

硅/铝掺杂纤铁矿的表面性质及对 F⁻ 的吸附性能*

方敦¹ 王锐² 许海娟² 魏世勇^{2#}

(1.华中农业大学资源与环境学院,湖北 武汉 430070;2.湖北民族大学化学与环境工程学院,湖北 恩施 445000)

摘要 纤铁矿是土壤中重要的活性矿物组分,常与硅、铝元素共存,对土壤污染物的迁移有重要的影响。采用氧化水解法制备了不掺杂和硅、铝掺杂的纤铁矿(分别记为 Lep、Si-Lep、Al-Lep),通过 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、N₂ 吸附/脱附、质子电位滴定等方法对样品进行表征和表面性质分析,并研究了 3 种样品对 F⁻ 的吸附性能。结果表明:与 Lep 相比,Si-Lep、Al-Lep 的结晶度降低且铝掺杂显著抑制了纤铁矿向针铁矿转化。Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 的 BET 比表面积分别为 25.37、28.18、32.51 m²/g,孔体积、平均孔径和表面分形度均依次增大。Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 样品的电荷零点(pH_{PZC})依次为 7.10、6.80、6.50;3 种样品的表面羟基密度分别为 0.33、0.32、0.36 mmol/g。Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 对 F⁻ 的最大吸附量分别为 6.58、7.32、9.88 mg/g;与 Lep 相比,Si-Lep 和 Al-Lep 对 F⁻ 的准二级动力学速率常数分别降低至 0.013、0.014 g/(mg·min);Si-Lep 对 F⁻ 的吸附亲和力增大,而 Al-Lep 对 F⁻ 的吸附亲和力降低。

关键词 纤铁矿 硅 铝 掺杂 吸附 F⁻

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.03.006

The surface properties and adsorption performance for F⁻ of Si- or Al-doped lepidocrocite FANG Dun¹, WANG Rui², XU Haijuan², WEI Shiyong². (1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan Hubei 430070; 2. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi Hubei 445000)

Abstract: Lepidocrocite is an important active mineral constituent in soil environment, which always co-exists with Si and Al, and affects the migration of contaminants. In this study, non-doped, Si-doped (Si-) and Al-doped (Al-) lepidocrocite (Lep) were synthesized by oxidative hydrolysis. The structure and surface properties of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), N₂ adsorption/desorption and proton potential titration. The adsorption performance for F⁻ on the samples were determined. The results showed that Si and Al doping reduced the crystallinity of lepidocrocite and Al doping significantly inhibited the transformation of lepidocrocite into goethite. The BET specific surface areas of Lep, Si-Lep and Al-Lep were 25.37, 28.18 and 32.51 m²/g, respectively; and the pore volumes, average pore size and surface fractal dimensions of Lep, Si-Lep and Al-Lep increased successively. The points of zero charge (pH_{PZC}) were 7.10, 6.80 and 6.50 and the densities of surface hydroxyl were 0.33, 0.32 and 0.36 mmol/g for Lep, Si-Lep and Al-Lep, respectively. Adsorption experiments indicated that the maximum adsorption capacities of F⁻ on Lep, Si-Lep and Al-Lep were 6.58, 7.32 and 9.88 mg/g, respectively. In comparison to Lep, the adsorption rate constant of pseudo-second-order kinetics of F⁻ on Si-Lep and Al-Lep decreased to 0.013 and 0.014 g/(mg·min); the adsorption affinity of F⁻ increased on Si-Lep, however, decreased on Al-Lep.

Keywords: lepidocrocite; Si; Al; doping; adsorption; F⁻

氟是人体牙齿、骨骼中的重要组成元素,但过量的氟摄入会导致氟骨症、氟斑牙等氟中毒症状^[1-2]。饮水摄入是造成我国地方性氟中毒的主要途径^[3-4],因此我国对地表水中的氟质量浓度(以 F⁻ 计)做出了明确的限制性规定(< 1 mg/L,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水体)^[5]。吸附法是去除水环境中 F⁻ 的有效方法^[6],其中金属氧化物及其改性材料因具有比表面积大和表面活性羟基位点多

