

文章编号:1672-9250(2004)3-4-0083-05

水合氧化铁去除 Cu^{2+} 的实验研究

于文辉^{1,2}, 刘丛强¹(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)¹

摘要:研究了实时生成的水合氧化铁(HFO)对 Cu^{2+} 的去除。研究表明:生成的水合氧化铁是棕黄色无定形铁的氧化物,盐滴定方法测得其零电荷点 PZC 为 8.28 ± 0.02 ;它对 Cu^{2+} 吸附的动力学特征受控于 HFO 的生成动力学,其吸附等温线可用 Henry 公式和类似 Langmuir 公式的叠加来拟合;随着吸附剂量的增加,它对 Cu^{2+} 的吸附率和吸附量的影响分别呈现出指数形式($Y=aX^b$)的增加和减少。 Cu^{2+} 从溶液中去除的可能机理包括表面络合反应、共沉淀、表面沉淀、 Cu^{2+} 的水解作用、 Cu^{2+} 的水解产物与水合氧化铁的絮凝作用等。

关键词: HFO; 吸附; 动力学; 吸附等温线

中图分类号: X142; P599 **文献标识码:** A

铁是地壳的常量元素,其(氢)氧化物在地表环境中分布相当广泛,天然水中大多数固相含有这种氧化物或氢氧化物^[1]。水粒界面对重金属的吸附研究一直是学者们关注的课题,但在以往的研究中,学者们一般采用天然或人工合成的矿物颗粒,这些研究的缺点在于无法模拟天然水环境中实时生成的颗粒物对重金属的吸附行为(如河口胶体的共沉淀去除作用—Scavenging)。因此,为了解由于外界 pH 的变化或不同端元水体混合过程中重金属在实时生成的胶体悬浮物上的吸附行为,以及水体中微量金属污染物的迁移转化规律,作者设计开展了实时生成的水合氧化铁(以下简称 HFO—Hydrous Ferric Oxide)去除 Cu^{2+} 的实验研究,主要研究内容包括 HFO 的表征、吸附的动力学特征、吸附等温线以及吸附剂的量对吸附的影响等。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 铁粉(纯度为 99.99%)、二次蒸馏 HNO_3 、 NaOH (优级纯)、 NaNO_3 (分析纯)、 NaCl (优级纯)、原子吸收标准用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 储备液。

仪器: ZD-2A 型自动电位滴定仪、PERKIN ELMER-51002 原子吸收分光光度计、康氏振荡器、X-射线衍射光谱分析仪。

2.2 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的配制

称取 0.1051 g 铁粉于 100 mL 烧杯中,加入过量浓 HNO_3 溶解后转入 250 mL 容量瓶中,用超纯水(Milli-Q ultrapure water, 电阻为 18.2 M Ω)稀释至刻度,得到浓度为 420.552 mg/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 储备液,用于制备水合氧化铁。为防止溶液中可能存在的其它胶体颗粒物质对吸附的影响,所有自配溶液均先经孔径为 0.22 μm 微孔滤膜过滤后使用。

2.3 实验过程

2.3.1 水合氧化铁的表征研究

取一定体积的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 储备液于 100 mL 聚乙烯瓶中,边搅拌边逐滴加入 0.5 或 0.01 mol/L NaOH 溶液至一定 pH 值,得到棕黄色的微细固体沉淀物(随着 pH 值的升高,颜色会逐渐变深)。取一定沉积物送 X-射线衍射光谱分析仪做矿物相分析。

采用盐滴定法对水合氧化铁悬浮液的零电荷点(PZC)进行了测定。具体步骤如下:在装有一定浓度 HFO 的悬浮液中,逐次加入一定量的固体盐(优级纯 NaCl),观察并记录体系 pH 值的变化,在 $\text{pH} = \text{PZC}$ 时,体系的 pH 值将不再因加入固体盐而改变。

2.3.2 动力学实验

分别将一定体积的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 储备液加入多个预先装有 30 mL 超纯水的 100 mL 聚乙烯瓶中(体系中加入的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的浓度分别为 1.5×10^{-4} mol/L 和 6.4×10^{-7} mol/L),并加入一定量的 NaNO_3 溶液以维持体系的电解质浓度为 0.1 mol/L,利用 ZD-2A 型自动电位滴定仪逐滴加入 0.5 和 0.01 mol/L NaOH (或 HNO_3) 溶液调节并

