# 磁性海泡石的研制及吸附Cr(VI)特性\*

贾明畅 戴友芝\*\* 杜 婷 刘 川

(湘潭大学环境科学与工程系,重金属污染控制湖南省高校重点实验室,湘潭,411105)

摘 要 为了提高海泡石原土吸附Cr(Ⅵ)性能,解决粉末状海泡石应用中与所处理溶液难以分离的问题,采 用化学共沉淀法合成磁性海泡石,利用扫描电镜(SEM)、比表面积和孔径分析仪(BET)、X 射线衍射(XRD)、 傅里叶红外光谱(IR)、振动样品磁强计(VSM)对附磁前后海泡石进行表征,并考察了磁性海泡石吸附除 Cr(Ⅵ)的特性.结果表明,附磁后海泡石表面粗糙多孔,附着明显颗粒物,比表面积由 37.534 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>提高到 160.366 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,XRD 谱图显示存在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶体,含铁量 0.28(质量分数)的磁性海泡石磁化率为 24.392 emu·g<sup>-1</sup>; 磁性海泡石投加量 10 g·L<sup>-1</sup>,pH 6.0,吸附时间 90 min,初始Cr(Ⅵ)浓度 50 mg·L<sup>-1</sup>,温度 35 ℃条件下, Cr(Ⅵ)平衡吸附量达 3.6 mg·g<sup>-1</sup>,高于海泡石原土;pH 值对其吸附除Cr(Ⅵ)性能影响较大;磁性海泡石对 Cr(Ⅵ)的吸附规律符合 Freundlich 吸附等温式;改性后海泡石比表面积增加,孔容增大及表面铁羟基的形成 是其吸附除Cr(Ⅵ)能力增强的主要原因. **关键词** 海泡石,磁性, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,共沉淀.

海泡石是天然的纤维状富镁硅酸盐粘土矿物,理想的化学结构式是[Mg<sub>8</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O]·nH<sub>2</sub>O. 其晶体结构具有层状和链状结构的过渡型特征,在两层硅氧四面体片间夹一层镁氧八面体,四面体的顶 层是连续的,每六个硅氧四面体顶角相反,形成由2:1的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔 道,水分子和可交换阳离子位于其中<sup>[1-3]</sup>.由于海泡石具有巨大的比表面积和独特的孔结构,表现出良 好的吸附性能及离子交换能力.已有研究表明<sup>[4-8]</sup>,提纯或改性海泡石对含重金属、有机物、染料、放射 性元素等废水都有很好的处理效果.湖南的海泡石资源丰富,用作廉价水处理剂前景广阔.然而,由于粉 末状海泡石具有极强的吸水性,吸水后粘度大,过滤性能差<sup>[9]</sup>,在实际应用中很难与作用体系分离,虽然 成型海泡石解决了分离难题,但吸附性能又不及粉末状海泡石<sup>[10-11]</sup>.

磁性材料因其特有的磁响应性,可在外加磁场作用下迅速定向移动,如能将磁性微粒附载于具有交换吸附性能、比表面积大的海泡石颗粒中制备出磁性海泡石,即可利用外加磁场在吸附反应后的悬浮液中实现有效分离.为此,本文将探讨磁性海泡石粉末的制备及其吸附除Cr(VI)的性能.

## 1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

海泡石原矿由九华碳素公司提供,海泡石含量 20%,其化学成分如表 1 所示;氯化铁、氯化亚铁、重 铬酸钾、二苯碳酰二肼及其它实验用化学药品和试剂均为分析纯,实验用水为一次蒸馏水.主要仪器:气 浴恒温振荡器(ZD-85),分光光度计(UV 1100),pH 计(PHS-3C),扫描电子显微镜(JSM-15600LV),比 表面积和孔径分析仪(NOVA-1000e),红外光谱仪 FTIR(NICOLET 380),X 射线衍射仪(D8-ADVANCE),振 动样品磁强计(HH-15).

### 1.2 磁性海泡石的制备

以 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 物质的量之比为1:2 称取 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配制成总铁浓度为0.7 mol·L<sup>-1</sup>的 混合溶液 100 mL. 称取 10 g 海泡石原土加入配好的铁溶液中,35 ℃下搅拌1 h,逐滴加入浓氨水,调节 pH 值至 9.0 左右,继续搅拌1 h,35 ℃下陈化2 h 后,用蒸馏水洗涤数次,过滤,再于 60 ℃干燥箱内干燥

<sup>2010</sup>年11月9日收稿.