等特点而被广泛研究^{[7],[8]2216,[9-10]}。

铁氧化物是土壤中重要的活性矿物组分,对环境中污染物的迁移具有重要的影响。羟基氧化铁(FeOOH)是铁氧化物的一类代表性矿物,其中针铁矿(主要成分为 α-FeOOH)和纤铁矿(主要成分为 γ-FeOOH)为最常见的两种矿物^{[11]1-6,[12]}。与针铁矿相比,纤铁矿均由六配位铁(FeO₆)结构单元共边连接,具有一维孔道结构,因此特别适合作为小尺寸

第一作者:方敦,男,1986年生,博士研究生,主要从事土壤环境化学研究。* 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.41561053)。

分子/离子的过滤或吸附材料^{[11]14-20}。电荷分布多位点络合模型(CD-MUSIC)计算表明,纤铁矿的表面活性位点密度高于针铁矿^[13]。WANG等^[14]研究显示,纤铁矿对水体中磷的最高去除率可达97.4%;且相同条件下纤铁矿对磷的吸附容量高于针铁矿^[15]。此外,纤铁矿可与Mn(II)协同催化氧化As(III)为As(V)而提高对环境中毒性As(III)的去除^[16]。可见,纤铁矿在环境污染控制和修复领域中具有重要的意义。

自然环境中,铁氧化物通常与硅、铝等多种元素共存而发生同晶取代,导致其结构、性质和环境污染物吸附等性能发生变化^{[11]39-51}。KWON等^{[17]1516-1524}研究显示,硅共存时,四配位硅(SiO_4)与 FeO_6 形成的Fe—O—Si结构抑制 FeO_6 共边形成纤铁矿而导致产物的结晶度降低。铝共存也可改变水铁矿的溶解/沉淀途径^[18],导致纤铁矿的形成受到抑制。此外,不同掺杂比例的 Mn^{2+} 可显著降低铁氧化物的表面电荷零点(pH_{PZC})并提高产物对硒的吸附性能^[19]。可见,阳离子对铁氧化物的形成、结构、性质及吸附性能均有重要的影响。然而,关于硅和铝掺杂对纤铁矿表面性质及其对 F^- 吸附性能的影响研究鲜有报道。

鉴于此,本研究以纤铁矿为研究对象,制备硅和铝掺杂纤铁矿并研究其表面性质及其对环境污染物 F^- 的吸附性能,以期为深入理解 F^- 的地球化学行为提供基础资料。

1 实验方法

1.1 样品的制备

本研究所用的试剂均为分析纯。根据文献^[20]的方法制备纤铁矿,主要步骤为:取7.96 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol)溶于200 mL蒸馏水后过滤,搅拌状态下用NaOH调节pH至6.70~6.90并保持不变,溶液颜色呈橙色。随后离心分离,沉淀物用超纯水清洗,样品60℃烘干、碾磨过100目筛、保存备用,样品记为Lep。

分别取1.14 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.001 mol)和0.96 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.001 mol)与7.96 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol)共溶于200 mL蒸馏水中,其余程序与Lep样品的制备相同,制备硅和铝掺杂纤铁矿样品,分别记为Si-Lep和Al-Lep。

1.2 样品的表征

用电感耦合等离子体法测定样品中铁、铝和硅的含量,主要操作步骤为:取20 mg粉末样品于50

mL聚乙烯离心管中,加入10 mL消解液(盐酸和硝酸的摩尔浓度分别为6、3 mol/L),振荡8 h后在12 000 r/min的转速下离心,上清液中铁、硅、铝浓度在Varian Vista-MPX型电感耦合等离子体发射光谱仪上测定。

X-射线衍射(XRD)测试采用粉末压片法在D8 ADVANCE型XRD仪上进行。测试条件为:Cu靶(波长为0.154 06 nm),电压40 kV,电流40 mA,步进速度为2°/min,步长0.01°。

扫描电镜(SEM)测试在JSM-6700F型场发射SEM上进行。加速电压为5 kV,电流为5 μA 。

在Quantachrome Autosorb-1型全自动比表面和孔径分布分析仪上进行样品比表面积和孔径分析。样品80℃脱气处理约12 h,然后在77 K、相对压力为0.000 001~0.991 600下进行 N_2 吸附/脱附测试。计算样品的BET比表面积,用Horvath-Kawazoe (HK)方法分析矿物的孔径分布,用Frenkel-Halsey-Hill (FHH)方法分析样品的表面分形度,根据最大相对压力下的 N_2 吸附量计算总孔体积。