收稿日期:2004-06-05;修回日期:2004-10-14

基金项目:中国科学院重要方向项目(KZCX3-SW-140, KZCX2-105)

第一作者简介:于文辉(1976—),男,博士研究生,环境地球化学专业。E-mail: yuwh110@hotmail.com

测量体系的 pH 值,然后用超纯水补充至总体积为 50 mL 后,将其置于康氏振荡器上分别振荡一段时间(0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0, 12.0, 24.0 h)后取出,用孔径 0.22 μm 微孔滤膜抽滤,固相经体积分数为 4% 的 HNO_3 溶解后用 PERKIN ELMER-51002 原子吸收分光光度计测定 Cu^{2+} 及 Fe^{3+} 的量。

2.3.3 吸附等温线实验

具体操作过程同 2.3.2,不同的是批次实验中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 量一定,而加入 Cu^{2+} 量逐渐增加(0.02~6.50 mg/L 范围内),pH 调至 7.0,振荡时间统一为 10 h。 Cu^{2+} 的平衡浓度由加入的量与被吸附的量的差值确定。

2.3.4 吸附剂浓度对吸附的影响实验

具体操作过程同 2.3.3,不同的是批次实验中,加入 Cu^{2+} 的量一定(与动力学实验中加入的 Cu^{2+} 浓度一致),而吸附剂的量逐渐增加,分别取 0.5, 1, 2, 3, 4 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 储备液。

3 结果与讨论

3.1 水合氧化铁胶体颗粒的表征

实验观察到由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加碱水解析出的固体沉淀物是棕黄色微细的胶体颗粒。X-射线衍射光谱分析结果表明,生成的胶体颗粒为无定形的水合氧化铁(HFO),见图 1。参照 Davis 等^[2] 的估算值,根据生成的水合氧化铁胶体颗粒的粒径和密度,估算其比表面积约为 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

