

铁改性海泡石除锑的影响因素研究

李双双¹ 戴友芝¹ 于磊² 胡克伟¹

(1. 湘潭大学环境工程系, 湘潭 411105; 2. 湖南省环境监测站, 长沙 410004)

摘要 选择廉价海泡石, 用氯化铁对其改性。研究铁改性海泡石对锑的吸附特性。结果表明, 氯化铁浓度、吸附时间、初始锑浓度以及温度等因素对锑的吸附影响较大, 溶液初始 pH 影响不明显。在初始锑浓度 50 mg/L, pH 6.8, 5% 氯化铁改性海泡石投加量为 2 g/L, 吸附 90 min, 温度 35℃ 下, 吸附量可达 21.6 mg/g。海泡石对吸附锑具有缓冲特性, 溶液的初始 pH 值在 3.1~10.1 范围时, 吸附后溶液的最终 pH 值为 8~8.5。IMS 吸附锑是放热过程。改性后海泡石比表面积增大, 表面羟基数量增加, 导致其吸附能力增强。通过 XRD 谱图并未发现铁晶体的存在。

关键词 锑 铁改性海泡石 吸附机理

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)03-0485-04

Study on affecting factors of removing antimony with iron modified sepiolite

Li Shuangshuang¹ Dai Youzhi¹ Yu Lei² Hu Kewei¹

(1. Department of Environmental Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105;

2. Hunan Environmental Monitoring Station, Changsha 410004)

Abstract Inexpensive sepiolite was sampled and modified by FeCl₃. Properties on biosorption of antimony by iron modified sepiolite were studied. It is shown that factors such as FeCl₃ concentration, adsorption time, antimony initial concentration, temperature, etc. affect adsorption process significantly, and the effect of initial pH is not obvious. Antimony adsorption capacity is 21.6 mg/g while the adsorption conditions are as follows: antimony initial concentration 50 mg/L, pH 6.8, 5% FeCl₃ concentration, immobilized biomass concentration 2 g/L, temperature 35℃, adsorption time 90 min. Sepiolite exhibits a strong buffering capacity, it takes a few minutes for a sepiolite suspension adjusted to pH 3.1~10.1 to attain its natural pH of 8~8.5. The process of adsorption produces heat. After modification the surface area of IMS increases obviously, and from the FTIR data we can find the surface -OH uptakes increases greatly too, which may be the reason for high adsorption capacity. The iron crystals are not found on IMS by XRD.

Key words antimony; iron modified sepiolite; adsorption mechanism

我国锑储量和产量均为世界之首, 特别是湖南锑矿多, 污染严重。锑潜在的慢性毒性被证实具有致癌性^[1], 且影响水稻的生长发育^[2]。资江流域锑严重超标事件, 使各类综合除锑方法包括应急除锑方法的研究成为必要。关于水体中锑的去除, 国内报道有限, 如许光眉等^[3]采用石英砂负载氧化铁吸附锑; Langmuir 吸附模型计算所得的吸附容量为 2.0 mg Sb/g DCS; 吴旭^[4]研究了纳米二氧化钛对 Sb(Ⅲ) 和 Sb(V) 的吸附性能, 饱和吸附容量分别为 1.13 mg/g 和 1.11 mg/g, 吸附容量都较低。

海泡石是一种多孔的含水天然纤维硅酸盐粘土矿物。其具有较大的比表面积、较强的离子交换能力, 同时海泡石来源充足, 天然无毒, 耗资少。本研究以海泡石为原料, 采用氯化铁对其进行改性, 制得铁改性海泡石(iron modified sepiolite, IMS), 首次对

铁改性海泡石除锑的影响因素及吸附机理进行了分析和研究, 以期寻找高效、环保、价廉的除锑吸附剂提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

海泡石原矿由浏阳市光大海泡石厂提供, 海泡石含量 25%, 粒径 < 0.15 mm, 氯化铁、酒石酸锑钾均为化学纯; 主要仪器: SpectrAA220 原子吸收分光光度计, ZD-85 气浴恒温振荡器, LD4-2A 医用离心机, 比表面积和孔径分析仪(NOVA-1000e)、FTIR

