

涂铁石英砂吸附 Cr(VI) 的研究

黄自力¹, 胡岳华², 郑春华¹

(1 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉, 430084

2 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用加热蒸发法制备涂铁石英砂, 对滤料改性前后的含铁量、氧化铁膜的附着能力、比表面积、表面形态以及氧化铁膜的物相组成进行了测定和分析。研究表明, 随着溶液的离子强度增大或 pH 值升高, Cr(VI) 的吸附率减小; 在 Cr(VI) 离子浓度较低条件下, 其吸附属 Langmuir 单层吸附; 涂铁石英砂不仅是一种过滤介质, 也是一种吸附剂。

关键词: 涂铁石英砂; Cr(VI); 吸附; 过滤

中图分类号: X 703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-3090(2006)05-0465-04

Adsorption of Cr(VI) on Iron Oxide Coated Sand

HUANG Zi-li¹, HU Yue-hua², ZHENG Chun-hua¹

(1 Wuhan University of Science and Technology Wuhan 430084 China

2 Central South University Changsha 410083 China)

Abstract Heating vaporization was employed to prepare iron oxide coated sand (DCS), and the properties of filter media (sand and DCS) including iron content, adherence of iron oxide film on sand surface, specific area, morphologies of surface, and matter species of iron oxide were made known by chemical analysis, BET measurement, SEM and XRD. It was found by the experiments of adsorption and filtration that less Cr(VI) was adsorbed on DCS under higher ion strength or higher pH value, the sorption pattern was Langmuir single layer adsorption when the concentration of Cr(VI) was low, and DCS was not only filtration medium but also adsorbent.

Key words DCS; Cr(VI); adsorption; filtration

石英砂是最常用的过滤介质, 其过滤净水机理主要是通过机械拦截去除水中悬浮物或胶态杂质, 特别是那些通过沉淀技术不能去除的微小粒子和细菌等。但石英砂比表面积小, 吸附能力很低, 对溶解性的污染物 (如重金属离子、溶解有机物和非金属元素等) 基本没有去除作用; 而且石英砂截污能力较小, 从而导致在过滤过程中使用周期短, 反冲洗频繁。为此, 研究者试图通过在石英砂的表面通过化学反应涂附一层改性剂, 以改善砂粒的表面物理化学性质, 提高石英砂的截污能力, 乃至提高石英砂对某些特殊物质的吸附能力。涂铁石英砂 (Iron Oxide Coated Sand) 属于此

类改性滤料, 它是将铁氧化物的吸附性能与石英砂特性 (机械强度大、质轻和化学性质稳定等) 结合在一起, 从而达到对滤料表面改性的目的。

本研究采用加热蒸发法制备涂铁石英砂, 对其性能进行了全面表征; 并通过涂铁石英砂对 Cr(VI) 进行静态吸附和动态过滤, 探讨了涂铁石英砂对 Cr(VI) 的吸附机理。

1 实验

1.1 涂铁石英砂的制备

1.1.1 原料和试剂

石英砂取自某石英砂滤材厂, 其粒级为 0-40

收稿日期: 2006-02-24

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (59925412); 湖北省教育厅资助项目 (B200511004)。

作者简介: 黄自力 (1965-), 男, 武汉科技大学资源与环境工程学院, 副教授, 博士。

~0.56 mm。先将石英砂用 0.1 M 盐酸溶液浸泡 24 h 再用自来水对其进行洗涤,最后用去离子水洗至 pH 值不再升高为止。处理过的石英砂试样在 110 °C 下进行干燥,以备改性试验用。铁盐采用分析纯三氯化铁。