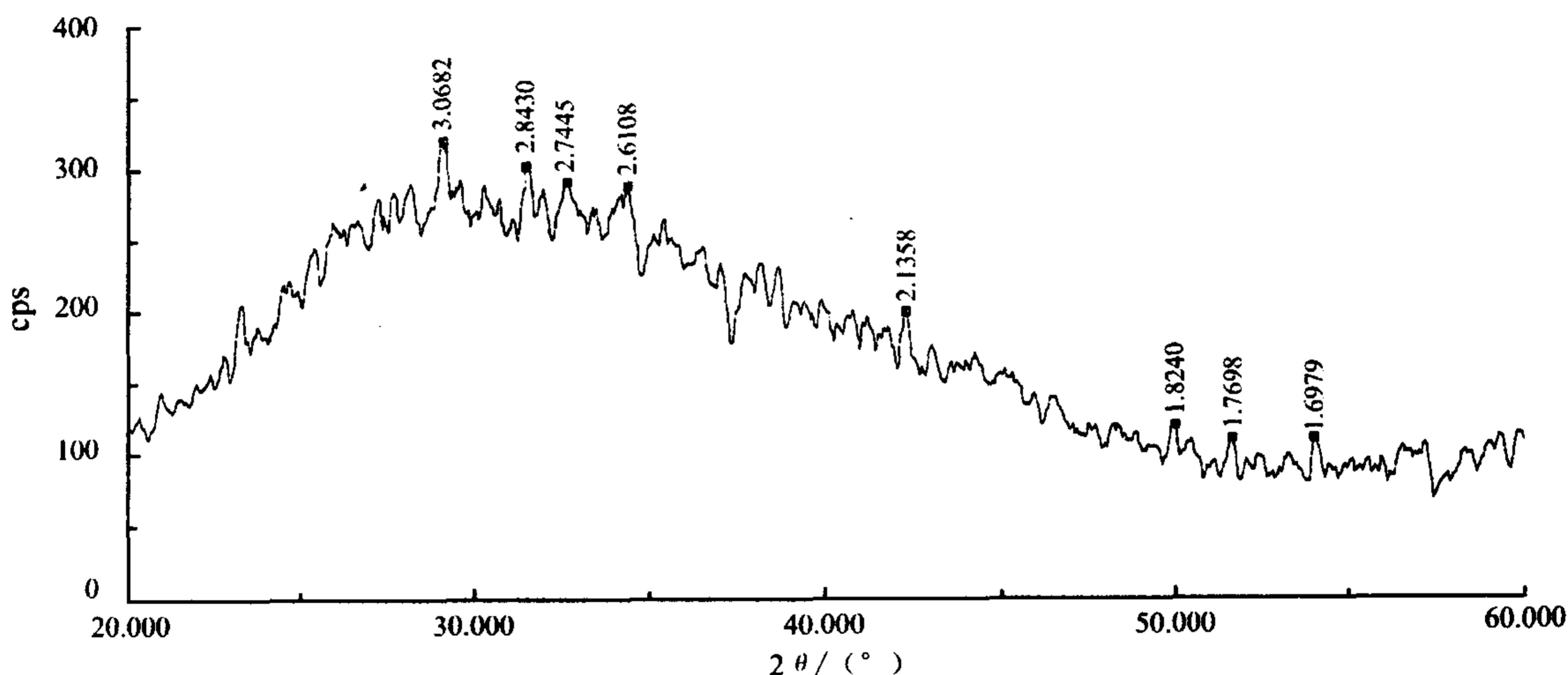


图 1 HFO 的 X-射线衍射图谱

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of HFO.

盐滴定的结果见图 2。从图中可以看出,无定形水合氧化铁悬浮液的 $\text{PZC} = 8.28 \pm 0.02$ (本文测定的 PZC 实际上是盐效应电荷零点,它在很多情况下可以替代 PZC),与栾兆坤^[3] 的结果 (8.1 ± 0.2) 较为接近,而 Stumm^[1] 报道的结果为 8.5。不同学者报道的结果各有不同,可能是由于不同的制备方法和测试方法以及实验误差导致的。

3.2 HFO 对 Cu^{2+} 的吸附动力学特征

图 3 是 HFO 吸附 Cu^{2+} 的动力学特征图,由图可知, Cu^{2+} 的吸附率与 HFO 的生成量两者变化趋势一致,这说明 HFO 对 Cu^{2+} 吸附的动力学特征受控于 HFO 生成的动力学,吸附在 HFO 生成的瞬间即开始进行。同时,从图中还可看出 HFO 对 Cu^{2+} 的吸附约需 6 h 左右达到平衡,之后是一个缓慢降低的解吸附的过程。这种动力学特征也可以通过监