收稿日期: 2008-05-22; 修订日期: 2008-09-13

作者简介: 李双双(1984~), 女, 硕士研究生, 主要从事水处理新技术研究工作。E-mail: lishuangshuang1984@yahoo.cn

(NICOLET 380)和 X 射线衍射(D8-ADVANCE)。

1.2 海泡石精矿和 IMS 的制备

将海泡石原矿用水搅匀、沉降除去泥沙等杂物,并用纱布将液面上的悬浮杂物草屑泡沫去掉,取上层悬浮液抽滤,所得滤饼置于烘箱中 105 ℃ 干燥(24 h)后,研磨成小于 100 目的颗粒,再放入烘箱(105 ℃)干燥(12 h),即得海泡石精矿。

称取若干份精矿(10 g),分别加入质量浓度为 2.5%、5%和 10%的 FeCl₃ 溶液,固液比为 1:5,常温浸渍 24 h,105 ℃ 烘干,冷却捣碎过 100 目筛,水洗 2~3 次,抽滤,滤饼再于 105 ℃ 烘干,即得铁改性海泡石,标记为 2.5% IMS、5% IMS 和 10% IMS。

1.3 吸附试验

取 50 mL 浓度为 50 mg/L 的 Sb(Ⅲ)模拟废水于 100 mL 塑料离心管中,用 1 mol/L HCl 和 NaOH 调节 pH,添加 0.1 g IMS,置于气浴摇床中,设定吸附时间、温度,定时取样,离心取上清液,采用原子吸收分光光度法测定剩余 Sb 的浓度。

吸附量计算公式为:

$$q = (C_0 - C_1) \times V/W \tag{1}$$

式中: C₀ 表示溶液初始浓度; C₁ 表示吸附后的溶液浓度; V 表示被吸附溶液的体积; W 表示海泡石的量; q 表示吸附量(mg/g)。

2 结果与分析

2.1 改性过程中氯化铁的浓度

在吸附时间 90 min, pH 6.8, 初始锑浓度 50 mg/L, IMS 投加量 2 g/L, 温度 25 ℃ 下, 比较不同氯化铁浓度改性海泡石对锑的吸附容量(图 1)。

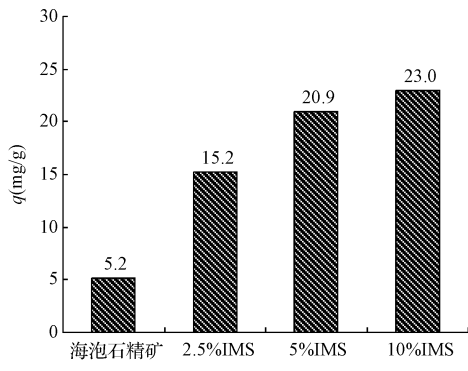


图 1 氯化铁浓度对吸附的影响

Fig. 1 Comparison of modified sepiolites' adsorption capacity

结果表明,IMS 对锑的吸附容量是海泡石精矿的 2.9~4.4 倍,不同氯化铁浓度改性的 IMS 对锑吸附容量大小顺序为: 10% IMS > 5% IMS > 2.5% IMS。

这表明随着氯化铁浓度的增加,海泡石表面对

锑的吸附位增加,锑的去除率提高。考虑到成本与效果间的均衡,试验选用 5% IMS。

2.2 吸附时间

在 pH 6.8, 初始锑浓度 50 mg/L, IMS 投加量 2 g/L, 温度 25 ℃ 条件下, 考察吸附时间对锑吸附的影响, 结果如图 2 所示。

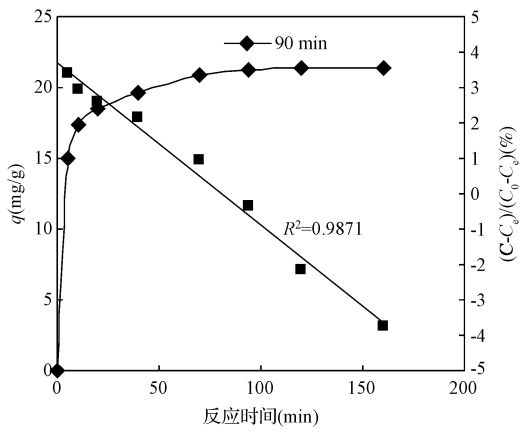


图 2 吸附时间对锑吸附的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on IMS adsorbing Sb