样品的质子电位滴定分析在836 Titrando型自动电位滴定仪上进行。主要参数设置为:摩尔浓度为0.05 mol/L的盐酸滴定液以每次0.05 mL等份加入,搅拌2 min后测定悬浮液电位,当电位漂移率<0.5 mV/min时继续下次滴定,当两次滴定间隔时间超过20 min后则达到滴定终点。

1.3 吸附实验

新鲜配制质量浓度分别为100、600 mg/L的 F^- (用NaF配制)储备液以及2.0 g/L的矿物样品悬浮液,并将其pH都调至 5.20 ± 0.02 。

吸附动力学实验:取100 mL质量浓度为2.0 g/L的样品悬浮液于500 mL聚乙烯烧杯中,搅拌条件下加入100 mL质量浓度为100 mg/L的 F^- 储备液。吸附体系中矿物样品质量浓度为1.0 g/L, F^- 初始质量浓度为50 mg/L。在设定的时间定期取样,立即在12 000 r/min的转速下离心分离,用 F^- 选择电极法测定上清液中 F^- 的质量浓度(c , mg/L)。根据吸附前后溶液中 F^- 浓度之差计算样品对 F^- 的吸附量(q , mg/g)。实验重复3次取平均值。

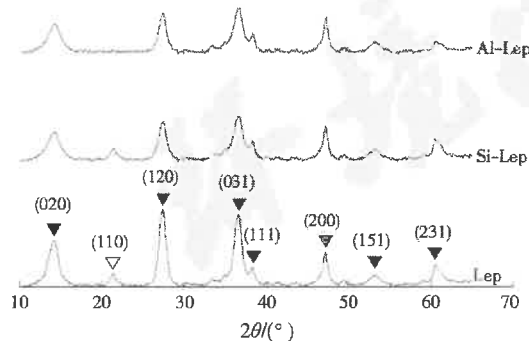
等温吸附实验:取10 mL样品悬浮液若干份注入50 mL离心管中,加入不同体积的质量浓度为600 mg/L的 F^- 储备液,用蒸馏水调至总体积为20 mL,使吸附体系中矿物样品质量浓度均为1.0 g/L, F^- 初始质量浓度为2~200 mg/L。在20℃、250

r/min条件下振荡 24 h 后离心分离。其余步骤与吸附动力学实验相同,此时测得的为 F⁻ 平衡质量浓度(c_e ,mg/L),算得的为 F⁻ 平衡吸附量(q_e ,mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征及分析

3 种矿物样品的 XRD 和 SEM 结果分别如图 1 和图 2 所示。Lep 以纤铁矿(020)、(120)、(031)、(111)、(200)、(151)和(231)等主要晶面衍射峰(PDF# 08-0098)为主,并出现了针铁矿(110)晶面衍射峰(PDF# 29-0713);SEM 图显示其为尺寸 100 nm 左右的片状颗粒。Si-Lep 的 XRD 衍射峰与 Lep 相似,出现了明显的纤铁矿和针铁矿衍射峰,但衍射峰强度减弱且宽化,这说明 Si-Lep 的结晶度降低,颗粒尺寸减小;Si-Lep 的 SEM 图显示其颗粒尺寸较 Lep 减小,与 XRD 结果一致。Al-Lep 的 XRD 图中针铁矿(110)晶面衍射峰消失,纤铁矿的各晶面衍射峰强度减弱且宽化;其形貌为细颗粒的团聚体。