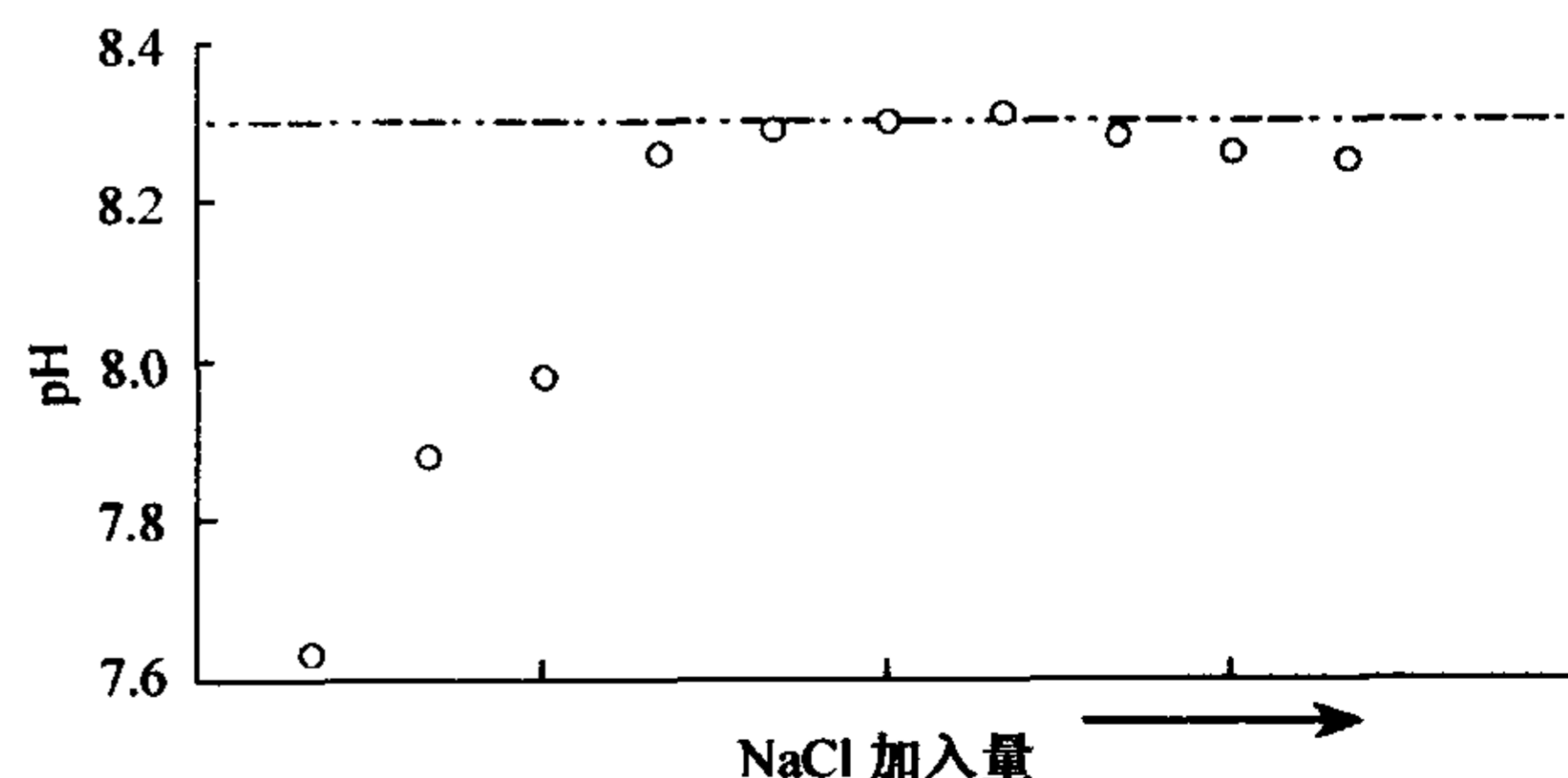
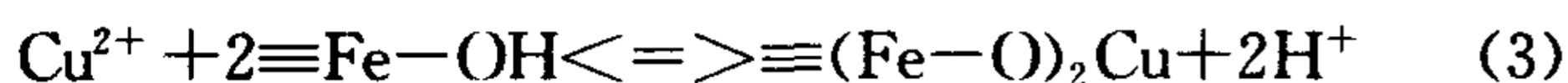
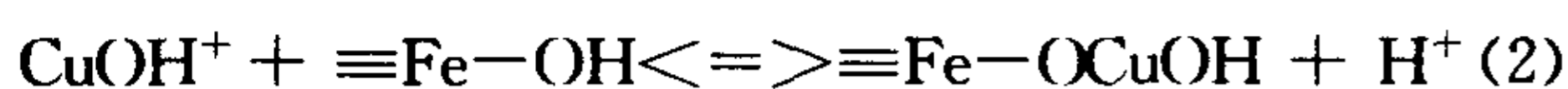
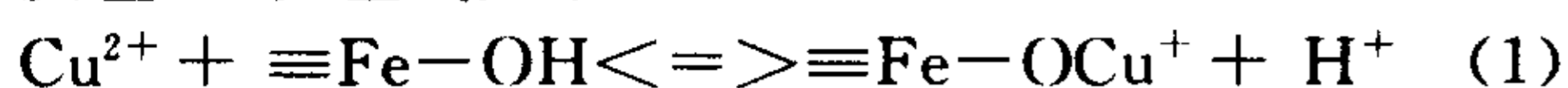


