

# 酸和热处理对海泡石结构及吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

徐应明<sup>1</sup>, 梁学峰<sup>1</sup>, 孙国红<sup>2</sup>, 孙扬<sup>1</sup>, 秦旭<sup>1</sup>, 王林<sup>1</sup>, 戴晓华<sup>1</sup>

(1. 农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 天津 300191; 2. 天津农学院基础科学系, 天津 300384)

**摘要:**通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱及比表面积分析等研究了酸和热处理对天然海泡石结构的影响, 并考察不同处理后的海泡石样品吸附重金属  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  性能。结果表明, 海泡石比表面积均随盐酸浓度、处理时间的增加而略有增大, 而结构无明显变化,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 处理时, 天然海泡石中的  $\text{CaCO}_3$  未能被完全去除,  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 处理 72 h 时, 海泡石比表面积达到最大  $301.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。盐酸热处理并不能提高海泡石的比表面积, 也不会使海泡石结构产生明显变化。不同类型酸处理对海泡石比表面积提高顺序依次为:  $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ ; 海泡石经焙烧后比表面积迅速下降, 由  $100^\circ\text{C}$  的  $21.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  下降到  $900^\circ\text{C}$  的  $0.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。重金属吸附实验表明, 盐酸处理浓度和时间对海泡石吸附  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子性能无明显影响; 不同酸处理对海泡石吸附  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子性能存在一定影响,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理前海泡石对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子吸附量明显高于 HCl 和  $\text{HNO}_3$  处理。海泡石焙烧处理后对  $\text{Pb}^{2+}$  离子吸附量无明显影响, 但对  $\text{Cd}^{2+}$  离子吸附量在焙烧  $700^\circ\text{C}$  以上时增加明显。

**关键词:**海泡石; 酸处理; 热处理; 性能; 重金属; 吸附

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1560-08

## Effects of Acid and Heating Treatments on the Structure of Sepiolite and Its Adsorption of Lead and Cadmium

XU Ying-ming<sup>1</sup>, LIANG Xue-feng<sup>1</sup>, SUN Guo-hong<sup>2</sup>, SUN Yang<sup>1</sup>, QIN Xu<sup>1</sup>, WANG Lin<sup>1</sup>, DAI Xiao-hua<sup>1</sup>

(1. Department of Pollution Control, Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Tianjin 300191, China; 2. Department of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The effects of acid and heating treatment on the structure of sepiolite and its adsorption capacities for  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  were investigated using X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, surface area analyses and batch sorption experiments in this paper. The results showed that the BET surface area of the sepiolite samples grew with increase concentrations of HCl and prolong treatment time and no obvious structural changes were observed.  $\text{CaCO}_3$  as the impurity in the natural sepiolite can not be removed completely in the treatment process with  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl. The surface area of sepiolite treated with  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl and continuous stirring 72 h reached the maximum  $301.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A decrease in the BET surface area was observed for the samples treated with acid at higher temperature. The BET surface area of samples treated with different acid species arranged in the order  $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ . The calcinations process decreased the BET surface area from  $21.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  at  $100^\circ\text{C}$  to  $0.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  at  $900^\circ\text{C}$ . The adsorption results indicated that despite increases in the surface areas upon acid activation, improvements in the adsorption were not observed for heavy metal  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions.  $\text{Pb}^{2+}$  ions have higher affinity for specific adsorption onto the sepiolite samples than  $\text{Cd}^{2+}$  ions.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  treatment was found to be more effective for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions than HCl and  $\text{HNO}_3$  treatments. It is apparent that  $\text{PbSO}_4$  and  $\text{CdSO}_4$  were formed during the sorption process. The calcinations treatment exhibited no significant effects on the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions onto sepiolite, but the adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  ions obviously increased above  $700^\circ\text{C}$ .

**Key words:** sepiolite; acid treatment; thermal treatment; structural characterization; heavy metal; adsorption

海泡石是链式层状结构的纤维状富镁硅酸盐黏土矿物,是由二层硅氧四面体片之间夹一层金属阳离子八面体组成,为2:1型,其化学式为  $\text{Mg}_8(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $\text{SiO}_2$  含量一般在 54% ~ 60% 之间,  $\text{MgO}$  含量多在 21% ~ 25% 范围内,并常有少数置换的阳离子<sup>[1]</sup>。虽然我国是世界上少数几个富产海泡石的国家之一,但开发利用却十分落后<sup>[2]</sup>,目前仍以出口原料为主。由于海泡石比表面积仅次于活性炭,其价格仅为其十几分之一,

十分低廉。因此,加强对海泡石的开发利用研究有着极其重要的意义。海泡石具有强吸附能力,并可通过加热或酸处理来改变。在一定温度范围内( $100 \sim 300^\circ\text{C}$ )焙烧海泡石,将除去其孔道中的水分子而不

收稿日期:2009-08-20;修订日期:2009-10-21

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z334);天津市自然科学基金项目(08JCYBJC02200);中央公益性科研院所基本科研业务费专项

作者简介:徐应明(1964~),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为环境污染化学与污染控制技术, E-mail: ymxu1999@126.com

破坏结构格架,从而形成一个内表面积很大的空穴,可吸附并储存大量的离子;而在酸处理后,海泡石的表面结构发生变化,半径  $< 1 \text{ nm}$  的孔洞数量减少,而半径为  $1 \sim 5 \text{ nm}$  的孔洞百分比增加,酸处理加大了晶体内部通道的横截面,使被吸附物质分子更容易进入<sup>[3, 4]</sup>. 目前,国内外有关海泡石的研究主要集中在对水体重金属、表面活性剂等吸附性能研究方面<sup>[5-11]</sup>,但有关酸和热处理对海泡石结构性能的影响国内研究较少<sup>[12, 13]</sup>. 本实验通过对天然海泡石在不同条件下的酸处理和热处理,研究了其比表面积、X 射线衍射和红外光谱的变化情况;同时通过重金属吸附实验,获得酸处理和热处理后海泡石对重金属  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能变化,以期在海泡石在土壤重金属污染原位钝化修复中的应用提供重要的理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

实验采用的天然海泡石为河北易县海泡石公司生产, BET 比表面积为  $22.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径为  $1.4 \text{ nm}$ . X 射线荧光分析表明,其无机物结晶组成为:  $\text{CaCO}_3$  65%,  $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$  8%,  $\text{Si}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  9%,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  18%. 所用试剂  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等均为分析纯.