由图 2 可知,在最初 5 min 内,IMS 对锑的吸附容量随时间延长而迅速增加,5 min 时吸附容量达到 15 mg/g, 90 min 时接近平衡。溶液浓度随时间的变化较好地符合拟一级反应速率方程(相关系数 R² = 0.9871), 即符合公式

$$dC/dt = k(C - C_e) \tag{2}$$

图 2 中 C₀ 为溶液初始锑浓度; C_e 为平衡浓度; C 为任意时刻浓度。

2.3 初始 pH

在吸附时间 90 min, 初始锑浓度 50 mg/L, IMS 投加量 2 g/L, 温度 25 ℃ 条件下, 考察 pH 对锑吸附的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3(a) 可以看出,溶液的初始 pH 值在 3.1~10.1 范围时,IMS 对锑的吸附容量为 21.09~21.63 mg/g, 变化范围不大, 可以认为溶液的初始 pH 值对 IMS 吸附锑的影响不大。溶液的初始 pH 值在 3.1~10.1 范围时, 吸附后溶液的最终 pH 落在 8~8.5 之间(图 3(b))。这是由于海泡石具有缓冲特性,在粘土矿物(海泡石)表面, O²⁻ 与 H⁺ 成键形成羟基(-OH), 这些表面羟基具有酸碱 2 种特性, 产生可变电荷^[5], 从而使海泡石在吸附处理含锑实际废水时具有较强的缓冲能力。

2.4 初始浓度

在吸附时间 90 min, pH 6.8, IMS 投加量 2 g/L, 温度 25 ℃ 条件下, 考察初始锑浓度对吸附的影响, 结果如图 4 所示。

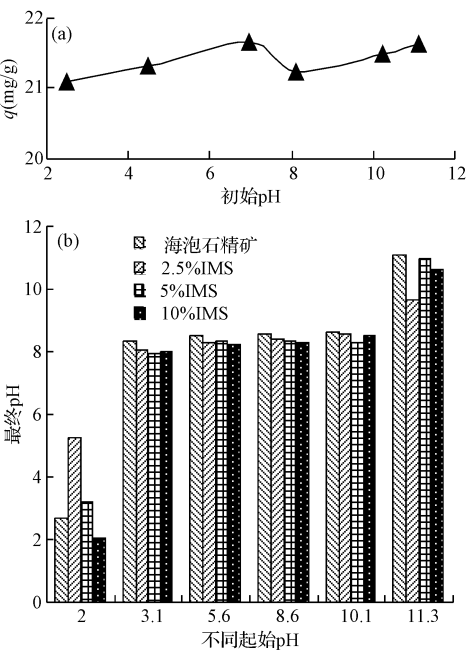


图 3 初始 pH 值对吸附锑的影响
Fig. 3 Effect of initial pH on IMS adsorbing Sb

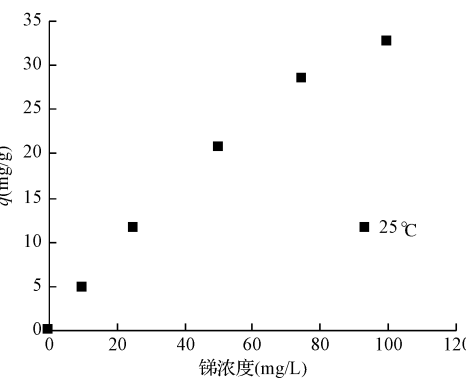


图 4 初始浓度对吸附量的影响
Fig. 4 Effect of initial concentration on IMS adsorbing Sb

由图 4 可知,初始锑浓度对吸附容量有较大的影响,初始浓度越大,IMS 对锑的吸附容量越大。初始锑浓度分别为 10、25、50、75 和 100 mg/L 时,IMS 对锑的吸附容量分别为 4.81、11.46、20.71、28.52

和 32.61 mg/g。这是因为在试验浓度范围内,较低浓度的锑未能完全占据 IMS 上的活性位点。随着初始浓度升高,锑占据的吸附位增多,导致吸附容量增大。即使初始锑浓度达到 100 mg/L 时,IMS 吸附位点也尚未达到饱和。

