专项 (L2022-XCZX-002).

*通信作者: 陈佑宁, cyn5363@163.com

收稿日期: 2023-07-31; 接受日期: 2023-09-14; 在线出版日期: 2023-09-19

<http://www.resenvsci.org>

源，中国的高岭土储量十分丰富，高岭土广泛应用于陶瓷、造纸、橡胶、涂料、建材和环保等多个领域[4]。由于高岭土比表面积较大、吸附性能较好、储量丰富、来源广、成本低，作为水体悬浮物、油类有机物和重金属离子等的吸附骨架，对污染物的吸附、迁移和降解等都起着重要作用[5, 6]。

本文主要介绍了高岭土的改性方法以及在水体污染物处理中的应用，为开发低成本的高效吸附剂提供参考。

2 高岭土的结构和性质

高岭土的主要成分是高岭石。由多种矿物组成的含水硅酸铝盐，其晶体化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，水以-OH形式存在。其晶体结构是由Si-O四面体层和Al-(O, OH)八面体层交替，硅氧四面体层和铝氧八面体层之间共享氧原子形成高度有序的准二维片层，其晶体结构如图1所示[7]。

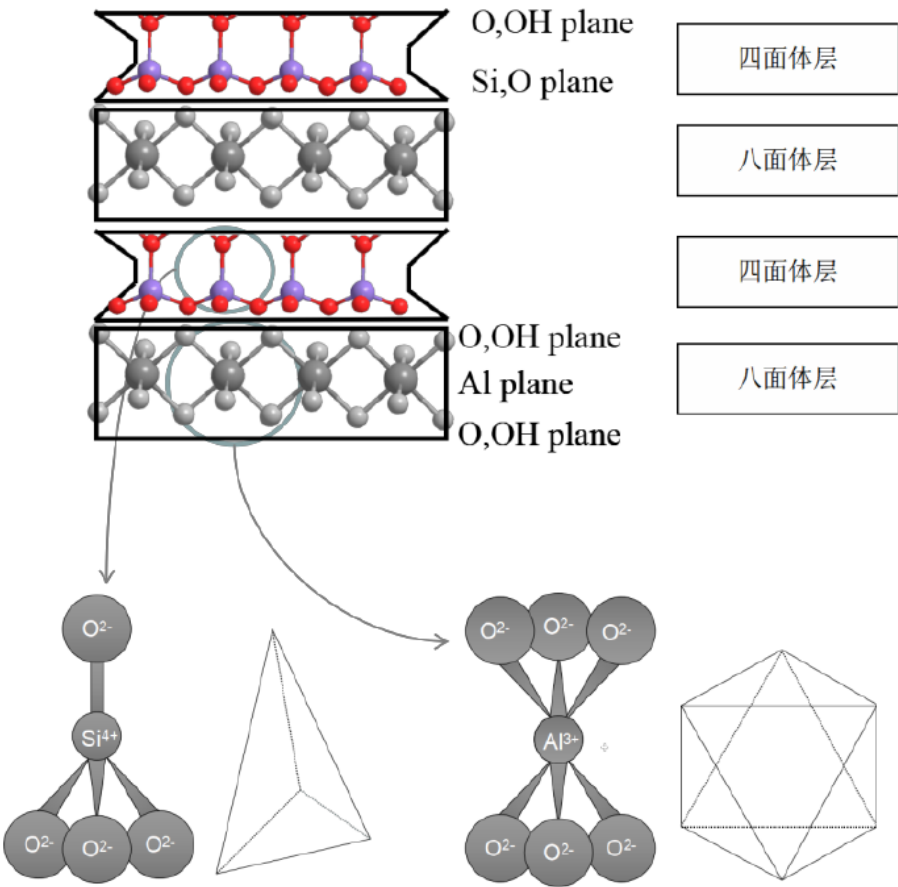


图1 高岭石晶体结构示意图

高岭石为白色，由于高岭石中含有一些杂质而显现出其他不同颜色，含杂质时则带有灰、黄、褐等色，原矿呈松散的土块状或致密岩石状[8]。高岭土的密度为 $2.54\sim 2.60\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点约 $1785\text{ }^\circ\text{C}$ ，具有良好的可塑性、耐火性、学稳定性、散性、高粘结性、高白度和电绝缘性等，稳定性强，能与有机质作用[8, 9]。而且较纯的高岭土具有良好的抗酸溶性、较低的阳离子交换容量。