### 1.2 比表面测定

材料比表面积分析在 ASAP 2020 比表面积及孔隙分析仪上于  $77 \text{ K}$  液氮温度下采用  $\text{N}_2$  吸附-脱附法测定.

### 1.3 X 射线衍射和红外吸收光谱分析

X 射线衍射由使用日本理学 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪测定,采用  $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  辐射,  $\text{Ni}$  作滤波片,操作电压  $40 \text{ kV}$ , 电流  $30 \text{ mA}$ ; 红外吸收光谱由 Magna 560 ESP 型傅里叶变换红外光谱仪测定,  $\text{KBr}$  压片,分析范围  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.4 天然海泡石酸处理和热处理

盐酸浓度影响实验:称取  $5.00 \text{ g}$  经 200 目筛的天然海泡石于  $250 \text{ mL}$  烧杯中,分别加入  $100 \text{ mL}$   $0.5$ 、 $2.0$ 、 $4.0$ 、 $5.0$ 、 $6.0$ 、 $7.0$ 、 $8.0$ 、 $9.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液,连续搅拌  $72 \text{ h}$ .

搅拌时间影响实验:称取  $5.00 \text{ g}$  经 200 目筛的天然海泡石于  $250 \text{ mL}$  烧杯中,加入  $100 \text{ mL}$   $0.5$ 、 $2.0$ 、 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液,分别连续搅拌  $0.5$ 、 $1$ 、 $4$ 、 $8$ 、 $16$ 、 $24$ 、 $36$ 、 $72 \text{ h}$ .

温度影响实验:称取  $5.00 \text{ g}$  经 200 目筛的天然

海泡石于  $250 \text{ mL}$  烧杯中,加入  $100 \text{ mL}$   $6.0$ 、 $7.0$ 、 $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液,分别在  $25$  和  $80^\circ\text{C}$  下连续搅拌  $72 \text{ h}$ .

酸种类影响实验:称取  $5.00 \text{ g}$  经 200 目筛的天然海泡石于  $250 \text{ mL}$  烧杯中,分别加入  $100 \text{ mL}$   $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸、硝酸和硫酸溶液,连续搅拌  $8 \text{ h}$ .

焙烧温度影响实验:称取  $10.00 \text{ g}$  经 200 目筛的天然海泡石于马弗炉中,分别在  $100$ 、 $200$ 、 $300$ 、 $400$ 、 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800$  和  $900^\circ\text{C}$  下焙烧  $4 \text{ h}$ .

### 1.5 重金属吸附实验

分别称取天然海泡石及 1.4 所述不同方法处理后的部分海泡石样品各  $0.05 \text{ g}$ ,置于系列  $50 \text{ mL}$  离心管中,分别加入预先配制的硝酸铅溶液  $25 \text{ mL}$ . 将离心管置于水浴恒温振荡器中,恒温  $25^\circ\text{C}$ ,振荡  $24 \text{ h}$  后取上层清液以  $13000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速高速离心  $15 \text{ min}$ ,取上清液用原子吸收分光光度计 ( $\text{M6}$ , Thermo Electron Corporation) 测定  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度,根据前后浓度差及海泡石样品质量计算吸附量. 同样步骤,完成  $\text{Cd}^{2+}$  在不同海泡石样品上的吸附并计算吸附量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 盐酸浓度对海泡石结构的影响

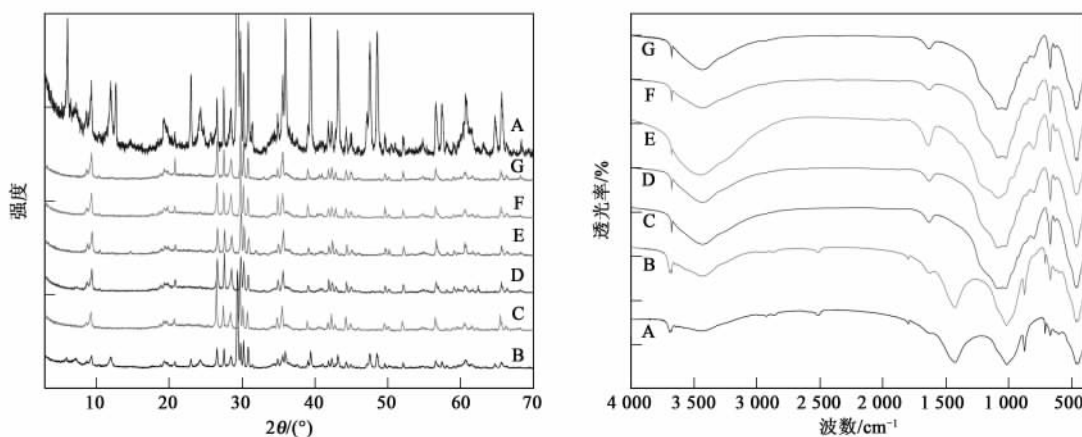
天然海泡石及不同浓度盐酸处理后样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,经由 Jade 5.0 分析检索可知,天然海泡石的主要组分为碳酸钙  $\text{CaCO}_3$  (Calcite, JCPDS PDF Card No. 05-0586)<sup>[14]</sup>、滑石  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Talc-2M, JCPDS PDF Card No. 19-0770)<sup>[15]</sup> 和辉石  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (Augite, JCPDS PDF Card No. 24-0203)<sup>[16]</sup>. 经  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  处理的海泡石样品,其主要成分为碳酸钙、辉石和滑石,  $2\theta = 30.0^\circ$  处对应于碳酸钙的特征衍射峰与天然海泡石相比,强度明显降低. 对于  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  及更高浓度盐酸溶液处理改性后的海泡石样品,  $\text{CaCO}_3$  的特征衍射峰均消失,而在  $2\theta = 27.3^\circ$  处海泡石的特征衍射峰更加明显,表明酸处理去除了天然海泡石样品中的  $\text{CaCO}_3$  等杂质组分,提高了海泡石纯度.