2.5 温度对锑吸附的影响

在吸附时间 90 min, pH 6.8, 初始锑浓度 50 mg/L,IMS 投加量 2 g/L 条件下,考察温度对锑吸附的影响,结果如图 5 所示。

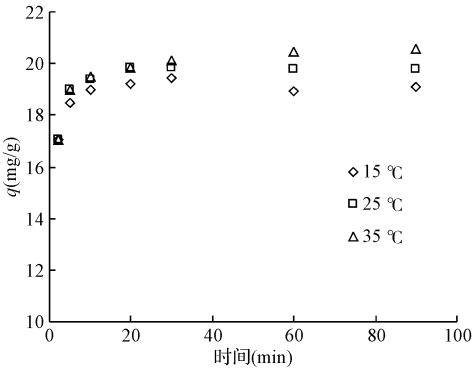


图 5 温度对锑吸附的影响
Fig. 5 Effect of temperature on IMS adsorbing Sb

由图 5 可知,3 种温度条件下吸附容量随时间的变化趋势基本一致。15 °C 时 IMS 对锑的平衡吸附容量为 19.2 mg/g,而 35 °C 时为 21.6 mg/g。这是由于 IMS 对锑的吸附过程可能包含物理吸附。随着温度的升高锑离子向 IMS 的迁移速率增加,同时 IMS 与锑之间范德华力增强。

选择应用最广泛的拟一级、拟二级和粒子内扩散 3 种动力学模型,对不同温度不同时间的吸附容量进行拟合,拟合结果见表 1。

拟一级动力学模型: $1/q_t = (k_1/q_1) (1/t) + 1/q_1$ (3)

拟二级动力学模型: $t/q_t = 1/k_2 q_2^2 + t/q_2$ (4)

粒子内扩散过程: $q_t = k_p t^{1/2} + C$ (5)

其中 q_1 、 q_t 分别为平衡时间与 t 时刻的吸附量 (mg/g); q_2 为最大吸附量 (mg/g); k_1 、 k_2 、 k_p 分别为拟一级、拟二级和内扩散速率常数。

表 1 不同温度下 IMS 吸附锑的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of Sb onto IMS at various temperatures

t (°C)	拟一级动力学模型				拟二级动力学模型				内扩散模型	
	公式	k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg/g)	r_1^2	公式	k_2 (g/(mg·min))	q_2 (mg/g)	r_2^2	r_3^2	
15	$y = 0.0133x + 0.0518$	0.2568	19.305	0.9456	$y = 0.0521x + 0.0068$	0.3992	19.194	1	0.3454	
25	$y = 0.0166x + 0.0501$	0.3313	19.96	0.9723	$y = 0.0504x + 0.0117$	0.2171	19.841	0.9999	0.3989	
35	$y = 0.0206x + 0.0486$	0.4239	20.576	0.9734	$y = 0.0479x + 0.0413$	0.0556	20.877	0.9998	0.6935	

由表1可以看出拟一级动力学模型的相关系数 r_1^2 在 0.9456 与 0.9734 之间,而拟二级动力学模型的相关系数 r_2^2 在 0.9998 与 1 之间,可见吸附过程更符合拟二级动力学模型。当温度由 15 ℃ 升至 35 ℃ 时,速率常数 k_2 由 0.3992 减小到 0.0556 g/(mg · min),由此可以推断,IMS 吸附铈是放热过程。

3 吸附机理研究

海泡石的结构式为 $[\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 $4\text{H}_2\text{O}$ 与 $n\text{H}_2\text{O}$ 分别是配位水和沸石水,其晶体结构是 2 层硅氧四面体片间夹一层镁氧八面体。每 6 个硅氧四面体顶角相反,因此形成由 2:1 的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔道,水分子和可交换大阳离子就位于其中^[6]。