图 2 HFO 悬浮液中的盐滴定曲线

Fig. 2. The curve of Salt Titration in the HFO suspension. 测吸附体系中 pH 值随时间的变化趋势得出(见图 4)。从图 4 中可以看出当吸附开始时,pH 值迅速下降,6 h 后 pH 值基本保持不变。缓慢降低的原因可能是被 Cu^{2+} 置换出来的 H^+ 溶解了部分水合氧化铁导致的降低,或者是包裹在氧化铁胶体内的 Cu^{2+}

被释放出来的结果。在后面的实验中,吸附时间均选用 10 小时,以确保达到平衡。HFO 对 Cu^{2+} 的吸附可以看成是 Cu^{2+} 与 HFO 表面羟基的表面络合反应^[1],反应式如下:



同时存在下述 Cu^{2+} 的水解反应:



其中,以(1)、(5)式为主。吴宏海^[4]等由 Cu^{2+} 的水解常数计算出以 CuOH^+ 形态存在的 Cu 仅占整个形态分布的很少一部分,并且其表面配位形态以(1)式产物为主^[5]。从上述反应式可以看出,HFO 对 Cu^{2+} 的吸附伴随着 H^+ 的释放,使得体系 pH 下降,当吸附达到平衡时,体系的 pH 值则基本保持不变。

作者依据表面络合原理,提出了一个研究吸附动力学的简单方法,即通过监测吸附体系 pH 的变化来确定吸附达到平衡所需的时间,以此来探讨吸附的动力学特征。

3.3 吸附等温线

在恒定温度下,当吸附达到平衡时,颗粒表面的吸附量(Q)与溶液中溶质平衡浓度(C_{equil})之间的关系,称为吸附等温式。吸附等温线的形状与吸附能和吸附位点的多少有关。水体中常见的吸附等温线有三类^[6],即 Henry 型(线性吸附)、Freundlich 型和 Langmuir 型。天然复杂体系中的吸附等温式则是上述几种等温式的叠加。

图 5 描述的是 HFO 吸附 Cu^{2+} 的等温线。从图中可以看出:当 $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{equil}} < 15 \mu\text{mol/L}$ 时,即当表面覆盖率较低时,HFO 对 Cu^{2+} 的吸附符合亨利定律,具有很好的线性关系,相关系数 R^2 可达 0.995;而当 $C(\text{Cu}^{2+})_{\text{equil}} > 15 \mu\text{mol/L}$ 时(此时表面覆盖率较高),吸附是非线性的,此时 HFO 对 Cu^{2+} 的吸附可能不再是单一模式的吸附,表面反应产物的形态呈现诸如单核和多核等不同形式^[4],被吸附物质之间的横向相互作用此时显得较为重要;还可能是由于表面沉淀或者 HFO 表面的不均匀性所导致的结果,从而呈现出如图中所示的趋势。关于表面沉淀的作用,Karthikeyan 在文献^[7]中有较为详细的阐述。在实验所用 Cu^{2+} 浓度范围内($0.02 \sim 6.50 \times 10^{-6}$),整个吸附等温线则可用 Henry 公式和类似 Langmuir 公式的叠加($Q = -0.580 \times C_{\text{equil}} - 4.964 + \frac{9.416 \times C_{\text{equil}}}{1 + 0.041 \times C_{\text{equil}}}$)来拟合(运用 SYSTAT 10.0 统计软件进行处理),数据点和拟合曲线具有很好的 consistency。图 6 是用 MINEQL+ 软件模拟出来的吸附等温线,本文的实验结果与该等温线具有相同的趋势。

另外,从数据点的趋势来看,HFO 对 Cu^{2+} 的吸附(即使是在 $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ 左右时)远没有达到饱和,据此可以推测出在共沉淀吸附过程中,HFO 对 Cu^{2+} 的吸附能力是相当强的,本实验中达到 120 mmol/mol,而 Karthikeyan^[8]由同样方法得到的值达到了 425 mmol/mol。鉴于 HFO 这种强的吸附性能,它常被用于废水处理。