3 高岭土的改性方法

3.1 煅烧改性

对高岭土进行煅烧，煅烧温度的不同会导致高岭土的结构发生不同的变化，高温下，高岭土层间氢键发生断裂，吸附水结晶水等脱除，使原来有序的层片结构变为无序的偏高岭石结构，内部的基团部分外露，

使得表面活性点增多,反应活性增大[10]。选择合适的温度对高岭土进行煅烧,脱除其结构层中的全部羟基,此时,新的稳定相(如莫来石相)又尚未形成,硅和铝的溶出量最大,高岭土具有较大的活性[11]。

当煅烧温度达到约 110 ℃ 时,高岭土表面的吸附水会被蒸干排出;当煅烧温度达到约 500 ℃ 时,高岭土结构层的羟基会以蒸汽状态逸出,在温度达到 650 ℃ 时完成脱羟基的步骤,从而变成偏高岭土[12];当煅烧温度为 900-1000 ℃ 时偏高岭土会相变产生新的结晶,其物理性质也发生了变化;经过 1500 ℃ 煅烧的高岭石已完全转变为莫来石相,该温度下煅烧得到的材料可作为一种耐火材料来使用。煅烧的过程当中高岭土的结构被破坏,导致粒径增大,其表面能降低,且分散性有所提高,酸性也显著增强。以煅烧活化过程为基础,通过对煅烧后的高岭土采取更进一步的改性或加工方法,可制得比表面积高和吸附性能优异的改性高岭土材料[12]。张永利[13]等人研究了煅烧加酸改性高岭土,得出当高岭土经过煅烧,其孔隙率、孔径增加,故表面积增加活性提高。而煅烧后的高岭土(改性高岭土)也会随着煅烧温度的增加呈现先上升后下降的趋势,与原始高岭土相比,煅烧后的高岭土对重金属离子的吸附性更大。Davidovits [14]等早期研究表明,煅烧后的高岭土,其活性的实质是使高岭土中由原来的六个配位体的铝原子变为 4 或 5 个配位体的铝原子。

3.2 无机改性

高岭土的无机改性主要是通过利用酸、碱、无机盐等无机物处理高岭土对其进行改性,来改变其表面性质或内部结构,来满足改性后的高岭土在实际生产中的应用。

3.2.1 酸改性

酸改性是将高岭土经过高温煅烧待其形成偏高岭土后,再和强酸或弱酸物质反应形成酸改性高岭土。刘雅静等[15]采用酸处理的方式对高岭土进行改性,并研究其对废水中 Zn^{2+} 的吸附性能。结果表明,高岭土经酸改性后对 Zn^{2+} 的吸附能力显著提高;当反应时间为 20min、废水 pH 值为 6-8、反应温度为 35 ℃ 时, Zn^{2+} 的去除率可以达到 93% 以上;且酸改性是一个自发的放热过程。高文秋[16]等对煤系高岭土经过酸处理改性,待其形成孔结构,与原始的煤系高岭土相比,其比表面积增大了接近 20 倍,对次甲基蓝溶液的吸附量明显

增大,吸附率也更高。凌琪等[17]对高岭土进行酸改性,并研究了其对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性。结果表明,酸改性使高岭土的片层状结构变薄变小,表面基团组成发生了明显的变化,尤其是—OH 基团和游离羟基基团,与原矿高岭土相比,吸附性能得到了提高。

3.2.2 碱改性

碱改性是指高岭土经过高温煅烧后形成偏高岭土,再与强碱或弱碱性物质反应形成碱改性活化白土,碱改性高岭土孔径分布较为集中。汪红梅等[18]研究发现采用加碱煅烧,硅酸钠来调整高岭土的硅铝比来改性高岭土,通过用改性高岭土来吸附劣化汽轮机油,实验结果表明改性高岭土的孔径、比表面积均增大,故其吸附效果也增强。岳彩霞等[19]将碱改性的高岭土作为载体,单质钡为活性组分制备钡基载型吸附剂,考察碱改性后高岭土载体对吸附剂脱除煤气中单质汞的性能影响。结果表明,高岭土经不同浓度的 NaOH 改性,比表面积均增大,提高了活性组分在高岭土载体上的分散性,提高了活性组分的利用率,使得吸附剂的脱汞活性增强。