红外光谱(图 1)分析表明,海泡石经酸处理后,在  $3571 \text{ cm}^{-1}$  处的游离—OH 吸收峰明显,而低波数  $3470 \text{ cm}^{-1}$  处的宽峰相对较弱,表明其层间氢键较弱. 天然海泡石  $1420 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于  $\text{CaCO}_3$  中  $\text{CO}_3^{2-}$  的对称面内弯曲振动  $\nu_3$  模式,  $3675 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰为  $\text{Si—OH}$  基的伸缩振动. 经酸处理后,海泡石样品  $1420 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰消失,说明海泡

石在酸处理下  $\text{CaCO}_3$  被分解. 随盐酸浓度升高, 海泡石脱镁率增大,  $\text{Si-OH}$  基振动逐渐增强, 表明反应过程中  $\text{H}$  取代八面体阳离子并与  $\text{Si-O}$  骨架形成  $\text{Si-OH}$  基<sup>[17]</sup>.

红外光谱中均有  $1\ 015 \sim 1\ 076\ \text{cm}^{-1}$  处的  $\text{Si-O-Si}$  反对称伸缩振动峰, 而酸处理海泡石中有  $1\ 188\ \text{cm}^{-1}$  处肩峰存在, 表明在其中的有硅链以直链 ( $\angle \text{SiOSi} = 180^\circ$ ) 形式存在, 这种结构类似于焦硅酸 ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ) 直链结构<sup>[18]</sup>.  $900 \sim 460\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰为  $\text{Si-O-Si}$  对称伸缩振动峰. 海泡石在层间镁被脱除后, 硅氧链间隔增大, 层间  $\text{-OH}$  呈游离形式存

在, 部分以单链形式存在<sup>[19]</sup>. 由表 1 数据可知, 酸处理后海泡石比表面积明显增加, 其中  $6\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  处理样品比表面积达到最大值  $301.47\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 为天然海泡石的 13.28 倍, 其主要原因可归结为通过酸处理, 海泡石结构中的  $\text{Si-O-Mg-O-Si}$  键部分变成了 2 个  $\text{Si-OH}$  键, 即其中部分  $\text{Mg}$  脱失, 内部孔道被打通所致<sup>[20]</sup>; 但此后随着盐酸浓度升高, 海泡石样品比表面积反而出现下降, 说明当酸浓度过大时, 海泡石的结构发生较大的变化, 大孔隙率增加, 反而导致海泡石比表面积下降.



A. 天然海泡石; B.  $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ ; C.  $2.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ ; D.  $4.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ ; E.  $5.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ ; F.  $6.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$ ; G.  $8.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$

图 1 不同浓度盐酸处理 72 h 后海泡石样品 XRD 与 FT-IR 图

Fig. 1 XRD patterns and IR spectra of sepiolite samples with different HCl concentrations treatments

表 1 不同浓度盐酸处理对海泡石比表面积的影响

Table 1 Effects of treatments with different HCl concentrations on the BET surface area of sepiolite samples

| 指标                                     | 天然海泡石 | HCl 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |        |        |        |        |       |        |        |
|----------------------------------------|-------|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
|                                        |       | 0.5                                      | 2.0    | 4.0    | 5.0    | 6.0    | 7.0   | 8.0    | 9.0    |
| 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 22.7  | 31.24                                    | 120.49 | 130.44 | 210.36 | 301.47 | 259.6 | 263.82 | 263.36 |

## 2.2 酸处理时间对海泡石结构的影响

X 射线衍射和红外光谱 (图 2) 分析结果表明, 随着海泡石的酸改性程度增加, 海泡石晶体结构中以八面体配位的镁离子相对减少, 硅氧四面体结构的氧化硅相对增多, 镁离子的脱去使得海泡石结构发生了变化, 在酸性介质中转变为有  $\text{Si-OH}$  基团的氧化硅<sup>[21]</sup>. 表 2 显示, 在  $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸处理下, 不同处理时间对海泡石比表面积几乎无影响, 从图 2 红外光谱可以看出,  $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸处理的海泡石与天然海泡石图谱无明显变化, 海泡石中的  $\text{CaCO}_3$  未能被完全去除, 这是因为酸浓度过低时难以溶出海泡石中的镁离子, 层间和孔道中的碳酸盐

杂质没有完全清除, 海泡石的通道没有打通, 不能增大孔径和微孔隙率, 因此比表面积差异不明显. 说明  $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸浓度过低, 尚不足以达到理想的处理效果; 而在  $2.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸处理下, 随着处理时间的增加, 酸处理海泡石比表面积呈增加趋势, 其中在  $2.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸处理 72 h 时, 海泡石面积达最大值  $160.49\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而  $4.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸处理 36 h 时, 海泡石面积达最大值  $141.71\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 说明盐酸浓度增加到一定量时, 可以完全去除海泡石中的  $\text{CaCO}_3$ , 脱去海泡石结构中的镁离子, 生成了新的内表面, 使比表面积增加.