1.1.2 涂铁石英砂的制备过程

可采用几类方法对石英砂涂附铁进行处理^[1]。本研究选择加热蒸发法制备涂铁石英砂。其制备过程如下:(1)取 200 mL 石英砂装于烧杯中,加入 80 mL 2.5 M 的三氯化铁溶液,搅拌均匀。在 120 °C 油浴中将水分蒸干,再放入烘箱中于 110 °C 下加热约 10 h 然后将试样移至马弗炉中,于 600 °C 下加热 2 h;(2)加入 110 mL 2.5 M 的三氯化铁溶液,搅拌均匀。在 120 °C 油浴中将水分蒸干,然后放入烘箱中于 110 °C 下加热处理;(3)每加热 3 h 在空气中放置 21 h 循环数次,直至改性石英砂表面不再泛潮为止;(4)用 0.1 M 的氢氧化钠溶液清洗改性石英砂,然后分别用自来水和去离子水漂洗,并在 110 °C 下干燥处理,即可制得涂铁石英砂。

1.2 表面性质的表征

铁含量采用重铬酸钾法测定;比表面积采用 BET 法测定;表面形态观察采用扫描电子显微镜(JSM-5600LV, JEOL);铁氧化物膜的物相分析采用 X 射线衍射仪(D-MAX-RA, 日本理学)。

铁氧化物膜附着能力的测定分为两类情形:

(1)在酸性条件下,取 10 g 样品,加入 100 mL pH 值为 2.0 的盐酸溶液,静置处理。每隔一定时间取出少量溶液,采用原子吸收分光光度计(Z-8000 日立)测定铁浓度,从而得到溶液中铁含量与浸泡时间的关系;(2)在机械振荡条件下,取 10 g 样品,加入 50 mL 二次蒸馏水,25 °C, 250 r/min 下机械振荡处理,每隔一定时间取样测定铁浓度,从而得到铁含量与振荡时间的关系。

1.3 吸附实验

采用铬酸钾和去离子水配制所需浓度的 Cr(VI)离子溶液,通过硝酸钠调节溶液的离子强度,通过氢氧化钠和硝酸调节溶液的 pH 值。所用试剂均为分析纯。

在 250 mL 柱塞锥形瓶中加入 100 mL 配制好的 Cr(VI)离子溶液和 1 g 涂铁石英砂,将其置于摇床(100 r/min)上持续振荡 24 h 静置 2 h 后用 0.45 μm 膜过滤,通过原子吸收法测定滤液中铬的含量。

1.4 过滤实验

过滤实验装置如图 1 所示。采用有机玻璃制

作一个内径 20 mm,高 800 mm 的过滤柱,柱内充填 50 mL 滤料。下端采用玻璃纤维作滤料的承托层,滤柱上部设置一溢流口,以保持滤料上面液面的恒定。实验时,通过恒流泵将“废水”从滤柱上端敞口输入,调节下端阀门以稳定流速。连续监测滤液中铬的含量,并记录处理水样的体积,直至达到饱和。

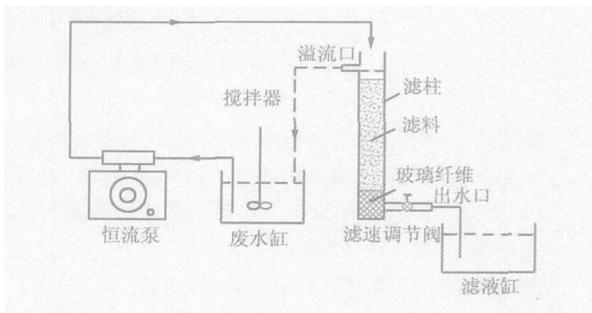


图 1 过滤装置示意图

2 实验结果与讨论

2.1 石英砂和涂铁石英砂表面性质对比分析

表 1 中列出了石英砂和涂铁石英砂滤料的颜色、铁含量、比表面积及改性滤料铁氧化物膜的附着能力等。

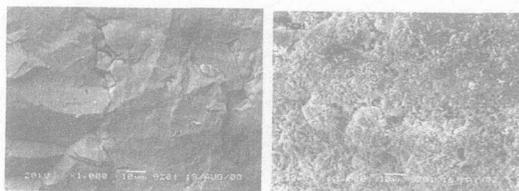
表 1 石英砂和涂铁石英砂的表面性质

滤料	颜色	铁含量 %	比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	铁氧化物膜最大脱附率 %	
				酸性条件	机械振荡条件
石英砂	白色	0	0.04	-	-
涂铁石英砂	深红褐色	6.49	3.17	0.05	0.94