注:▼表示纤铁矿的 XRD 衍射峰;▽表示针铁矿的 XRD 衍射峰。

图 1 XRD 图
Fig.1 XRD patterns

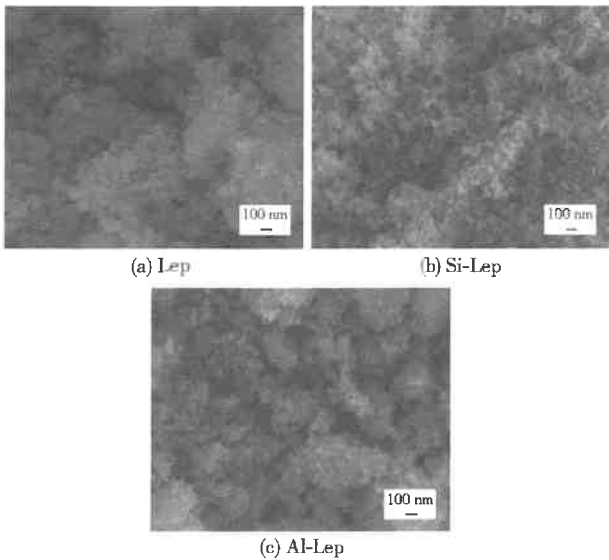


图 2 SEM 图
Fig.2 SEM images

纤铁矿为热力学不稳定矿物,在水热条件下容易向针铁矿转化^{[11]383},因此本研究中 Lep 样品的 XRD 图中出现了少量弱的针铁矿晶体衍射峰。硅掺杂的铁氧化物中硅通常为四配位的 SiO₄,而铝则以六配位的 AlO₆形式存在^{[17]1524,[21]}。与 Lep 相比, Si-Lep 仅表现为结晶度和颗粒尺寸降低,表明硅掺杂可抑制 Fe²⁺ 氧化水解形成 FeOOH,但并不改变 Fe²⁺ 氧化水解后形成的 FeO₆ 结构单元通过共边矿化形成纤铁矿和共边/共角矿化形成针铁矿的途径,这与文献[17]、[22]研究结果一致;Al-Lep 为单纯的结晶度降低的纤铁矿物相,表明铝掺杂改变了 FeOOH 的形成过程,导致 FeO₆ 结构单元仅以共边矿化形成纤铁矿。这可能与 AlO₆ 竞争性取代 FeO₆ 有关,导致 FeO₆ 不能以共角形式矿化形成针铁矿^[23]。

Lep 中 Fe 为 56.73%(质量分数,下同),低于纤铁矿理论 Fe 质量分数(62.92%),其原因可能为样品中存在一定量的物理吸附水和少量针铁矿以及非晶质或弱晶质氧化铁。Si-Lep 中铁、硅分别为 48.78%、1.67%,Al-Lep 中铁、铝分别为 51.24%、2.23%。两种样品中的铁/硅(摩尔比,下同)和铁/铝分别为 15 和 11,远小于制备样品时的铁/M(40,其中 M 为硅或铝)。这表明 SiO₄ 和 AlO₆ 掺杂均可一定程度替代 FeO₆ 而参与 FeOOH 的形成,且铝的掺杂活性高于硅。

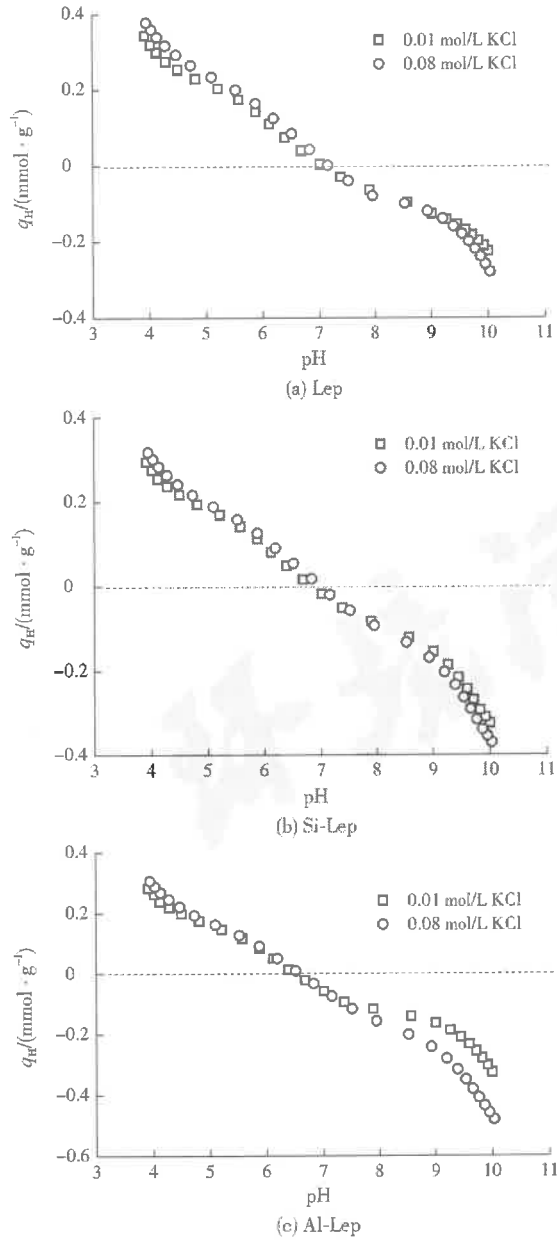
3 种样品的表面物理性质参数列于表 1。Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 的 BET 比表面积和孔体积均依次增大,这可能是硅、铝掺杂样品具有更小的颗粒尺寸所致。Si-Lep 和 Al-Lep 的平均孔径比 Lep 略有增大。Si-Lep 和 Al-Lep 的表面分形度均增大,这说明硅、铝掺杂增大了样品的表面异质性。