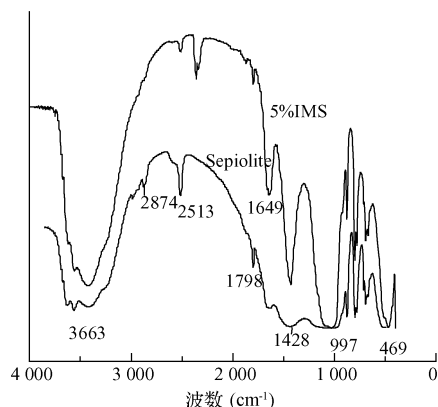
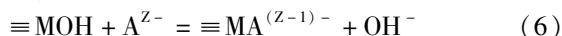


图6 改性前后海泡石的 FTIR 谱图

Fig.6 FTIR spectra of sepiolite before and after modification

改性后海泡石比表面由 37.01 m²/g 提高到 145.96 m²/g,比表面的大大提高有利于铈的吸附。对比海泡石精矿和 IMS 的谱图(图6)可见,在高频区和中低频区,即 3 663 cm⁻¹和 1 428 cm⁻¹处有明显增强的羟基峰值。猜测羟基增加是 IMS 吸附能力增强的主要原因,可能原因是 Fe³⁺ 取代八面体边缘的 Mg²⁺ 产生的额外电荷被 OH⁻ 补偿,表面酸性羟基的数目增多。IMS 对铈的吸附过程是铈离子与海泡石表面包覆的羟基铁(镁、硅)发生表面络合吸附反应,过程如下:



M 代表金属(铁、镁、硅)、A 是铈络合物。从 IMS 的 XRD 谱图上(图7)只发现海泡石($d = 12.01/2.28/4.49/2.57$)和方解石($d = 3.03/2.49/1.82$)的衍射峰,并未检测出铁结晶体特征峰的存在,可见吸附效果增强并不是铁结晶体在起作用。但这

并不能说明其不存在,有可能是颗粒很小(<10 nm)。

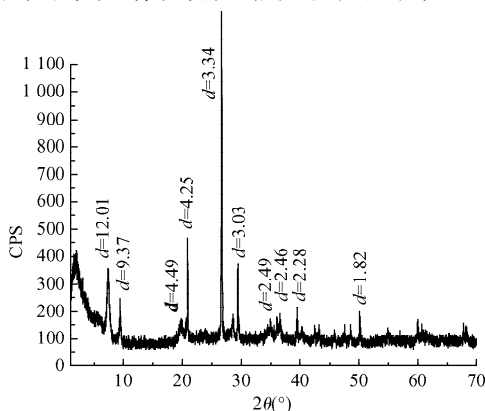


图7 铁改性海泡石的衍射图

Fig.7 X-ray diffraction patterns of IMS

4 结论

用 5% 的氯化铁对海泡石进行改性,在初始铈浓度 50 mg/L, pH 6.8, 投加量 2 g/L, 35 ℃ 下吸附 90 min, 吸附量可以达到 21.6 mg/g。同时由于海泡石的缓冲作用,使得 pH 对吸附的影响不明显。溶液的初始 pH 值在 3.1 ~ 10.1 范围时,吸附后溶液的最终 pH 值为 8 ~ 8.5。

IMS 对铈的吸附是放热过程,改性后的海泡石比表面由 37.01 m²/g 提高到 145.96 m²/g,在 3 663 cm⁻¹和 1 428 cm⁻¹处红外谱图上显示了明显增强的羟基峰值,比表面积增大、羟基增多是 IMS 吸附铈的能力增强的原因。

参考文献

- [1] Filella M., Belzile N., Lett M. C. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Reviews*, **2007**, 80 (3~4):195~217
- [2] 何孟常,谢南岳,余维德,等.土壤中铈对水稻的污染及改良措施. *湖南农学院学报*, **1994**, (1):47~51
- [3] 许光眉,施周,邓军.石英砂负载氧化铁吸附除铈的研究. *环境化学*, **2006**, 25(4):481~484
- [4] 吴旭.纳米二氧化钛富集石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量铈. *分析科学学报*, **2004**, 8(2):376~378
- [5] 何宏平.粘土矿物与金属离子作用研究.北京:石油工业出版社, **2001**
- [6] Vicente R. M. A., Lopez G. J. D., Banares M. M. A. Acid activation of a spanish sepiolite: Physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Miner*, **1994**, 29(3):361~367