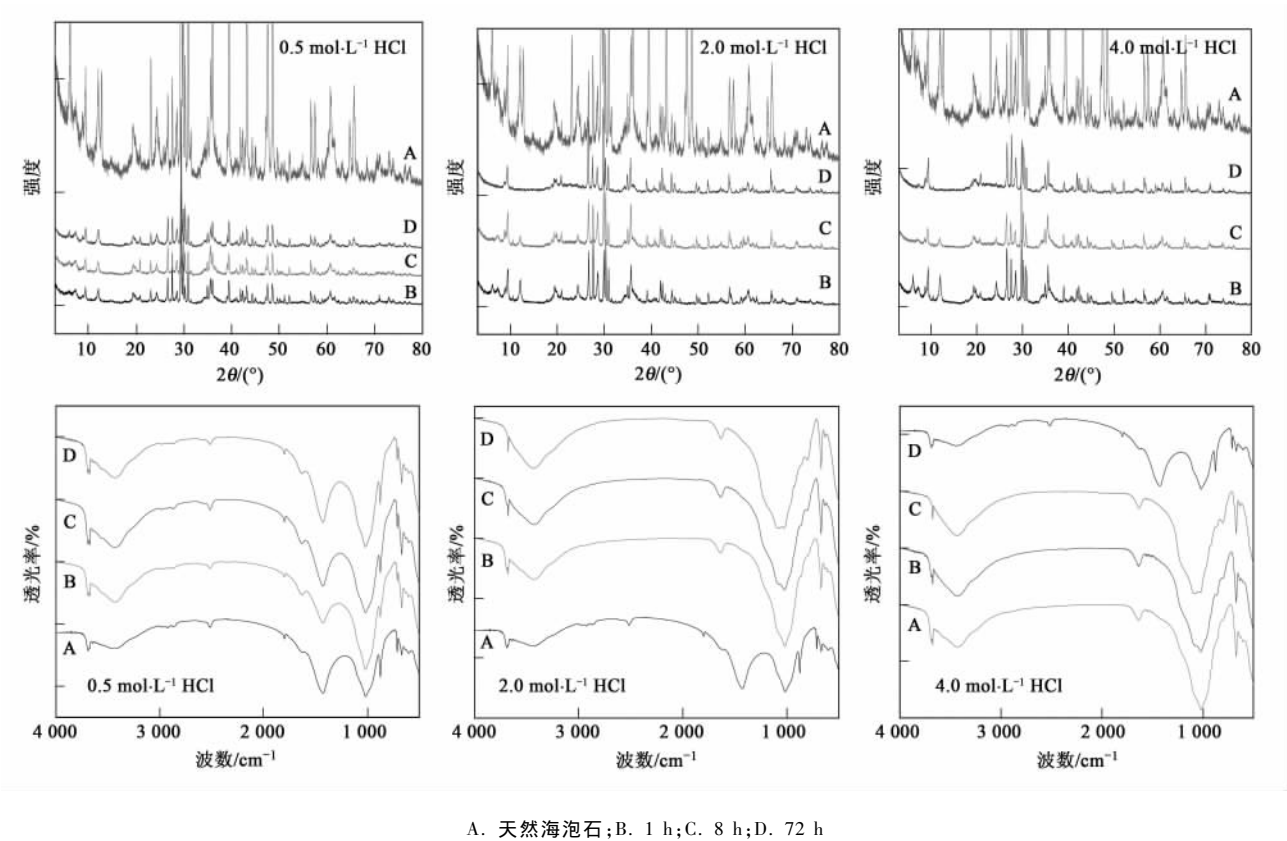


图 2 不同盐酸处理时间下海泡石样品 XRD 和 FT-IR 图(25℃)

Fig.2 XRD patterns and FT-IR spectra of sepiolite with different HCl treatment time

表 2 不同处理时间下盐酸浓度对海泡石比表面积的影响/m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>

Table 2 Effects of acid treatment on the BET surface area of sepiolite at different time/m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>

| 盐酸浓度/ mol · L <sup>-1</sup> | 处理时间/h |       |       |        |        |        |        |        |
|-----------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                             | 0.5    | 1     | 4     | 8      | 16     | 24     | 36     | 72     |
| 0.5                         | 28.09  | 28.53 | 30.73 | 29.66  | 29.07  | 29.65  | 29.29  | 31.24  |
| 2.0                         | 68.87  | 74.38 | 88.1  | 98.03  | 110.86 | 124.03 | 109.15 | 160.49 |
| 4.0                         | 62.7   | 64.96 | 89.37 | 111.71 | 116.5  | 129.52 | 141.71 | 130.44 |