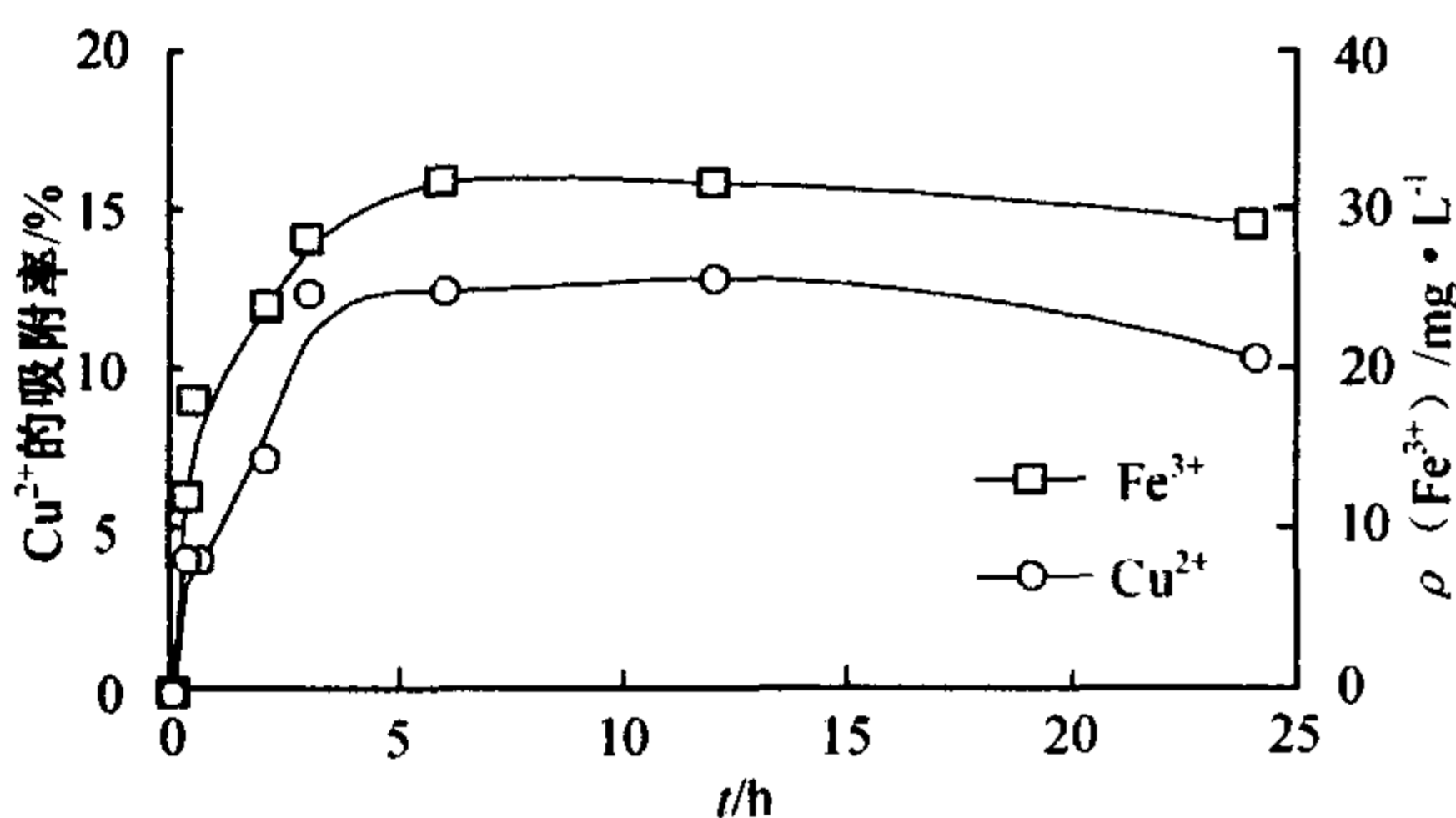


图 3 HFO 吸附 Cu^{2+} 的动力学特征

Fig. 3. Kinetic characteristics of Cu^{2+} adsorption on HFO.