表 1 样品的表面物理性质参数
Table 1 Parameters of surface physical properties for the samples

样品	BET 比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	孔体积 /(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm	表面分形度
Lep	25.37	0.045	0.47	2.26
Si-Lep	28.18	0.053	0.50	2.29
Al-Lep	32.51	0.062	0.52	2.34

样品的质子电位滴定曲线(见图 3)显示,Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 均具有可变电荷,3 种样品的 pH_{PZC} 分别为 7.10、6.80 和 6.50。在强酸和强碱性 pH 范围,铁氧化物悬浮液的质子电位滴定曲线出现质子电荷量(q_H ,mmol/g)随悬浮液 pH 降低或增加而急剧增大表明矿物样品发生了溶解^{[11]232}。因此,根据

样品的质子电位滴定曲线(见图3),选择电解质 KCl 摩尔浓度为 0.08 mol/L、pH 为 5.11~8.54 的质子电位滴定数据计算 3 种矿物样品的表面可变电荷量 (Δq_H , mmol/g)(即 3 种矿物的表面羟基密度)。结果



注:虚线表示净质子电位电荷为 0,其与电荷曲线的交点即为 pH_{PZC} 。

图3 样品的质子电位滴定曲线
Fig.3 Proton potential titration curves of the samples

表2 样品吸附 F^- 的动力学方程拟合参数¹⁾
Table 2 Fitted parameters of adsorption kinetics for F^- on the samples

样品	准一级动力学			准二级动力学		
	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
Lep	0.039	4.22	0.948 4	0.022	6.41	0.998 9
Si-Lep	0.037	5.71	0.986 7	0.013	7.47	0.998 8
Al-Lep	0.047	7.04	0.977 7	0.014	8.91	0.998 8

注:¹⁾ k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

显示,3 种样品的 Δq_H 依次为 0.33、0.32、0.36 mmol/g。可见,硅掺杂导致样品的表面羟基密度略有降低,而铝掺杂则导致样品的表面羟基密度明显增大。此外,当悬浮液的 $pH < pH_{PZC}$ 时,在相同的 pH 和电解质浓度条件下, Lep 的表面正电荷量最大, Si-Lep 次之, Al-Lep 的表面正电荷量最小。

2.2 样品对 F^- 的吸附

样品对 F^- 的吸附动力学曲线(见图4)显示, Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 对 F^- 的平衡吸附时间分别为 70、100、70 min。当吸附时间相同时,3 种样品对 F^- 的吸附量表现为 $\text{Al-Lep} > \text{Si-Lep} > \text{Lep}$ 。达到吸附平衡以后,3 种样品对 F^- 的平衡吸附量依次为 8.68、7.15、6.28 mg/g。