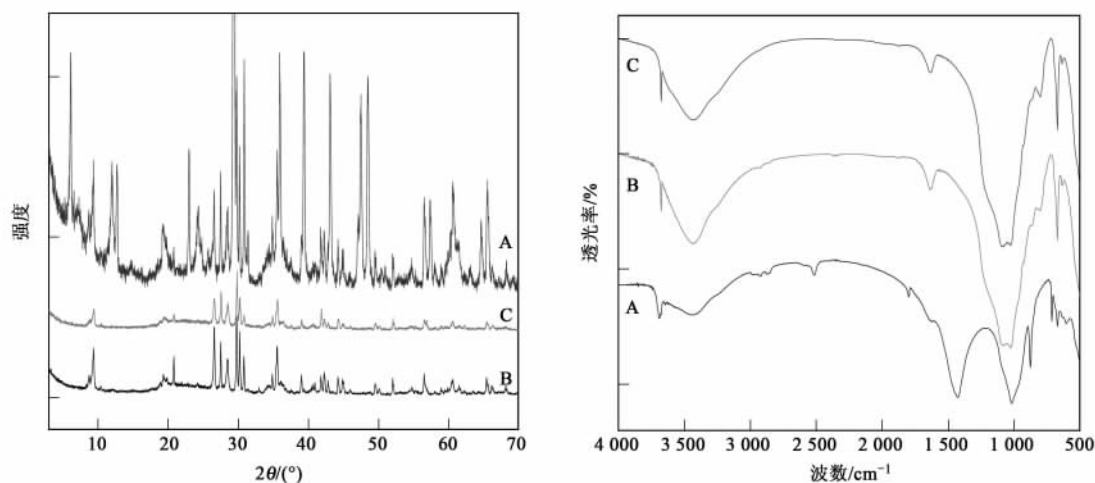
2.3 酸处理温度对海泡石结构的影响

X 射线衍射和红外光谱(图 3)分析表明,25℃和 80℃条件下盐酸处理海泡石样品结构未发生明显变化,处理后样品中 CaCO<sub>3</sub> 的特征衍射峰消失,在红外光谱中,3 430 cm<sup>-1</sup>处的水分子伸缩振动峰增强,说明酸处理前海泡石表面结合水分子量增多.此外,1 050 cm<sup>-1</sup>处的 Si—O 伸缩振动峰增强,说明海泡石经盐酸处理后 CaCO<sub>3</sub> 的分解导致结构中 Si—O 成分含量显著增加,酸处理海泡石表面 Si—O 成分含量的增加,将直接增加海泡石表面 Si—OH 含量,可以提高海泡石对重金属的吸附能力.表 3 为 25℃和 80℃条件下盐酸处理海泡石样品比表面积.可见,海泡石比表面积并未随处理温度升高而增加,相反在高温加热搅拌处理下,海泡石比表面积下降较为明显.这可能是在低温处理时,海泡石晶体内部

分通道连通并向中孔发展,增加了晶层间距,生成了新的内表面,使比表面积增加;但在高温处理下,导致海泡石脱镁率较高,大部分微孔和中孔发展成为大孔,严重破坏了海泡石的基本结构,使比表面积降低.

2.4 不同种类酸处理对海泡石结构的影响

实验表明,不同酸处理对海泡石性能结构会产生明显的影响,其中以 HCl 酸处理效果最好.2 mol · L<sup>-1</sup> HCl、2 mol · L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 和 2 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在室温条件下处理 8 h 后,海泡石样品的比表面积分别为 98.03、68.17 和 57.37 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. HCl 处理分别比使用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 处理的海泡石比表面积增加 41.48% 和 30.46%. 其酸处理效果依次为: HCl > HNO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理后的海泡石样品 XRD 结果(图 4)由 Jade 5.0 检索分析,其主要成



A. 天然海泡石; B.  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 72 h; C.  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 72 h

图 3 不同温度条件下盐酸处理下海泡石样品 XRD 和 FT-IR 图

Fig. 3 XRD patterns and IR spectra of sepiolite with acid treated under different temperatures

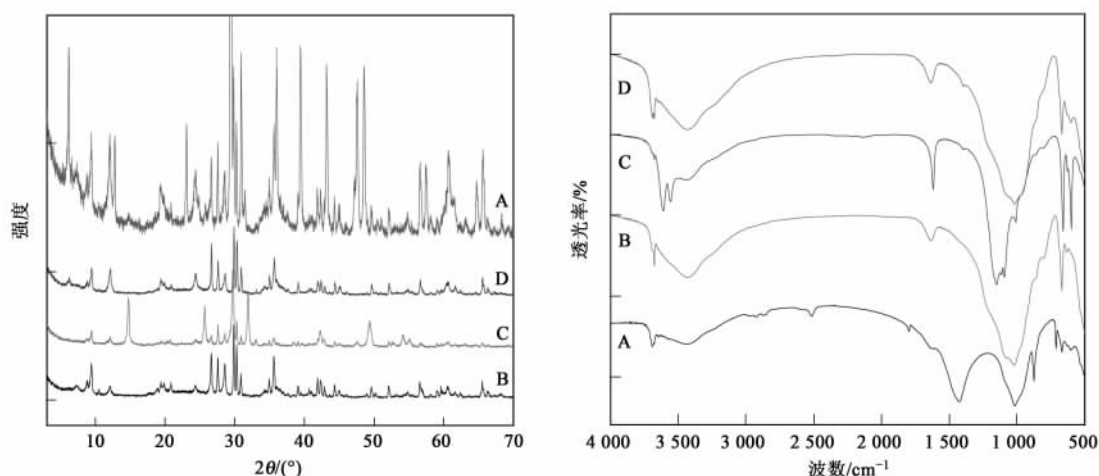
表 3 不同温度处理对海泡石比表面积的影响/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Table 3 Effects of heating treatment on the BET surface area of sepiolite samples/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

| 温度/ $^\circ\text{C}$ | 盐酸浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |        |        |
|----------------------|----------------------------------------|--------|--------|
|                      | 6.0                                    | 7.0    | 8.0    |
| 25                   | 301.47                                 | 259.60 | 263.82 |
| 80                   | 260.50                                 | 191.06 | 179.35 |

分为水合硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS PDF

Card No. 47-0964)<sup>[22]</sup> 和滑石  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Talc-2M, JCPDS PDF Card No. 19-0770). 红外光谱 (图 4) 分析经 OMNIC 8.0 软件检索, 可明显检出  $\text{CaSO}_4$  组分. 因此  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理后的海泡石中明显有  $\text{CaSO}_4$  生成, 生成的  $\text{CaSO}_4$  将在一定程度上堵塞海泡石内部微孔结构, 从而使得其比表面积与经过  $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  处理后的海泡石相比表面积有所下降.