3.2.3 磁化改性

磁化改性就是通过给黏土矿物表面附磁,可以使其表面具备一定的磁性,由于水中含有重金属离子,通过磁力的吸引来去除污染水中的重金属离子。

黄明[20]以高岭土作为无机试剂,采用共沉淀法利用 Fe_3O_4 对其进行改性,赋予其磁性得到磁性高岭土。结果表明,采用共沉淀法制备的磁性高岭土在聚合包裹 Fe_3O_4 后晶体结构无太大的变化,但晶体颗粒有所增大,高岭土经磁化后,比表面积增大,孔容增大 Si、Al 元素的含量基本不变, O 元素含量有所增加,且出现了 Fe、Fe-O 和 N-H 的特征吸收峰,且具有较强磁性。并用于吸附水中的 Cu(II) 和 Pb(II),在初始浓度为 5mg/L,吸附剂投加量为 0.4g, pH 为 7 时,吸附分别在 30min 和 20min 达到平衡,吸附率分别达到 98.2% 和 99.4%。

3.3 有机改性

高岭土的有机改性主要通过对其表面和内部结构环境的改善,提高高岭土与聚合物之间相结合的可能性,从而提高高岭土的应用性能,该方法广泛用于橡胶、塑胶和造纸行业。有机改性方法当中包含有插层改性和表面包覆改性[21]。

3.3.1 有机插层改性

插层法一般是由有机分子或层状聚合物插入层状无机物制备出插层复合材料,由此法制得的复合材料,其力学性能得到改善,同时还获得了其它新的功能特性[8]。由于高岭土的是一种由铝氧八面体以及硅氧四面体片层组合而成的混合物,并且在轴方向上按照 1:1 进行交替排列,形成层状硅酸盐矿物,高岭土层内是强烈的共价键作用,而层间是氢键作用[22]。高岭土层间具有很强的氢键作用,并且可以置换的离子不存在,所以可以能够直接插到高岭土层间的有机小分子不多,主要包括:二甲亚砷、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、醋酸钾以及 PNO 等[23]。另外,虽然有些分子无法直接插入高岭土层间,但可以借助间接方式(如取代)插入其中[24],即通过二次插层、置换出高岭土层间的强极性小分子制备插层高岭土前驱体,这种前驱体作为聚合反应的单体,在引发剂的作用下发生聚合反应制备性能优异的聚合物/高岭土复合材料[25]。而这类分子主要包括:苯甲酰胺、脂肪盐、1,4-丁二醇、对硝基苯胺以及烷基胺等等[24]。高岭土插层改性后层间距被扩大,根据具体需要在进行表面改性,掺杂到各种基体中[25]。基体大分子中进入高岭土层间是部分高岭土剥离成小片层或单片层,达到高岭土在有机基体中的纳米尺度的分散[26]。在剥离后的高岭土层间、表面羟基裸露且活性比较低,能减少聚合物基质老化,有效改善聚合物的一些性能[25]。根据高岭土和插层剂反应状态的不同,插层方法主要分为液相插层法、蒸发溶剂插层法和机械力化学插层法[24]。

3.3.2 有机包覆改性

有机包覆是一种比较传统的改性方法,主要的原理是将一些高聚物以化学吸附的形式用“包裹”在高岭土表面的方法来达到改性的目的。高岭土由于自身的层间存在大量的亲水性阳离子,在通过有机包覆改性之后,其表面发生了变化,由亲水性变成了亲油性,对水中的阴离子等吸附能力显著提高[24]。

4 改性高岭土在水体污染物处理中的应用

4.1 吸附水中的重金属离子

周梓杨[7]等通过用 3-巯丙基三甲氧基硅烷对高岭

土进行改性来研究水中 Cu^{2+} 和 CA-Cu 的去除,发现改性后的高岭土中硅羟基明显增多和巯基-SH 的引入, Cu^{2+} 的配位能力增强, CA-Cu 中的 Cu^{2+} 脱络与巯基-SH 重新配位,达到去除水中的重金属离子的目的。蒋明琴[27]前后分别研究了天然高岭土和加硫酸铝及煅烧改性高岭土对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子的吸附能力的讨论,结果表明,改性高岭土在最佳的吸附条件下,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子的吸附能力增强。凌琪[17]等用 SEM 和 FTIR 分析改性高岭土前后的对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附结果对比,酸加入表面孔道明显增多,片层状结构变得更薄更小,表面积增大使大量的 Al、Si 等活性点位暴露,这对酸改性高岭土吸附污染物有利,得到改性高岭土表面的基团羟基发生变化吸附能力提高。

