

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.023

磁性海泡石吸附水中重金属离子的特性及机理*

余铁萍¹ 戴友芝^{1**} 王未平¹ 贾明畅² 李芬芳¹ 龚敏¹

(1. 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; 2. 承德石油高等专科学校, 承德, 067000)

摘要 以化学共沉淀法制备磁性海泡石, 通过设置一个外加磁场实现对其的分离回收. 主要研究了磁性海泡石吸附水中重金属离子的特性, 并结合 XRD、FT-IR 分析结果探讨了吸附机理, 结果表明, 磁性海泡石对重金属阳离子的吸附效果优于阴离子; 初始 pH 对磁性海泡石吸附重金属离子的影响不仅取决于磁性海泡石表面的电荷性质, 而且与重金属离子的水解能力有关; 在吸附过程中, 磁性海泡石的物相结构没有发生明显改变, 吸附机理表现为离子交换和配合吸附作用.

关键词 磁性海泡石, 吸附, 重金属离子, 特性, 机理.

重金属废水具有毒性强、持久性、不可降解等特点, 在食物链中过量富集会对自然环境和人体健康造成很大的影响^[1], 因此重金属废水的治理受到国内外学者的普遍关注^[2-3]. 目前, 常用的含重金属废水处理有化学沉淀法、离子交换法、离子浮选法、电解法、电渗析法、反渗透法、铁氧体法和吸附法等^[4], 其中吸附法以其处理效果好、操作简单等特点而被高度重视.

海泡石是一种纤维状硅镁酸盐黏土矿物, 由硅氧四面体和镁氧八面体组成^[5], 其特殊结构使其成为天然的吸附剂, 且价格低廉. 然而, 由于粉末状海泡石具有极强的吸水性, 吸水后黏度大, 分离回收性能差^[6], 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优良^[7].

本文以化学共沉淀法对海泡石原矿负磁(Fe_3O_4), 得到磁性海泡石, 通过设置一个外加磁场实现对其的分离回收, 重点研究磁性海泡石吸附水中重金属离子的特性及机理.

1 材料与方 法

1.1 主要材料及仪器

主要材料: 海泡石原矿由湘潭九华碳素高科有限公司提供, 海泡石含量约 20%; 永磁铁(50 mT); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其他实验用化学药品和试剂均为分析纯. 主要仪器: pH 计(PHS-3C), 恒温水浴锅, 电动调速定时搅拌器(JJ-1), 石墨炉原子吸收分光光度计(AA-6300C, 日本岛津公司), X 射线衍射(D/max-2500VK/PC, 日本理学)、傅里叶红外光谱仪(NICOLET380, 德国 BRUKERAXS 公司).

1.2 磁性海泡石的制备

Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 物质的量之比为 1.75/1, 称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制成总铁浓度 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铁溶液 100 mL; 称取 10 g 海泡石原矿(80 目)加入配好的铁溶液中, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下搅拌并逐滴加入浓氨水至溶液 pH 值为 9.0 左右, 继续搅拌 1 h, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下陈化 1 h, 所得沉淀物经洗涤至上清液为中性, 磁分离, 再于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后研磨, 过 80 目筛, 得磁性海泡石粉末(MMS).

1.3 实验方法

分别以 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的模拟废水为研究对象, 溶液初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 磁性海泡石的投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变溶液初始 pH 值 1、2、3、4、5、6, 恒温振荡吸附 120 min 后磁分离, 取上清液测

2012 年 10 月 19 日收稿.

* 水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008); 湖南省科学技术厅科技计划重点项目(2011SK2016); 湖南省高校创新平台项目(111K070)资助.

** 通讯联系人, Tel:13638424398; E-mail:daiyouzhi202@163.com

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的浓度,并根据吸附前后溶液中离子浓度计算吸附剂的单位吸附量 q :

$$q = V \times (C_i - C_f) / m$$

式中, q 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为溶液体积(L), C_i 、 C_f 为吸附前后的离子浓度($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), m 为吸附剂用量(g).

采用 X 射线衍射表征磁性海泡石吸附重金属离子前后的物相结构;傅里叶红外光谱表征磁性海泡石吸附重金属离子前后的官能团变化.

本实验中,吸附体系固液分离采用 50 mT 的永磁铁; Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度的测定采用石墨炉原子吸收分光光度法, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法(UV 1100).