<sup>\*</sup>国家"十一五"水专项湘江课题子课题3(2009ZX07212-001-03)资助.

<sup>\*\*</sup>通讯联系人,电话:13638424398; E-mail:daiyouzhi202@163.com

8 h 后研磨,过100 目筛,制得磁性海泡石.

Table 1         The composition of natural sepiolite									
成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%
$SiO_2$	43.11-73.95	s	0.006-0.04	K20	0.06—1.30	MnO	0.014-0.22	$P_2O_5$	0.01-0.68
$Na_2O$	0.03—1.19	Р	0.009-0.28	FeO	0.02-0.70	$CO_2$	0.24—15.10	${\rm TiO}_2$	0.02—1.60
CaO	0.13-15.51	$\rm H_2O$ <sup>+</sup>	3.72—9.16	$N_2O$	0.03-0.15	$H_2O^-$	2.23-15.03		
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	0.05-9.37	MgO	10.15-30.22	$SO_2$	0.20	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	0.15-2.53		

**表1** 海泡石原矿化学组成成分 **ble 1** The composition of natural serie

1.3 吸附实验

采用重铬酸钾和蒸馏水配制 100 mg·L<sup>-1</sup>含Cr(  $\mathbb{N}$ ) 母液,不同浓度含Cr(  $\mathbb{N}$ )废水皆由母液与蒸馏水 配制,移取 50 mL 含Cr(  $\mathbb{N}$ )废水于 250 mL 具塞锥形瓶中,调节 pH 值,置于恒温气浴振荡器中,待温度 达到指定值,加入一定量磁性海泡石,按不同的实验要求,改变实验条件,进行振荡吸附(120 r·min<sup>-1</sup>), 反应后磁分离,取上清液测定Cr(  $\mathbb{N}$ )浓度,并根据吸附前后溶液中的离子浓度计算吸附剂的单位吸附 量  $q(\text{mg·g}^{-1})$ .

$$q = V(C_{\rm i} - C_{\rm f})/m$$

式中,V为吸附液的体积,L; $C_i$ 、 $C_f$ 为吸附始、末Cr( $\mathbb{N}$ )的浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ;m 为吸附剂用量,g.

## 2 结果与讨论

2.1 磁性海泡石样品的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 分别是提纯海泡石和附磁后海泡石的 XRD 图谱. 由图 1 可知,海泡石原土的成分复杂,主要包括石英、方解石、滑石等. 海泡石的特征峰为  $2\theta = 12.12^{\circ}$ 、4.41°、2.58°,含量约为 20%. 附磁后,方解石在  $2\theta = 3.86^{\circ}$ 、3.04°、2.84°、2.49°、2.28°、2.09°、1.93°、1.91°、1.87°、1.62°、1.60°、1.52°、1.51°、1.47°、 1.44°、1.42°处的特征峰消失,滑石与石英的特征峰也有所减弱,这主要是因为附磁过程中铁溶液的特 有酸性去除了海泡石中的部分杂质.  $2\theta = 2.97^{\circ}$ 、2.52°、2.10°、1.61°、1.48°处出现了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶体的衍射 峰,而无其它铁氧化物杂峰. 这说明,此方法可制得负载较纯净 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶体的海泡石.



图 1 海泡石原土及磁性海泡石的 XRD 图谱 Fig. 1 X-ray diffraction of sepiolite and magnetically modified sepiolite

### 2.1.2 比表面积分析

改性后的海泡石比表面由 37.534 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>提高到 160.366 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容由 0.104 mL·g<sup>-1</sup>增加到 0.265 mL·g<sup>-1</sup>,平均孔径由 3.769 nm 减小为 2.156 nm(表 2).海泡石原土的平均孔径主要分布在 2—50 nm之间,存在部分微孔和大孔,改性后磁性海泡石的孔径分布曲线没有明显变化,但在整个孔径 范围内磁性海泡石的孔体积对孔径的微分(图 2)比海泡石原土的都大,这与磁性海泡石的比表面积增

大相符.这一方面是因为附磁过程中含 Fe<sup>3+</sup>溶液特有的酸性使海泡石中碳酸盐部分分解产生新的微细 孔道,连通了海泡石晶体内部分通道;另一方面,是由于海泡石表面沉积了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>微细颗粒,使得其比表 面积升高,孔容增大.