4.2 去除磷

翟由涛[28]等研究通过用 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 改性高岭土,并对还有磷废水进行吸附试验,发现在最佳的吸附条件下,改性高岭土对磷的去除率达到 80%,其原理主要是化学吸附。章喆[29]等采用锆改性高岭土,使高岭土表面的正电荷增加,有利于对水中带负电荷的磷酸盐吸附迁移。将改性高岭土在无氧条件下覆盖在重污染河道淤泥上方,对比发现改性高岭土覆盖极大的降低了磷转化到上覆水体,有效的控制污染河道中磷的释放。刘泉利[30]用氧化铜对还有硅酸盐的物质进行改性,得到改性高岭土对污水池中的磷的去除率达到 80% 以上,且不会放出 La 元素于水体中,推动改性高岭土吸附材料在进化水体中的应用。

4.3 处理印染废水

印染废水主要由染料生产和染料使用的过程中,产生的废水。由于燃料在生产过程中发生大量的化学反应会产生大量的含盐类物质,故其水质酸碱性很强,对环境的污染很严重。目前,对印染废水的处理方法有化学法、物化法、生化法[31, 32]。多喜[12]用聚合羟基铁来对高岭土进行改性吸附刚果红染料,表明,由于样品中含有羟基,并有 Fe-O 键的形成,而 Fe 元素与高岭土的 Si-O 面进行结合,同时改性高岭土的孔径、孔数量大大增加,均有利于吸附。

4.4 处理有机废水

王莹[33]等针对焦化废水用实验制得的非均相铁

锰改性高岭土催化剂来处理焦化废水,发现在催化剂的投加量为 0.8g/L、初始 pH 值为 4、反应 30min 时,去除率达 88.6%,色度去除率达到了 93.8%。张作金等[34]用盐酸来对高岭土进行简单改性,发现盐酸改性高岭土脱色效果较好,脱色率达 86.43%,而未经处理的高岭土对亚甲基蓝的脱色率仅为 69.45%。Mohamed Amine Zenasni [35]等利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对高岭土进行改性后吸附刚果红染料,研究发现,CTAB 改性高岭土对刚果红的吸附量 24.46mg/g 约为天然高岭土的 4 倍,天然高岭土对刚果红的吸附量为 5.94mg/g。

5 结语

高岭土来源广泛,价格低廉,比表面积大,具有较高的吸附容量,是一种理想的天然矿物吸附剂,在水体污染物的处理方面应用前景广阔。展望今后高岭土的开发利用,可以从以下几个方面进行:

- (1) 进一步对高岭土进行改性研究,最大化提高高岭土的使用价值,提高产业经济效益,实现高岭土资源的综合及重整利用;
- (2) 逐步开发新产品,提高产品的质量和技术含量,从传统应用领域向高科技、新技术、高效益领域转变;
- (3) 与机械化学、机械电化学、超细微加工、界面化学、掺杂改性等过程的理论研究相结合,推动高岭土研究的向纵深发展;
- (4) 深入研究各种高岭土吸附材料对水体污染物的吸附机理,开发成本低的高效吸附材料。