通过“涂铁”改性,涂铁石英砂滤料的比表面积大大增加,改性滤料的比表面积是未改性滤料的 80 倍。铁氧化物在石英砂表面附着牢固,在弱酸性和机械振荡条件下脱附率很小。

2.2 石英砂和涂铁石英砂的表面形态

图 2 为石英砂和涂铁石英砂的扫描电镜(SEM)图像。观察显示,石英砂表面光滑且均匀,而涂铁砂表面形状复杂,具有针状和球状形态,呈孔隙、凸凹等不均匀结构,从而使涂铁石英砂的比表面积大大增加。



(a) 石英砂 (b) 涂铁石英砂

图 2 石英砂和涂铁石英砂的 SEM 图($\times 1000$)

2.3 涂铁石英砂表面铁氧化物的物相组成

对涂铁石英砂表面氧化铁进行了 X 射线衍

射分析,结果显示,除了石英的特征峰外,还存在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 两个特征峰,这表明表面铁氧化物含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 。同时对涂铁石英砂经 600°C 处理后试样表面铁氧化物进行了X射线衍射分析,结果显示,除了石英的特征峰外,仅存在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰。进一步化学分析表明,以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在的铁含量约为1.0%,这表明涂铁石英砂制备过程后面步骤所涂附的铁以 $\beta\text{-FeOOH}$ 物质形式存在。

2.4 离子强度和pH值对吸附效果的影响

在3种离子强度 10 mg/L 铬溶液中,涂铁石英砂对铬的吸附率随pH值的变化如图3示。

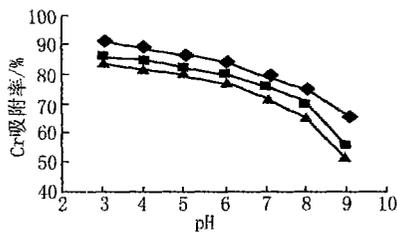


图3 Cr的吸附率与离子强度和pH值的关系

◆—未加 NaNO_3 ; ■—加 0.01M NaNO_3 ;
▲—加 0.1M NaNO_3

结果显示,涂铁石英砂对 Cr(VI) 的吸附受铬溶液离子强度影响较明显,离子强度越小, Cr(VI) 的吸附率越大。离子强度对重金属在铁氧化物上吸附的影响非常复杂,主要有以下两类影响因素:(1)竞争作用,这包括溶液中各种阴离子和阳离子(如 H^+ , OH^-)的竞争;(2)活度系数效应,即离子强度的变化使溶液中重金属离子的活度系数发生变化,同时也使铁氧化物表面活性点的活度系数发生变化。

Lutzenkirchen^[2]认为,如果重金属离子在氧化物上的吸附量对离子强度的变化不敏感,则表明形成内配层吸附,此时重金属离子直接与氧化物表面的官能团键合;如果吸附量随离子强度的增加而降低,则形成外配层吸附,此时重金属离子与支持电解质竞争吸附,与氧化物的荷电基团形成离子对。据此观点,本研究认为 Cr(VI) 在涂铁石英砂上的吸附是外配层吸附。

Cr(VI) 的吸附受pH值影响较大,随着pH值的升高, Cr(VI) 的吸附率降低;而且当pH值大于8时, Cr(VI) 的吸附率下降速率加快。这是由于 Cr(VI) 氧阴离子在铁氧化物上的吸附主要靠静电力作用,随着pH值升高,吸附剂表面电位降低,吸附剂与 Cr(VI) 氧阴离子的表面络合减弱,吸附量相应变小。

2.5 Cr(VI)的吸附等温线

吸附条件如下:室温, Cr(VI) 溶液pH值4.5,离子强度 0.01M NaNO_3 , Cr(VI) 浓度分别为 $10, 15, 20, 25, 30, 35\text{ mg/L}$ 。测量上清液各平衡浓度 C_e ,求出各浓度条件下的吸附容量。 Cr(VI) 的吸附等温线如图4所示。