2 结果与讨论

2.1 体系初始 pH 对磁性海泡石吸附重金属离子的影响

体系初始 pH 对磁性海泡石吸附重金属离子的影响如图 1 所示.由图 1 可知,磁性海泡石对重金属阳离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附在 pH 值为 3 时吸附量达最大值,最大吸附量分别为 18.34、24.21、16.1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,pH > 3 趋于稳定,pH < 3 时,随 pH 值的降低而下降很快.这是由于溶液中 H^+ 与重金属阳离子竞争吸附位点,同时在强酸性条件下,磁性海泡石材料中的部分离子可能溶出,使晶体结构发生塌陷,空隙率和比表面积减小,致使吸附量减小.因此,pH 越低,吸附量越小.由图 1 还可发现,磁性海泡石对重金属阳离子的吸附受 pH 的影响较大,且同一 pH 对不同重金属阳离子的影响程度不同.这是由于重金属阳离子 M^{2+} 在溶液中易发生水解,形成羟基金属离子: $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH}^+ + \text{H}^+$,羟基金属离子比自由离子更容易被吸附^[8].重金属阳离子的水解能力与水解常数 $\text{p}K$ 直接相关, $\text{p}K$ 越小,水解能力越强^[9];重金属阳离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的水解常数大小依次为 $\text{p}K_{\text{Pb}} < \text{p}K_{\text{Cu}} < \text{p}K_{\text{Cd}}$,则理论吸附量为 $q_{\text{Pb}} > q_{\text{Cu}} > q_{\text{Cd}}$.

在本实验控制的 pH 值范围(1—6),磁性海泡石对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量总体较低,随初始 pH 值的变化不明显,在 pH 值为 2 时吸附量达到较大值 50 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.这与磁性海泡石表面带有永久负电荷和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 在溶液中的存在形态有关,在 pH < 2.0 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 在溶液中的存在形态以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 占优势,pH = 3.0—4.0,以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 两种形态共存,pH = 5.0—6.0,主要以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 两种形态存在,由于带相同电荷的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 比 CrO_4^{2-} 中的多一倍^[10],这就使得 $\text{Cr}(\text{VI})$ 在 pH 值为 2.0 时的吸附量达到较大值.

磁性海泡石对重金属阳离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+})的最大吸附量远大于阴离子($\text{Cr}(\text{VI})$),且受 pH 的影响程度也远大于阴离子,这是由于磁性海泡石跟其他黏土矿物一样,带有永久的负电荷,有利于水中阳离子的吸附而不利于阴离子的吸附.

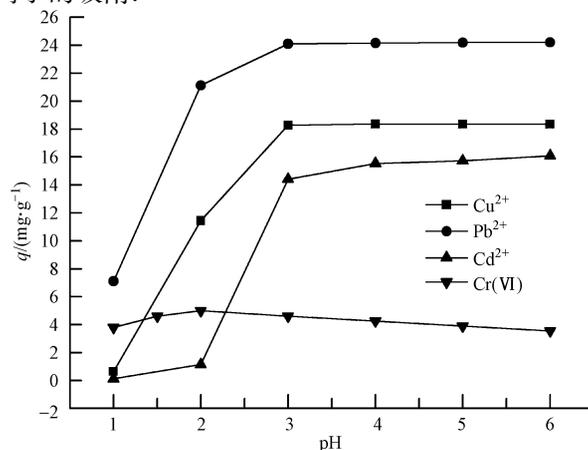


图 1 初始 pH 对磁性海泡石吸附重金属离子的影响

Fig. 1 Effect of initial pH on heavy metal adsorption by MMS

2.2 吸附前后 XRD 谱图分析

图 2 为磁性海泡石吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 前后的 XRD 图. 图中, $2\theta = 20.79^\circ$ 、 26.55° 处的特征峰为海泡石主要成分 (SiO_2) 的衍射峰, $2\theta = 35.66^\circ$ 、 63.18° 处的特征峰为 Fe_3O_4 晶体的衍射峰. 比较分析可知磁性海泡石在吸附重金属离子后, 衍射峰没有发生明显的变化, 表明在吸附 (阴离子或阳离子) 过程中, 磁性海泡石的物相结构基本没有改变, 仍然保持了较好的磁效应.