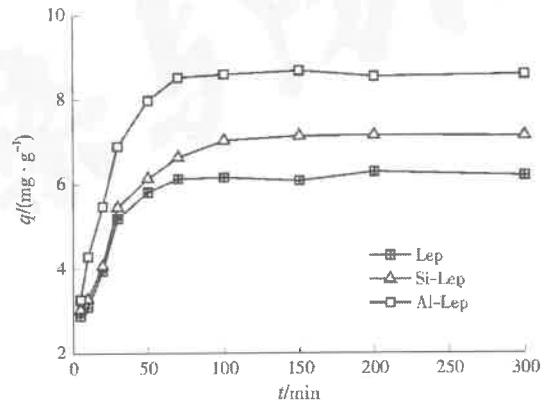


图4 样品对 F^- 的吸附动力学曲线
Fig.4 Adsorption kinetic curves for F^- on the samples

用准一级动力学方程和准二级动力学方程对 3 种样品吸附 F^- 的动力学吸附数据进行拟合分析。3 种样品吸附 F^- 的动力学方程拟合参数列于表 2。准二级动力学方程对 3 种样品吸附 F^- 的 R^2 均大于 0.99,且优于准一级动力学方程的拟合结果。准二级动力学拟合结果显示, Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 对 F^- 的拟合平衡吸附量分别为 6.41、7.47、8.91 mg/g,与实验结果接近;3 种样品吸附 F^- 的准二级动力学速率常数依次为 0.022、0.013、0.014 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,这表明硅、铝掺杂可降低对 F^- 的吸附速率。

Lep Si-Lep、Al-Lep 对 F^- 的吸附动力学结果显示,硅和铝的掺杂增大了样品对 F^- 的平衡吸附量,

却降低了样品对 F⁻ 的吸附速率。样品的表征结果表明,硅和铝的掺杂导致样品的 BET 比表面积、孔体积、平均孔径和表面分形度均增大(见表 1)。铁氧化物的比表面积增大可提高活性吸附位点数量而提高吸附剂对阴离子污染物的吸附容量,而吸附剂的孔体积、平均孔径和表面异质性增大可改善吸附质的扩散等传质过程而增大相应的吸附速率^[24]。本研究中 Si-Lep 和 Al-Lep 对 F⁻ 的吸附速率与相应样品的表面物理结构性质之间没有明显的相关性,因此硅、铝掺杂样品对 F⁻ 的吸附速率受样品的表面物理结构的影响较小。3 种样品的表面电荷性质分析显示,相同条件下, Lep 的表面正电荷量高于 Si-Lep 和 Al-Lep(见图 3)。表面正电荷量高的 Lep 与 F⁻ 之间的静电作用强烈,可促进 F⁻ 在 Lep 表面的吸附过程,因此 FeOOH 矿物样品的表面电荷对 F⁻ 的吸附速率有重要的影响。

样品对 F⁻ 的等温吸附曲线(见图 5)显示, Lep 和 Si-Lep 对 F⁻ 的平衡吸附量随着 F⁻ 的平衡浓度增大而增大至趋于饱和,而 Al-Lep 对 F⁻ 的平衡吸附量随着平衡浓度增大至最大值后略有降低。Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 对 F⁻ 的最大平衡吸附量分别为 6.58、7.32、9.88 mg/g。

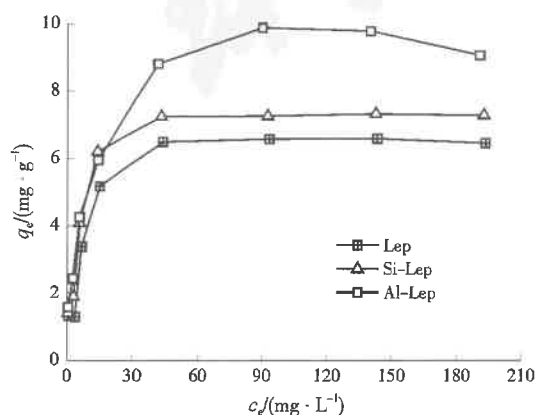


图 5 样品对 F⁻ 的等温吸附曲线

Fig.5 Isothermal adsorption curves for F⁻ on the samples

选用 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 等温吸附模型对 3 种样品吸附 F⁻ 的等温吸附数据进行拟合分析。Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 等温吸附模型的表达式分别见式(1)、式(2)和式(3)。

$$1/q_e = 1/(q_{mL} \times b_L \times c_e) + 1/q_{mL} \quad (1)$$

$$q_e = k \times c_e^{1/n} \quad (2)$$

$$1/q_e = 1/(q_{mL-F} \times (b_{L-F} \times c_e)^\alpha) + 1/q_{mL-F} \quad (3)$$