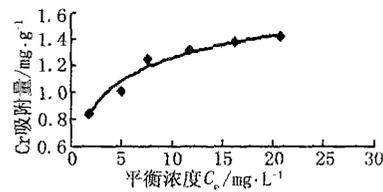


图4 Cr(VI)的吸附等温线

根据图4吸附等温线的曲线形状,初步判断其属于Langmuir型吸附线。对有关试验数据进行计算,结果列于表2中。

表2 Cr(VI)的吸附等温线数据计算表

初始浓度 $C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平衡浓度 $C_e/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附量 $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	C_e/q_e $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
10	1.65	0.835	1.976
15	4.95	1.005	4.925
20	7.55	1.245	6.064
25	11.78	1.322	8.911
30	16.20	1.380	11.739
35	20.75	1.425	14.561

根据表2中数据作 C_e/q_e-C_e 图,得到图5所示 Cr(VI) 的Langmuir吸附等温线。

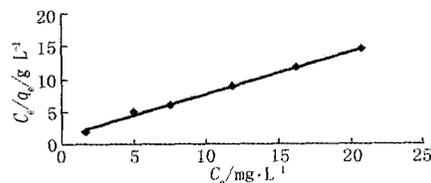


图5 Cr(VI)的Langmuir吸附等温线

根据图5中直线的斜率(0.640)和截距值(1.374)可求得:饱和吸附量 $q_m=1.563\text{ mg/g}$ 吸附系数 $b=0.466$ 。

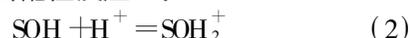
Cr(VI) 在涂铁石英砂上的Langmuir吸附等温式为:

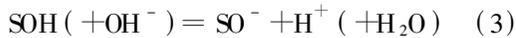
$$C_e/q_e = 0.640C_e + 1.374 \quad (1)$$

由式(1)可知, Cr(VI) 在涂铁石英砂上的吸附确实属于Langmuir吸附,即单层吸附。

2.6 Cr(VI)的吸附理论分析

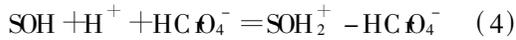
当铁氧化物在水中时,水分子离解性化学吸附,使得其表面上存在着羟基。表面上的羟基官能团可以质子化或脱质子,呈现酸性或碱性,因而属于两性的基团,即可从溶液中吸附 H^+ 或 OH^- ,是一种表面络合配位反应^[3]:





式中: S——铁氧化物表面。

表面羟基加质子可作为 Lewis 酸, 它从溶液中吸附阴离子(如 HCrO_4^-)。由于在 pH 值为 4.5 时, Cr(VI) 溶液中主要以 HCrO_4^- 形式存在, 为了简便起见, 可仅考虑下列反应:



在平衡条件下, 根据质量作用定律有:

$$K_{ads} = \frac{\{\text{SOH}_2^+ - \text{HCrO}_4^-\}}{\{\text{SOH}\}[\text{H}^+][\text{HCrO}_4^-]} \quad (5)$$

式中: K_{ads} ——反应平衡常数, $\{\}$ ——氧化铁膜的活性吸附点浓度。

平衡离子强度、 H^+ 和 HCrO_4^- 的活度系数是常数, 且包含在 K_{ads} 中。假定表面物质的活度系数比率是均匀的, 式(5)就可依据浓度写出。由于吸附自由能包括化学反应部分和表面的静电力作用部分, 故 K_{ads} 可写为

$$K_{ads} = K_{chem}K_{coul} \quad (6)$$

式中: K_{chem} ——溶液中 HCrO_4^- 与涂铁石英砂表面位置之间的化学反应, K_{coul} ——固体表面的静电相互作用, 其随 pH 值与表面覆盖率而变化。

涂铁石英砂吸附 HCrO_4^- 时, 最主要的影响因素是溶液的 pH 值。对于某特定 pH 值, 其影响程度是一定的。设 $K'_{ads} = K_{ads}[\text{H}^+]$, 式(5)可变为

$$K'_{ads} = \frac{\{\text{SOH}_2^+ - \text{HCrO}_4^-\}}{\{\text{SOH}\}[\text{HCrO}_4^-]} \quad (7)$$