表2 海泡石附磁前后的物理性质

Table 2	Physical properties of sepiolite be	efore and after magnetical modi	fication
吸附剂	孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
海泡石原土	0.104	3.769	37.534
磁性海泡石	0.265	2.156	160.366







#### 2.1.3 红外光谱分析

图 3 是改性前后海泡石的 FTIR 图谱. 磁性海泡石在 1026.96 cm<sup>-1</sup>、795.36 cm<sup>-1</sup>、668.81 cm<sup>-1</sup>、464.81 cm<sup>-1</sup>处显示了明显的 Si—O 结构骨架;597.03 cm<sup>-1</sup>处出现了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的特征峰;3403.60 cm<sup>-1</sup>、1112.35 cm<sup>-1</sup>处羟基结构主要是 Si—OH 和 Fe—OH;1401.14 cm<sup>-1</sup>处的出峰归因于磁性海泡石中未洗净的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. 相对于海泡石原土,磁性海泡石的出峰减少,是因为附磁过程中铁溶液溶出了海泡石原土中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等金属离子.





#### 2.1.4 SEM 分析

采用扫描电镜观察附磁前后海泡石的表面形态,见图 4. 由图 4(a)、(c)可见,海泡石原土表面纤维 结构清晰;附磁后海泡石如图 4(b)、(d)所示,纤维束被剥离,表面沉积铁氧化物微细颗粒,孔结构明 显,这对海泡石表面性质产生重要影响,使其比表面积和孔容增加,为污染物的去除提供更多的吸附活 性位点.



图 4 样品的 SEM 照片 Fig. 4 The SEM photographs of the samples

### 2.1.5 磁性能分析

图 5 是磁性海泡石和合成的  $Fe_3O_4$ 的室温磁化曲线. 由图 5 可知,磁性海泡石和合成的  $Fe_3O_4$ 的磁化率分别为 24.392 和 50.715 emu·g<sup>-1</sup>;磁化过程中  $Fe_3O_4$ 及磁性海泡石的磁化强度均随外加磁场强度的增大而增大,最终趋于饱和;当外加磁场强度逐渐降低至零时,样品磁化强度也趋近于零;反向施加磁场,样品磁化强度反向趋于饱和,样品的磁滞回线接近重合的 S 型曲线,矫顽力和剩余磁化强度较小,可以认为样品具有良好的超顺磁性. 样品具有一定的剩磁和矫顽力的原因可能是样品中存在个别大粒子,可能大于样品的超顺磁临界尺寸<sup>[12]</sup>.



图5 磁性海泡石和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的室温磁化曲线

Fig. 5 Room-temperature magnetization curves of magnetite and magnetically modified sepiolite

## 2.2 磁性海泡石对Cr( M)的吸附性能

## 2.2.1 磁性海泡石与海泡石原土吸附性能比较

在 pH 6.0,吸附时间 90 min,初始Cr( Ⅵ)浓度 50 mg·L<sup>-1</sup>,温度 35 ℃条件下,考察投加量分别为 2.5、5、7.5、10、12.5、15 g·L<sup>-1</sup>时,附磁前后海泡石吸附除Cr( Ⅵ)的 性能,结果如图 6 所示. 附磁后海泡 石吸附除Cr( Ⅵ)性能提高,投加量 10 g·L<sup>-1</sup>时,Cr( Ⅵ)平衡吸附量达 3.6 mg·g<sup>-1</sup>.

#### 2.2.2 初始 pH 值对吸附的影响

在吸附时间 90 min,初始Cr( \II)浓度 50 mg·L<sup>-1</sup>,磁性海泡石投加量 10 g·L<sup>-1</sup>,温度 35 ℃条件下, 考察 pH 对Cr( \II)吸附的影响,结果如图 7 所示.实验发现,初始 pH 值对Cr( \II)吸附量有较大的影响, 溶液的初始 pH 值在 2.0—10.0 范围时,磁性海泡石对Cr( \II)的吸附量随 pH 值的降低而升高,而当初 始 pH 降到 2.0 以下,吸附量转而减小.



before and after modification



**图 7** 初始 pH 对改性海泡石吸附Cr(VI)的影响 **Fig. 7** Effect of initial pH on adsorption of Cr(VI)

Cr(M)在溶液中的存在形态受 pH 值的影响. pH < 2.0 时,溶液中  $Cr_2O_7^{-1}$  占优势; pH = 3.0—4.0, 溶液中存在 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>和  $Cr_2O_7^{-7}$ 两种形态; pH = 5.0—6.0, 主要是 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>和  $CrO_4^{2^-}$ 两种形态; pH > 7.0 时, 主要是  $CrO_4^{2^-}$ . 由于带相同电荷的  $Cr_2O_7^{2^-}$ 中的Cr(M)比  $CrO_4^{2^-}$ 中的多一倍,因此 pH 值的降低会使 Cr(M)的吸附量增加<sup>[13]</sup>. 但酸性强度过大时,海泡石中的阳离子及负载的部分  $Fe_3O_4$ 开始溶出,使晶体 结构发生塌陷,孔隙率及比表面积减小,不利于Cr(M)的吸附.