A. 天然海泡石; B.  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ ; C.  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ; D.  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$

图 4 不同酸处理海泡石结构 XRD 和 FT-IR 图

Fig. 4 XRD patterns and IR spectra of sepiolite with different acid treatments

## 2.5 不同焙烧温度对海泡石结构的影响

由表 4 可知, 当焙烧温度在  $500^\circ\text{C}$  以下时, 海泡石主要失去孔道内吸附水分子, 此时海泡石结构没有发生变化; 当焙烧温度在  $600^\circ\text{C}$  以上时, 海泡石孔道内结构水失去, 相转移发生<sup>[23, 24]</sup>, 此时部分孔道

塌陷, 导致比表面积降低在 45% 以上; 当焙烧温度在  $900^\circ\text{C}$  以上时, 海泡石机构被彻底烧结, 此时比表面积降低达 99% 以上, 海泡石中  $\text{CaCO}_3$  几乎已经全部分解生成  $\text{CaO}$ , 与天然海泡石相比, 焙烧后海泡石样品的 X 射线衍射和红外光谱 (图 5) 中所有

CaCO<sub>3</sub> 特征峰均消失. 有关报道也指出<sup>[25]</sup>, 在 300 ~ 800℃ 阶段主要是结晶水的脱失, 海泡石结构发生局部调整, 形成无水海泡石相. 800 ~ 1 000℃ 是脱羟基水的过程, 这使海泡石的结构完全破坏, 矿物成分重新组合, 形成了新矿物相斜顽辉石和方英石.

表 4 不同焙烧温度对海泡石比表面积的影响  
Table 4 Effects of different thermal treatment on the BET surface area of sepiolite

| 指标                                    | 天然海泡石 | 焙烧温度/℃ |       |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|--------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                       |       | 100    | 200   | 300  | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   |
| 比表面积/m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> | 22.7  | 21.44  | 22.26 | 22.5 | 20.95 | 21.79 | 12.46 | 11.13 | 2.45  | 0.17  |
| 比表面积降低/%                              | —     | 5.55   | 1.94  | 0.88 | 7.71  | 4.01  | 45.11 | 50.97 | 89.21 | 99.25 |

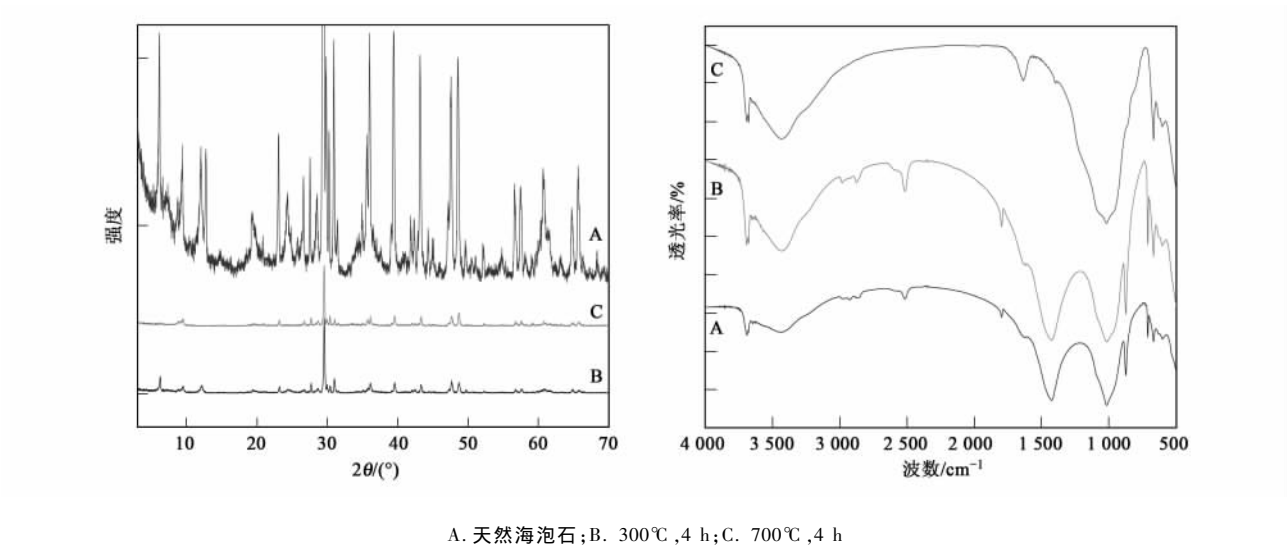


图 5 不同焙烧温度海泡石结构 XRD 和 IR 图谱

Fig. 5 XRD patterns and IR spectra of sepiolite samples calcined at different temperatures

2.6 海泡石对重金属吸附性能的研究

表 5 为不同浓度盐酸处理 72 h 后海泡石对铅、镉的吸附量. 可见, 不同浓度盐酸处理对海泡石吸附重金属铅、镉量无显著影响, 其中不同盐酸浓度下铅的吸附量为 15.46 ~ 20.70 mg · g<sup>-1</sup>, 镉的吸附量为 9.15 ~ 12.89 mg · g<sup>-1</sup>. 实验发现 (表 6), 与 2.0 mol · L<sup>-1</sup> 和 4.0 mol · L<sup>-1</sup> HCl 处理相比, 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HCl 处理的海泡石对铅吸附量显著增加, 但低于天然海泡石吸附量, 其对铅镉的吸附量分别为 128.62 mg · g<sup>-1</sup> 和 18.73 mg · g<sup>-1</sup>, 通过对吸附溶液 pH 值测定发现, 0.5、2.0 和 4.0 mol · L<sup>-1</sup> HCl 处理的海泡石吸附铅后溶液的 pH 值分别为 7.80 ~