式中: q_{mL} 和 q_{mL-F} 为分别为 Langmuir 和 Langmuir-

Freundlich 等温吸附模型中的最大平衡吸附量, mg/g; b_L 和 b_{L-F} 分别为 Langmuir 和 Langmuir-Freundlich 等温吸附模型中与吸附亲和力相关的参数, L/mg; k 为与吸附容量有关的参数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$; $1/n$ 为与吸附强度相关的参数; α 为 Langmuir-Freundlich 等温吸附模型中反映吸附剂表面异质性的指数^[25-26]。

3 种样品对 F⁻ 的等温吸附模型拟合参数列于表 3。与 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型相比, Langmuir-Freundlich 等温吸附模型对 3 种样品吸附 F⁻ 的等温吸附数据的拟合度均大于 0.99。这表明 3 种样品对 F⁻ 的吸附均适合用 Langmuir-Freundlich 等温吸附模型描述, 样品对 F⁻ 的吸附均具有 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型的特征, 且存在多种吸附位点。

表 3 样品对 F⁻ 的等温吸附模型拟合参数

Table 3 Fitted parameters of isothermal adsorption for F⁻ on the samples

样品	Langmuir			
	$q_{\text{mL}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_{\text{L}}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	
Lep	4.42	0.548	0.569 4	
Si-Lep	5.70	0.504	0.801 1	
Al-Lep	6.59	0.690	0.836 3	
样品	Freundlich			
	$k/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2	
Lep	2.10	0.238	0.785 0	
Si-Lep	2.65	0.215	0.782 1	
Al-Lep	2.84	0.251	0.880 1	
样品	Langmuir-Freundlich			
	$q_{\text{mL-F}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_{\text{L-F}}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	α	R^2
Lep	6.39	0.156	2.509	0.998 1
Si-Lep	7.28	0.189	1.972	0.999 8
Al-Lep	10.70	0.106	0.944	0.994 6

Langmuir-Freundlich 等温吸附模型拟合结果显示, Lep、Si-Lep 和 Al-Lep 对 F⁻ 的最大平衡吸附量分别为 6.39、7.28、10.70 mg/g, 与实验结果差异较小; 吸附亲和力参数为 Si-Lep > Lep > Al-Lep, 而异质性指数为 Lep > Si-Lep > Al-Lep。3 种样品对 F⁻ 的等温吸附模型拟合参数表明, 尽管硅、铝掺杂均可提高对 F⁻ 的吸附量, 但均导致样品表面异质性指数降低; 硅掺杂提高了样品对 F⁻ 的吸附亲和力, 而铝掺杂则降低了对 F⁻ 的吸附亲和力。

吸附剂的表面分形度增大可增加对吸附质的吸附亲和力; 与铁羟基相比, 铝羟基对 F⁻ 的亲和力更高^{[8]2223}。3 种样品的表征结果显示, Al-Lep 的表面分形度最大, 相同 pH 条件下 Al-Lep 具有最低的表面正电荷; Langmuir-Freundlich 等温吸附模型拟合

结果显示,Al-Lep样品具有对 F^- 最小的吸附亲和力。可见,静电作用对提高样品吸附 F^- 的吸附亲和力有重要的影响,这与吸附动力学分析结果一致。 $FeOOH$ 矿物对 F^- 的吸附机制主要包括了静电作用等物理吸附和表面羟基与 F^- 之间的配体交换/阴离子交换等化学吸附^{[8]2223}。与Lep和Si-Lep相比,Al-Lep具有最高的表面羟基密度且相同条件下Al-Lep的表面正电荷量最小,但Al-Lep对 F^- 的最大平衡吸附量远大于Lep和Si-Lep样品。可见,与 F^- 之间的配体交换/阴离子交换是样品吸附 F^- 的重要作用机制。