2.2.3 温度对吸附的影响

描述水溶液中吸附过程等温式通常用 Langmuir 方程或 Freundlich 方程. 实验在吸附时间 90 min,磁 性海泡石投加量 10 g·L<sup>-1</sup>, pH 值 6.0 的条件下,考察了 3 个温度下磁性海泡石对Cr(Ⅵ)的平衡吸附容 量;将数据带入公式,得到 Freundlich 吸附等温式拟合结果,见图 8、9.

从图 8 可以看出,磁性海泡石对Cr( VI)的吸附量随着反应温度的升高而增加,在 3 种温度下,实验 数据均与 Freundlich 吸附等温式有较好的拟合( $R^2 > 0.98$ )(表 3),根据 Freundlich 吸附等温式假定,可 初步推测磁性海泡石对Cr( VI)呈多层吸附特点, $K_F$ 和 n 为与材料吸附容量和吸附性能有关的参数, $K_F$ 越大,吸附效果越好;1/n 介于 0.1—0.5,则容易吸附;而 1/n > 2 的物质,则难以吸附<sup>[14]</sup>.从 1/n < 0.5 可知,磁性海泡石对Cr( VI)有较强的吸附作用.









Table 3	The variation of parameters for Freund	llich adsorption isotherr	ns model at different te	emperature
温度/ ℃	方程	$K_{ m F}$	1/n	$R^2$
25	y = 0.2315x + 0.3194	2.0864	0.2315	0.9962
35	y = 0.2442x + 0.2505	1.7803	0.2442	0.9951
45	$x = 0.2786x \pm 0.1594$	1 4434	0 2786	0 9899

表3 Freundlich 等温吸附式参数随温度的变化

2.3 吸附机理初探

海泡石对水中Cr(VI)的吸附有两种可能性,一种是物理吸附,即由于海泡石自身具有结构单位层, 而且结构单位层间孔道开阔,具备吸附离子和一些有机物的条件;另一种是化学吸附,水溶液中的 Cr(VI)与海泡石中的某些基团发生化学作用,达到除Cr(VI)的目的.

由磁性海泡石的 BET、SEM 分析可知改性后的海泡石表面粗糙多孔,附着明显颗粒物,比表面积由 37.534 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>提高到 160.366 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容由 0.104 mL·g<sup>-1</sup>增加到 0.265 mL·g<sup>-1</sup>,从而为污染物的去除 提供了更多的吸附活性位.

对比吸附前后磁性海泡石的 XRD 谱图(图 1、图 10)可知,吸附前后 XRD 谱图特征峰一致,表明吸附Cr( $\mathbf{M}$ )后磁性海泡石的结构未发生改变.由图 11 可知,597.03 cm<sup>-1</sup>处的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>特征峰、1112.35 cm<sup>-1</sup>处的铁羟基峰减弱,推断铁羟基在Cr( $\mathbf{M}$ )的去除中发挥作用,使磁性海泡石失去表面羟基而将Cr( $\mathbf{M}$ )吸附于表面.



图 10 吸附 Cr( VI) 后磁性海泡石的 XRD 图谱 Fig. 10 XRD spectra of magnetically modified sepiolite after adsorption



图 11 吸附 Cr(VI)前后磁性海泡石的 FTIR 图谱
 Fig. 11 FTIR spectra of magnetically modified sepiolite before and after adsorption

## 3 结论

多种分析测试仪器表征结果表明,附磁后海泡石表面沉积铁氧化物微细颗粒,孔结构明显,比表面 由 37.534 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>提高到 160.366 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容由 0.104 mL·g<sup>-1</sup>增加到 0.265 mL·g<sup>-1</sup>,平均孔径由 3.769 nm减小为 2.156 nm. 由磁化曲线可知磁性海泡石的磁化率为 24.392 emu·g<sup>-1</sup>,在废水处理应用 中可通过磁选的方法分离.XRD 和 FTIR 图谱证实磁性相为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

磁性海泡石投加量 10 g·L<sup>-1</sup>, pH 6.0,吸附时间 90 min,初始Cr(Ⅵ)浓度 50 mg·L<sup>-1</sup>,温度 35 ℃条件下,Cr(Ⅵ)平衡吸附量达3.6 mg·g<sup>-1</sup>,高于海泡石原土; pH 值对其吸附除Cr(Ⅵ)性能影响较大;磁性海泡石对Cr(Ⅵ)的吸附规律符合 Freundlich 吸附等温式.初步推断,改性后海泡石比表面积增加,孔容增大是其吸附除Cr(Ⅵ)能力增强的主要原因;磁性海泡石表面铁羟基的形成对Cr(Ⅵ)吸附效率的提高具有重要作用.