7.82、4.30 ~ 4.72 和 4.15 ~ 4.36, 说明在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HCl 处理下, 由于盐酸酸度不足以完全中和海泡石中的 CaCO<sub>3</sub>, 酸改性处理后, 海泡石中仍然含有大量 CaCO<sub>3</sub>, 这从图 2 红外光谱中也可看出. 采用高浓度盐酸处理的海泡石样品其吸附后溶液体系 pH 呈酸性, 这与天然海泡石酸改性过程中 H<sup>+</sup> 滞留在海泡石丰富的孔道结构中密切相关. 因此, 此时所测得的吸附前后溶液铅减少量主要是在碱性溶液下铅产生沉淀所致. 天然海泡石经强酸活化处理后, CaCO<sub>3</sub> 产生完全分解, 使得海泡石经高浓度酸处理后对重金属铅的吸附量不但没有增加, 反而会出现较大幅度的下降.

表 5 不同浓度盐酸处理对海泡石吸附重金属量的影响/mg · g<sup>-1</sup>  
Table 5 Effects of acid treatments on the heavy metal adsorption of sepiolite samples/mg · g<sup>-1</sup>

| 指标       | 盐酸处理浓度/mol · L <sup>-1</sup> |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          | 0.50                         | 2.0   | 4.0   | 5.0   | 6.0   | 7.0   | 8.0   | 9.0   | 10.0  |
| Pb 饱和吸附量 | 121.41                       | 21.04 | 15.46 | 16.72 | 20.7  | 17.63 | 18.28 | 16.03 | 17.8  |
| Cd 饱和吸附量 | 17.96                        | 13.22 | 12.89 | 10.46 | 11.81 | 12.77 | 10.99 | 9.15  | 11.25 |

由表 5 和表 6 还可以看出,处理后的海泡石对重金属铅、镉的吸附量并不随盐酸浓度和搅拌处理

时间的延长而增加,其吸附量呈不规则分布,说明盐酸浓度对海泡石吸附性能无明显影响。

表 6 盐酸处理不同时间对海泡石吸附重金属量的影响/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$   
Table 6 Effects of different acid treatments under different time on the heavy metal adsorption of sepiolite samples/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

| 指标       | 0.5 mol · L <sup>-1</sup> HCl |        |        | 2.0 mol · L <sup>-1</sup> HCl |       |       | 4.0 mol · L <sup>-1</sup> HCl |       |       |
|----------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
|          | 1 h                           | 8 h    | 24 h   | 1 h                           | 8 h   | 24 h  | 1 h                           | 8 h   | 24 h  |
| Pb 饱和吸附量 | 126.42                        | 124.04 | 121.41 | 30.45                         | 22.91 | 21.04 | 33.18                         | 23.87 | 15.46 |
| Cd 饱和吸附量 | 17.57                         | 18.02  | 17.96  | 16.05                         | 17.52 | 13.22 | 16.71                         | 14.21 | 12.89 |

实验表明(表 7),不同浓度盐酸加热处理对海泡石吸附铅存在一定的影响,与室温下盐酸处理相比,盐酸加热到 80℃ 时处理相同时间,海泡石对铅的吸附能力下降,而对镉的吸附量无明显变化.不同酸处理下海泡石对重金属吸附量的影响(表 8)比较可见,酸浓度相同下,盐酸和硝酸处理海泡石对重金属吸附量无显著影响,而经硫酸处理的海泡石对重金属铅、镉吸附量显著增加,这可能与海泡石处理时碳酸钙与硫酸反应生成  $\text{CaSO}_4$  及存在于海泡石中未被洗净的硫酸根有关,使得在吸附过程中产生  $\text{PbSO}_4$  和  $\text{CdSO}_4$  沉淀,导致处理后的海泡石对重金

表 7 80℃ 盐酸加热处理对海泡石吸附重金属量的影响/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$   
Table 7 Effects of different acid treatments under different/mg · g<sup>-1</sup> heating time on the heavy metal adsorption

| 指标       | 盐酸处理浓度/mol · L <sup>-1</sup> |       |       |       |       |
|----------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|          | 4.0                          | 5.0   | 6.0   | 7.0   | 8.0   |
| Pb 饱和吸附量 | 8.72                         | 12.51 | 11.52 | 12.69 | 10.30 |
| Cd 饱和吸附量 | 12.29                        | 11.47 | 12.31 | 12.00 | 12.78 |

表 9 不同焙烧温度对海泡石吸附重金属量的影响/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$   
Table 9 Effects of different thermal treatments on the heavy metal adsorption of sepiolite/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

| 指标       | 焙烧温度/℃ |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | 100    | 200    | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    | 900    |
| Pb 饱和吸附量 | 113.98 | 117.44 | 117.93 | 118.59 | 118.39 | 121.46 | 120.82 | 112.42 | 120.29 |
| Cd 饱和吸附量 | 17.21  | 20.69  | 19.86  | 22.08  | 20.51  | 22.79  | 32.22  | 42.52  | 48.30  |

3 结论

(1) 在盐酸低浓度处理下,海泡石比表面积均随盐酸浓度、处理时间的增加而增大;当盐酸浓度增加到 6 mol · L<sup>-1</sup> 时,海泡石比表面积达到最大,其后随着盐酸浓度的增加,海泡石比表面积呈逐渐降低的趋势。

(2) 盐酸加热处理并不能提高海泡石的比表面积,相反在高温加热处理下,海泡石比表面积较室温处理下降明显。

(3) 不同类型酸处理对海泡石比表面积提高顺序依次为:  $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ , 其中  $\text{HCl}$  处理后,