3 结论

硅抑制了 $FeOOH$ 的结晶,但没有选择性抑制 Fe^{2+} 氧化水解向纤铁矿和针铁矿矿物的转化;而铝则导致 Fe^{2+} 氧化水解仅形成了纤铁矿矿物结构;硅、铝掺杂导致样品的结晶度和 pH_{PZC} 降低,BET比表面积、孔体积和表面分形度均增大,并且硅掺杂降低了样品的可变电荷量而铝掺杂则增大了样品的可变电荷量。硅、铝掺杂导致样品对 F^- 的平衡吸附量增大,却降低了样品对 F^- 的吸附速率;与Lep样品相比,硅和铝掺杂均导致样品表面异质性指数降低,硅掺杂样品对 F^- 的吸附亲和力增强而铝掺杂则降低了样品对 F^- 的吸附亲和力。

参考文献:

- [1] WEI Q, DENG H D, CUI H M, et al. A mini review of fluoride-induced apoptotic pathways[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(34): 33926-33935.
- [2] SINGH G, KUMARI B, SINAM G, et al. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective - a review[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 95-108.
- [3] 孙述海, 迟宝明, 孙亚红, 等. 吉林省双辽市氟中毒病区与非病区水文地球化学特征[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, 41(增刊1): 328-332, 354.
- [4] 李永华, 王五一, 侯少范. 我国地方性氟中毒病区环境氟的安全阈值[J]. *环境科学*, 2002, 23(4): 118-122.
- [5] GB 3838—2002, 地表水环境质量标准[S].
- [6] BISWAS G, KUMARI M, ADHIKARI K, et al. A critical review on occurrence of fluoride and its removal through adsorption with an emphasis on natural minerals[J]. *Current Pollution Reports*, 2017, 3(2): 104-119.
- [7] 汪爱河, 周康根, 刘行, 等. Mg-Al-Me (Me=La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能[J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4874-4881.
- [8] 朱朝菊, 向文军, 罗和青, 等. 铝掺杂针铁矿的制备、表征及吸附氟的特性[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(12): 2222-2228.
- [9] 李益民, 张华, 李海洋. 羟基金属柱撑膨润土吸附氟的性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(1): 1-4.
- [10] 成娅, 周家斌, 王磊, 等. 焙烧态锂铝水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(2): 34-38.
- [11] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2003.
- [12] 熊慧欣, 周立祥. 不同晶型羟基氧化铁($FeOOH$)的形成及其在吸附去除Cr(VI)上的作用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(6): 559-566.
- [13] KOMÁREK M, ANTELO J, KRÁLOVÁ M, et al. Revisiting models of Cd, Cu, Pb and Zn adsorption onto Fe(III) oxides[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 189-198.
- [14] WANG Q, ZHANG B, WANG M H, et al. Synthetic lepidocrocite for phosphorous removal from reclaimed water: optimization using convex optimization method and successive adsorption in fixed bed column[J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(21): 2750-2759.
- [15] SLEIMANA N, DELUCHATA V, WAZNE M, et al. Role of iron oxidation byproducts in the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(2): 1627-1636.
- [16] HAN X, WANG Y F, TANG X K, et al. Lepidocrocite-catalyzed Mn(II) oxygenation by air and its effect on the oxidation and mobilization of As(III)[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 72: 34-41.
- [17] KWON S K, SHINODA K, SUZUKI S, et al. Influence of silicon on local structure and morphology of γ - $FeOOH$ and α - $FeOOH$ particles[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49.
- [18] PINNEY N, MORGAN D. Thermodynamics of Al-substitution in Fe-oxyhydroxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 514-530.
- [19] 牛鹏举. 锰掺杂对氧化铁的形成、表面性质及吸附的影响[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2017.
- [20] SCHWERTMANN U, CORNELL R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008.
- [21] TAO Q, CHEN M Y, HE H P, et al. Hydrothermal transformation of mixed metal oxides and silicate anions to phyllosilicate under highly alkaline conditions[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 156: 224-230.
- [22] FENG X H, WANG X M, ZHU M Q, et al. Effects of phosphate and silicate on the transformation of hydroxycarbonate green rust to ferric oxyhydroxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 1-14.
- [23] KIM J, ILOTT A J, MIDDLEMISS D S, et al. 2H and ^{27}Al solid-state NMR study of the local environments in Al-doped 2-line ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(11): 3966-3978.
- [24] 刘洪国, 孙德军, 郝京诚. 新编胶体与界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [25] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review[J]. *Water Research*, 2017, 120: 88-116.
- [26] JEPPI G P, CLEMENT T P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 129/130: 46-53.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2019-06-06)