#### 参考文献

<sup>[1]</sup> 冯秀娟, 王海宁, 普红平. 改性海泡石在环境污染治理中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(4): 80-83

<sup>[2]</sup> 邓庚凤, 罗来涛,陈昭平,等. 海泡石的性能及其应用[J]. 江西科学, 1999, 17(1):59-66

- $[\ 4\ ] \quad Sevgi \ Kocaoba. \ Adsorption \ of \ Cd(\ II\ ) \ , Cr(\ III\ ) \ and \ Mn(\ II\ ) \ on \ natural \ sepiolite[\ J\ ]. \ Desalination \ , \ 2009 \ , 244 \ : 24-30$
- [5] Slavica L, Ivona J, Dusan J. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid—activated sepiolites [J]. Appl CZ Sci, 2007, 37(1): 47-57
- [6] 胡忠于,罗道成,易平贵,等.改性海泡石对电镀废水中 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附[J].材料保护,2002,35(5):45-46
- [7] 颜酉斌, 叶艳华, 张洪林, 等. 改性海泡石对有机污染物氯苯的吸附研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(6):64-66
- [8] 弓晓峰,曹群.海泡石处理纺织印染废水[J].环境与开发,2000,15(3):16-17
- [9] 左勤勇,高玉杰. 海泡石滤水问题初探[J]. 天津造纸, 2005, (2):30-33
- [10] 张琦. 海泡石吸附性能研究[D]. 河北:河北工业大学硕士学位论文,2002
- [11] 李彩亭,肖辰畅,李珊红,等. 海泡石颗粒的制备及其吸附油烟效能的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(4):16-18
- [12] 耿明鑫, 刘福田. 水热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米粒子[J]. 济南大学学报, 2009, 23(2):141-144
- [13] 林阳, 戴丽君, 庞燕, 等. 原位固化黑荆树皮对Cr( VI) 吸附性能的研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(1):26-28
- [14] 张巧丽,高乃云,乐林生,等.氧化铁/活性炭复合吸附材料去除水中砷的研究[J].同济大学学报,2006,34(12):1647-1661

# PREPARATION OF MAGNETICALLY MODIFIED SEPIOLITE AND ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM

JIA Mingchang DAI Youzhi DU Ting LIU Chuan

(Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control,

Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China)

#### ABSTRACT

Magnetically modified sepiolite (MMS) was prepared by chemical co-precipitation process in order to improve the adsorption performance of sepiolite original soil to Cr(VI) and tackle the difficulty of separating sepiolite powder from treated solution. Scanning electron microscopy (SEM), specific surface area and pore size analyzer (BET), X-ray diffraction(XRD), Fourier transformed infrared spectrum (FTIR) and vibration sample magnetometer(VSM) were used to characterize sepiolite before and after modification. And adsorption of Cr(VI) by MMS was also studied. Results indicate that after modification the surface of sepiolite appeared roughened and porous, upon which particles adsorbed. Its surface area increased from 37. 534 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> to 160. 366 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. XRD spectra indicate the existence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystals. When iron concentration was 0. 28, the saturation magnetization of MMS was 24. 392 emu · g<sup>-1</sup>. The adsorption capacity for Cr(VI) was 3.6 mg · g<sup>-1</sup> while the adsorption conditions were as follow : MMS concentration 10 g · L<sup>-1</sup>, pH 6.0, adsorption time 90 min, Cr(VI) initial concentration 50 mg · L<sup>-1</sup>, temperature 35 °C. pH played a significant role during the adsorption, and the Freundlich isotherm was the best-fit adsorption isotherm model. After modification the surface area and pore volume of MMS increased obviously, and FTIR data demonstrated the formation of iron hydroxyl on magnetic sepiolite surface, which might be the main reason for high adsorption capacity.

**Keywords**: sepiolite, magnetism,  $Fe_3O_4$ , co-precipitation.