属铅、镉吸附量大幅度增加。

焙烧实验表明(表 9),尽管焙烧 900℃ 下,与天然海泡石相比,海泡石比表面积下降达 99.25%,而焙烧 100℃ 下,海泡石比表面积仅下降 5.55%,但在焙烧 100 ~ 900℃ 各温度下,海泡石吸附前后溶液铅减少量间无显著差异,通过对吸附后溶液的 pH 值测定表明,吸附后溶液的 pH 值均呈碱性,特别是在 800℃ 焙烧后,吸附溶液的 pH 值为 11.34,呈现强碱性,说明此时海泡石已经完全被石灰化.高温焙烧后的海泡石对溶液中铅、镉离子的吸附主要是产生氢氧化物沉淀所致。

海泡石比表面积增加显著,而  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理对海泡石比表面积间影响差异不显著。

(4) 海泡石经焙烧后比表面积下降显著,在焙烧温度为 600℃ 以上时,发生相转移,当焙烧达到 800℃ 以上时,海泡石被烧结,结构完全塌陷,比表面积下降达 99.25%。

(5) 重金属吸附实验表明,在低浓度盐酸处理下,天然海泡石中的  $\text{CaCO}_3$  组分未能完全去除,此时吸附溶液中铅减少量主要是在碱性溶液下产生沉淀所致;盐酸处理浓度和时间对海泡石吸附  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  性能无明显影响;焙烧会导致海泡石的石灰化,提高海泡石中  $\text{CaO}$  含量,增加吸附溶液的碱性,

# 提高对 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的沉淀作用.

## 参考文献:

- [1] Alvarez A, Singer A, Galan E. Sepiolite: Properties and Uses [A]. In: Developments in Sedimentology [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 253-287.
- [2] Renjun Z, Singer A, Galan E. Sepiolite Clay Deposits in South China [A]. In: Developments in Sedimentology [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 251-252.
- [3] Rodriguez M A V, Lopez Gonzalez J D D, Banares Munoz M A. Acid activation of a Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained [J]. Clay Minerals, 1994, **29**(3):361-367.
- [4] Vicente-Rodriguez M A, Lopez-Gonzalez J D, Banares-Munoz M A, *et al.* Acid activation of a Spanish sepiolite: II. Consideration of kinetics and physicochemical modifications generated [J]. Clay Minerals, 1995, **30**(4):315-323.
- [5] Lazarevic S, Jankovic-Castvan I, Jovanovic D, *et al.* Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites [J]. Applied Clay Science, 2007, **37**(1-2):47-57.
- [6] Dogan M, Turkyilmaz A, Alkan M, *et al.* Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties [J]. Desalination, 2009, **238**(1-3):257-270.
- [7] Özdemir O, Çinar M, Sabah E, *et al.* Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(1-2):625-632.
- [8] Alkan M, Demirbas O, Dogan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, **101**(3):388-396.
- [9] González-Pradas E, Socías-Viciano M, Ureña-Amate M D, *et al.* Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites [J]. Water Research, 2005, **39**(9):1849-1857.
- [10] Vico L I. Acid-base behaviour and  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  complexation properties of the sepiolite/water interface [J]. Chemical Geology, 2003, **198**(3-4):213-222.
- [11] Murray H H, Haydn H M. Palygorskite and Sepiolite Applications [A]. In: Developments in Clay Science [C]. Amsterdam: Elsevier, 2006. 131-140.
- [12] Dekany I, Turi L, Fonseca A, *et al.* The structure of acid treated sepiolites: Small-angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations [J]. Applied Clay Science, 1999, **14**(1-3):141-160.
- [13] 李计元, 周彩楼, 马玉书. 酸活化和热活化对海泡石显微结构的影响 [J]. 非金属矿, 2008, **31**(6):13-15.
- [14] Jin D, Yu X, Yue L, *et al.* Decomposition kinetics study of AlOOH coated calcium carbonate [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, **115**(1):418-422.
- [15] Oliveira F A C, Livramento V, Delmas F. Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes: I. Densification behaviour [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, **196**(1-3):101-108.
- [16] Presciutti F, Capitani D, Sgamellotti A, *et al.* Electron Paramagnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersion X-ray Spectrometry, X-ray Powder Diffraction, and NMR Characterization of Iron-Rich Fired Clays [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, **109**(47):22147-22158.
- [17] 杨翠英, 刘晓明, 马晓隆. 海泡石的酸改性对其吸附性能的影响 [J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2005, **24**(3):97-100.
- [18] Zotov N, Keppler H. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures [J]. Chemical Geology, 2002, **184**(1-2):71-82.
- [19] Ozdemir M, Kipcak I. Dissolution kinetics of sepiolite in hydrochloric acid and nitric acid [J]. Clays and Clay Minerals, 2004, **52**(6):714-720.
- [20] 廖润华, 夏光华, 成岳. 改性海泡石的制备及其吸附性能试验研究 [J]. 中国陶瓷工业, 2006, **13**(4):17-21.
- [21] 陈昭平, 罗来涛, 李永绣. 酸处理对海泡石的表面及其吸附  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$  的影响 [J]. 应用化学, 1999, **16**(5):9-12.
- [22] Bushuev N N. Structure of  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$  [J]. Soviet Physics Doklady, 1980, **25**(1):957.
- [23] Valentin J L, Lopez M A, Rodriguez A, *et al.* Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite [J]. Applied Clay Science, 2007, **36**(4):245-255.
- [24] Balci S. Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite [J]. Clay Minerals, 1999, **34**(4):647-655.
- [25] 梁凯, 唐丽永, 王大伟. 海泡石活化改性的研究现状及应用前景 [J]. 化工矿物与加工, 2006, **35**(4):4-9.