2.3 吸附前后 FT-IR 谱图分析

图 3 为磁性海泡石吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 前后的 FT-IR 图, 由图 3 可知, 磁性海泡石吸附重金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$) 后, 在波数为 1444.5 cm^{-1} 处吸收峰振动强度出现不同程度减弱, 1444.5 cm^{-1} 处的吸收峰是由沸石水 ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) 弯曲变形产生. 沸石水广泛存在于海泡石的表面和孔道内, 可自由地在晶体中穿行^[11], 其振动强度的减弱可能是因为重金属离子通过物理吸附或扩散, 在磁性海泡石表面或孔道内发生离子交换作用, 将晶体中的沸石水替换出来的结果, 由此推测磁性海泡石在吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的过程中, 发生了离子交换作用.

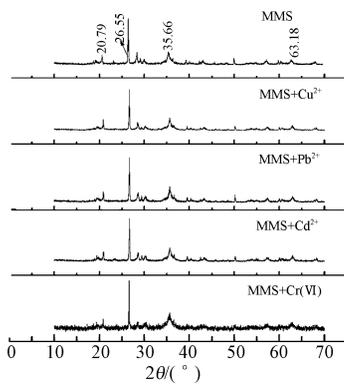


图 2 磁性海泡石吸附重金属离子前后 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of MMS before and after heavy metal adsorption

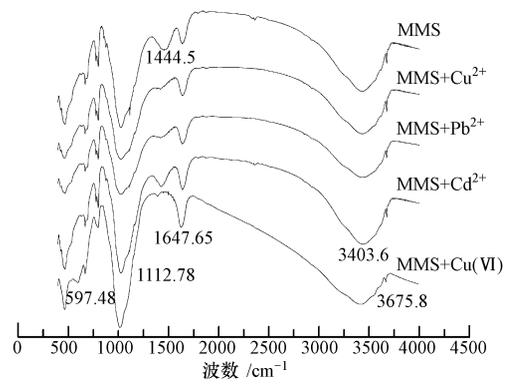
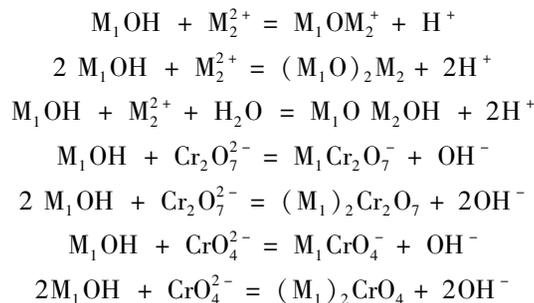


图 3 磁性海泡石吸附重金属前后 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of MMS before and after heavy metal adsorption

图 3 还可发现, 波数为 1112.78 cm^{-1} 和 3675 cm^{-1} 处的吸收峰也出现了不同程度的减弱, 1112.78 cm^{-1} 和 3675 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $\text{Fe}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基的伸缩振动峰^[12], 这可能是由于在吸附过程中, 磁性海泡石失去表面的羟基 ($\text{Fe}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$) 而吸附重金属离子, 发生如下配合吸附作用^[13-14]:



式中, M_1 代表 Fe 、 Si 等元素; M_2 代表重金属元素 Cu 、 Pb 、 Cd

2.4 体系终态 pH 值分析

磁性海泡石吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 达平衡时, 体系终态 pH 如图 4 所示. 磁性海泡石在吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 过程中, 随着溶液中的阳离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 H^+) 被吸附到磁性海泡石表面, 使溶液的 pH 值升高, 当体系初始 pH 值在 3、4、5、6 时, 终态 pH 值趋于 pH_{zpc} (约为 8.5 ^[15]), 有利于金属阳离子形成氢氧化物沉淀而被去除; 而当体系 pH 值 < 3 时, 溶液中存在大量 H^+ , 即使达到磁性海泡石的表面零电荷点, 溶液中仍有 H^+ , 使体系终态 pH 值较低, 这与图 1 中初始 pH 值较高有利于磁性海泡石对重金属阳离子的去除规律一致. 由于磁性海泡石表面的电负性不利于阴离子 ($\text{Cr}(\text{VI})$ 和 OH^-) 的吸

附,且 Cr(VI) 在任何 pH 条件下都不会发生沉淀反应(主要以 HCrO_4^- 或 CrO_4^{2-} 形态存在),因此随着体系 pH 值增大,溶液中 OH^- 增多,体系终态 pH 值大致维持初始值。