参考文献

- [1] Chencheng Dong, Jie Lu, Bocheng Qiu, et al. Developing stretchable and graphene-oxide-based hydrogel for the removal of organic pollutants and metal ions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 146-156.
- [2] Ehsan NazarzadehZare, AhmadMotahari, MikaSillanpää. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review [J]. *Environmental Research*, 2018, 162: 173-195.
- [3] Tamutsiwa M. Mututuvuri, Chieu D. Tran. Synergistic adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by supramolecular polysaccharide composite materials from cellulose, chitosan and crown ether [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 449-459.
- [4] 塔林托亚, 胡雪婷, 赵斯琴等. 煤系高岭土/TiO₂ 纳米复合物的制备及吸附性能 [J]. *应用化工*, 2017, 46(2): 216-220.
- [5] 李文斌, 孟昭福, 吴琼等. 不同修饰模式高岭土的表征及对 CrO₄²⁻ 的吸附 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(4): 677-683.
- [6] 李新梅, 吴哈申, 张冬云等. 改性煤系高岭土在吸附方面的研究进展 [J]. *内蒙古石油化工*, 2013, 39(21): 1-3.
- [7] 周梓杨. 改性高岭土的制备及其对水中铜的吸附性能研究 [D]. 广东工业大学, 2018.
- [8] 刁润丽, 王艳晓. 高岭土的综合利用现状及工艺进展 [J]. *佛山陶瓷*, 2017, 27(05): 5-7.
- [9] 海英. TiO₂/改性煤系高岭土纳米复合材料的制备及其吸附性能研究 [D]. 内蒙古师范大学, 2016.
- [10] 诸华军, 姚晓, 张祖华. 高岭土煅烧活化温度的初选 [J]. *建筑材料学报*, 2008(5): 621-625.
- [11] 王绪海, 卢旭晨. 高岭土表面改性研究进展 [J]. *化学矿物与加工*, 2004(3): 1-10.
- [12] 贲宇恒, 李贺, 关毅等. 高比表面改性高岭土材料制备及其吸附性能研究 [J]. *非金属矿*, 2006(2): 15-17, 23.
- [13] 张永利, 朱佳, 史册等. 高岭土的改性及其对 Cr(VI) 的吸附特性 [J]. *环境科学研究*, 2013, 26(05): 561-568.
- [14] Davidovits. Early high-strength mineral polymer: U S 4509985 [P]. 1985-04-09.
- [15] 刘雅静, 盛珊. 酸改性高岭土处理含锌废水的研究 [J]. *电镀与环保*, 2018, 38(05): 61-63.
- [16] 高文秋. 煤系高岭土的改性及其吸附性能研究 [D]. 内蒙古师范大学, 2016.
- [17] 凌琪, 陈婷娜, 伍昌年等. 酸改性高岭土对含 Cd²⁺和 Pb²⁺ 废水的吸附研究 [J]. *洛阳理工学院学报 (自然科学版)*, 2018, 28(03): 1-6, 13.
- [18] 汪红梅, 周婷婷, 孟维鑫等. 改性高岭土处理劣化汽轮机油的研究 [J]. *石油化工*, 2017, 46(12): 1491-1495.
- [19] 岳彩霞, 李平, 郭学清. 碱改性高岭土载体对钼基吸附剂脱汞性能的影响 [J]. *化工管理*, 2017(34): 196.
- [20] 黄明. 磁性高岭土的制备及其对 Cu²⁺和 Pb²⁺的吸附性能 [D]. 华东交通大学, 2016.
- [21] 杨帆, 郭振华, 梁亚超, 刘中桃, 马影利. 改性高岭土的研究及在水处理中的应用 [J]. *环境保护与循环经济*, 2016, 36(08): 46-48.

- [22] 郭勇, 郑玉婴, 龙海等. 龙岩高岭土的苯乙烯原位聚合插层的 FTIR 和 XRD 研究 [J]. 光谱学和光谱分析, 2012(1): 99-102.
- [23] 陈兴刚, 桑晓明, 安曼等. 插层剂对高岭土插层行为的影响 [J]. 中国陶瓷, 2013, 49(2): 21-24.
- [24] 曹青, 李奥. 插层剂对高岭土插层改性的研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2016, 52(04): 6-11.
- [25] 宋海峰. 聚合物/插层改性高岭土复合材料的制备及性能表征 [D]. 安徽大学, 2015.
- [26] 张生辉. 高岭土/有机插层复合物的制备、表征及插层机理研究 [D]. 中国矿业大学, 2012.
- [27] 蒋明琴. 改性高岭土对废水中重金属离子的吸附性能研究 [D]. 福建师范大学, 2009.
- [28] 翟由涛. 改性高岭土对水中磷的吸附行为研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(28): 15784-15785.
- [29] 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹. 铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响 [J]. 环境科学, 2016, 37(04): 1427-1436.
- [30] 刘泉利. 氧化铜改性硅酸盐矿物的表征及其除磷机理研究 [D]. 北京科技大学, 2017.
- [31] 解俊. 壳聚糖改性土对直接类和活性类染料模拟废水的吸附性能及动力学研究 [D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2013.
- [32] 李新梅, 长山, 张冬云等. 高比表面改性煤系高岭土吸附次甲基蓝的研究 [J]. 内蒙古师范大学学报: 自然科学版, 2014, 43(3): 333-338.
- [33] 王莹, 侯党社, 蒋绪, 马红竹. 铁锰改性高岭土非均相电芬顿处理焦化废水 [J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(02): 64-67, 90.
- [34] 张作金, 代淑娟, 田卫华. 低品质高岭土吸附亚甲基蓝试验研究 [J]. 非金属矿, 2017, 40(04): 98-100.
- [35] Zenasni M A, Meroufel B, Merlin A, et al. Adsorption of Congo red from aqueous solution using CTAB-Kaolin from bechar Algeria [J]. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2014, 4(06): 332.

作者简介

陈佑宁

1978 年生, 教授. 研究方向为分离材料方面的研究.

E-mail: cyn5363@163.com