式中: K'_{ads} ——某 pH 值条件下反应平衡常数。

设表面总吸附位为 S_T , 则有:

$$\{S_T\} = \{\text{SOH}\} + \{\text{SOH}_2^+ - \text{HCrO}_4^-\} \quad (8)$$

由式(7)、式(8)可得:

$$\{\text{SOH}_2^+ - \text{HCrO}_4^-\} = \{S_T\} \frac{K'_{ads}[\text{HCrO}_4^-]}{1 + K'_{ads}[\text{HCrO}_4^-]} \quad (9)$$

如果用吸附量 q_{Cr} 代替 $\{\text{SOH}_2^+ - \text{HCrO}_4^-\}$, 则有:

$$q_{Cr} = q_{Cr(\max)} \frac{K'_{ads}[\text{HCrO}_4^-]}{1 + K'_{ads}[\text{HCrO}_4^-]} \quad (10)$$

式(10)就是 Cr(VI) 在涂铁石英砂上吸附的 Langmuir 方程式。

2.7 石英砂与涂铁石英砂过滤对比分析

采用石英砂和涂铁石英砂对“废水”溶液进行过滤实验, “废水”溶液指标为: $[\text{Cr(VI)}] = 1.0 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.05$, $\text{IS} = 0.01 \text{ M NaNO}_3$ 。过滤速度为空床接触时间 10 min, 即“废水”在过滤介质中

停留时间 10 min, 石英砂和涂铁石英砂对“废水”中 Cr(VI) 过滤处理效果如图 6 所示。

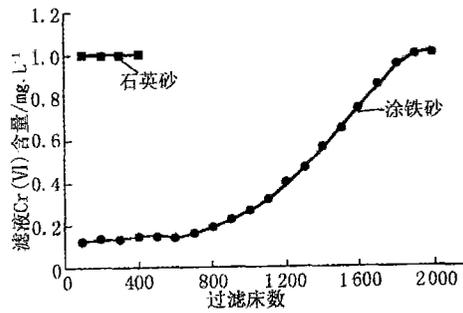


图 6 Cr(VI) 溶液的过滤处理效果

由图 6 可见, 石英砂过滤对“废水”中 Cr(VI) 没有去除作用; 而涂铁石英砂过滤对“废水”中 Cr(VI) 有明显的去除作用。刚开始过滤时滤液中 Cr(VI) 浓度较低, 随着处理量的增加, 滤液中 Cr(VI) 浓度增加速度变快, 最终进出水浓度相等。

由于 Cr(VI) 以溶解状态的分子或离子存在, 因此上述过滤现象说明涂铁石英砂在处理含 Cr(VI) “废水”时表现出明显的吸附作用, 并非通常的机械拦截。

3 结论

(1) 以加热蒸发法制备的涂铁石英砂性质稳定, 以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 物相组成的氧化铁膜附着牢固, 改性后比表面大幅度增加。

(2) Cr(VI) 在涂铁砂上吸附受离子强度和 pH 值影响, 离子强度越小, 吸附率越大; pH 值升高, 吸附率降低。

(3) 在较低浓度条件下, Cr(VI) 在涂铁砂上的吸附属于 Langmuir 吸附型式, 即单层吸附。

(4) 以涂铁石英砂作滤料处理溶解性污染物时, 还表现出吸附剂的性能。

参 考 文 献

- [1] 黄自力, 胡岳华, 徐兢. 氧化铁对石英砂表面改性的研究[J]. 应用化工, 2003, 32(4): 23-26
- [2] Lu tzenkirchen J. Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Significance in Microscopic Interpretation [J]. J Colloid Interface Sci 1997, 195: 149.
- [3] 汤鸿霄. 环境水质学的进展—颗粒物与表面络合(上)[J]. 环境科学进展, 1993, 1(1): 25-41.

[责任编辑 许斌]