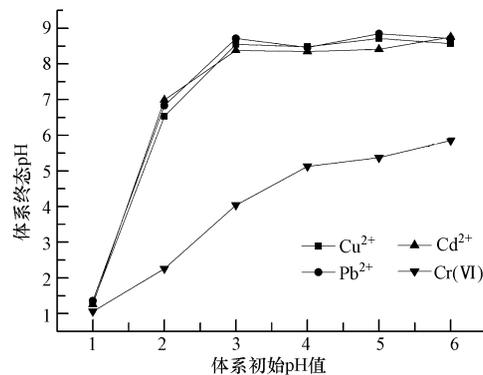


图4 吸附体系在吸附前后 pH 值

Fig. 4 pH of the adsorption system before and after heavy metal adsorption

3 结论

(1) 磁性海泡石对重金属阳离子的吸附量远大于阴离子,其表面所带电荷特性是影响重金属离子吸附的关键因素。

(2) 初始 pH 对磁性海泡石吸附阳离子的影响较大,对不同金属阳离子的影响程度与金属离子的水解能力和水解常数 pK 值大小直接相关. 磁性海泡石吸附阳离子后体系呈碱性,有利于阳离子形成氢氧化物沉淀而被去除。

(3) 磁性海泡石对 Cr(VI) 的吸附量总体较低,随初始 pH 值的变化不明显,与 Cr(VI) 在溶液中的存在形态有关。

(4) 在吸附过程中,磁性海泡石的物相结构没有发生明显改变,吸附机理表现为重金属离子与磁性海泡石晶体中的沸石水发生离子交换及与磁性海泡石表面的羟基 (Fe-OH 和 Si-OH) 发生配合吸附作用。

参 考 文 献

- [1] 金鉴明,王礼嫻,薛达元. 自然保护概论[M]. 北京:中国环境科学,1991:359-400
- [2] Sprynsky M, Buszewski B, Terzyk A P, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304(1):21-28
- [3] 史明明,刘美艳,曾佑林,等. 硅藻土和膨润土对重金属离子 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境化学,2012, 31(2): 162-167
- [4] 唐受印,戴友芝,汪大翠,等. 废水处理工程第二版[M]. 北京:化学工业出版社,2004:70-192
- [5] Ma J, Bilotti E, Peijs T, et al. Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO_2 assisted mixing [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(12): 4931-4939
- [6] 左勤勇,高玉杰. 海泡石滤水问题初探[J]. 天津造纸,2005, (2):30-33
- [7] 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
- [8] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社,2001: 185-196
- [9] 徐仁扣,肖双成,蒋新,等. pH 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 在可变电荷土壤表面竞争吸附的影响[J]. 土壤学报,2006, 43(5): 871-874
- [10] 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,2008, 8(1):26-28
- [11] Tartaglione G, Tabuani D, Camino G. Thermal and morphological characterization of organically modified sepiolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2008,107(1):161-168
- [12] 徐应明,梁学峰,孙国红,等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 性能的影响 [J]. 环境科学,2010, 31(6): 1560-1567
- [13] 黄文飞. 复合污染体系中,重金属和有机物在沉积物上的吸附行为[D]. 浙江:浙江大学硕士论文,2007
- [14] 贾明畅. 磁性海泡石的制备及其吸附 Cr(VI) 特性研究[D]. 湖南:湘潭大学硕士论文,2011

[15] 王未平, 戴友芝, 贾明畅, 等. 磁性海泡石表面零电荷点和吸附 Cd^{2+} 的特性[J]. 环境化学, 2012, 31(11): 1691-1696

Adsorption characteristic and mechanism of heavy metals onto magnetically modified sepiolite

YU Tieping¹ DAI Youzhi^{1*} WANG Weiping¹ JIA Mingchang² LI Fenfang¹ GONG Min¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control, Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China; 2. Chengde Petroleum College, Chengde, 067000, China)

ABSTRACT

In this paper, magnetically modified sepiolite (MMS) was prepared by chemical coprecipitation, separated and recovered from the solution by setting up an additional magnetic field. By the combination of XRD and FT-IR, the adsorption characteristic and mechanism of heavy metals onto MMS was investigated. The results indicated that MMS adsorbed more heavy metal cations than anions. The influence of the initial pH on the adsorption depends not only on the surface charge of MMS, but also on the hydrolysis abilities of the metal ions. During the process of the adsorption, phase structure of MMS had no significant changes, and the mechanism of adsorption was manifested as ion exchanges and complexing adsorption.

Keywords: magnetic sepiolite, adsorption, heavy metal ion, characteristic, mechanism.