(注: $c(\text{Cu}^{2+})_{\text{added}} = 6.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{3+})_{\text{added}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $I = 0.1 \text{ mol/L NaNO}_3$)

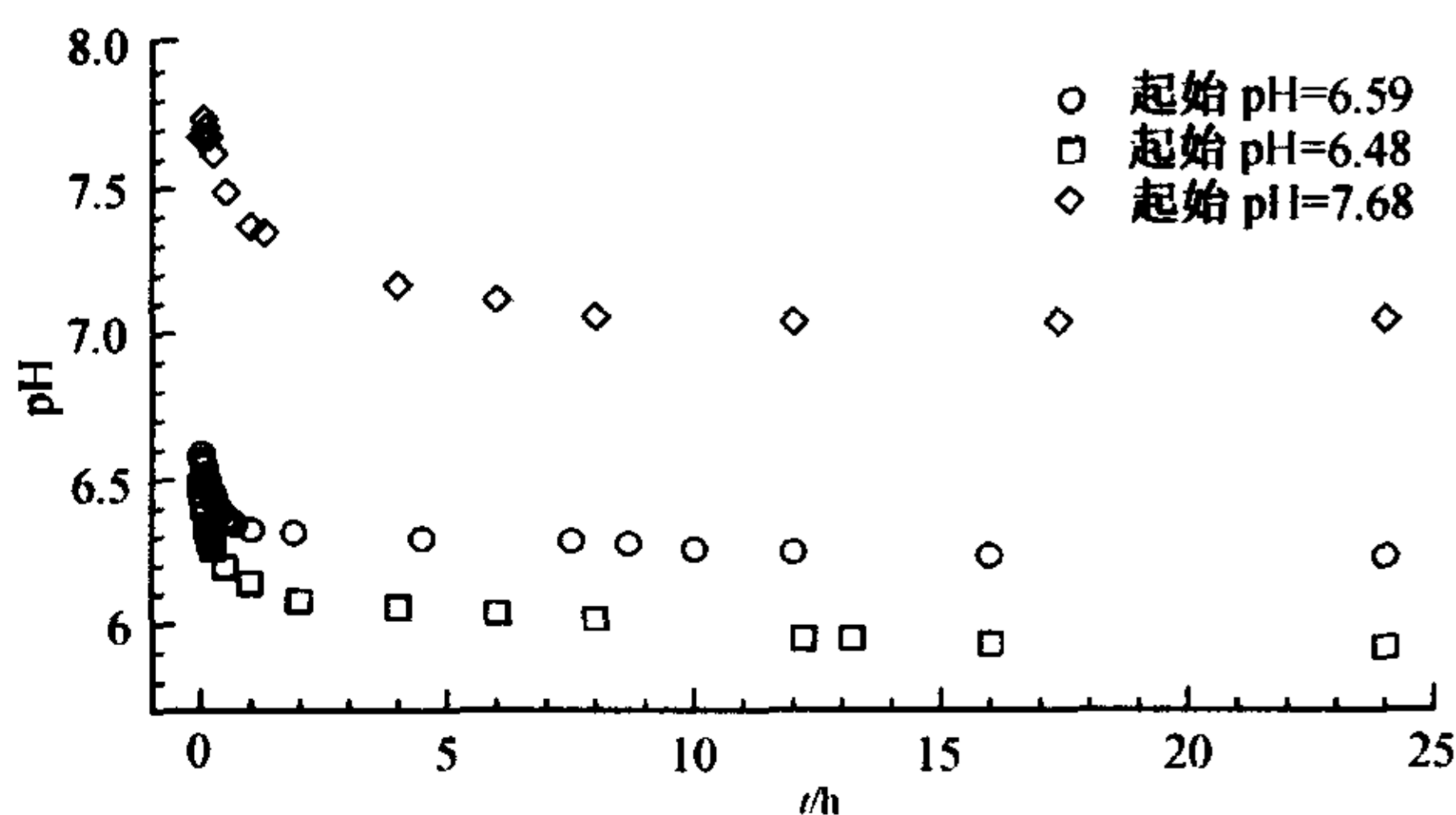


图 4 HFO 吸附 Cu^{2+} 体系中 pH 随时间的变化

Fig. 4. Variation of pH in response to time in the system of Cu^{2+} adsorption on HFO.

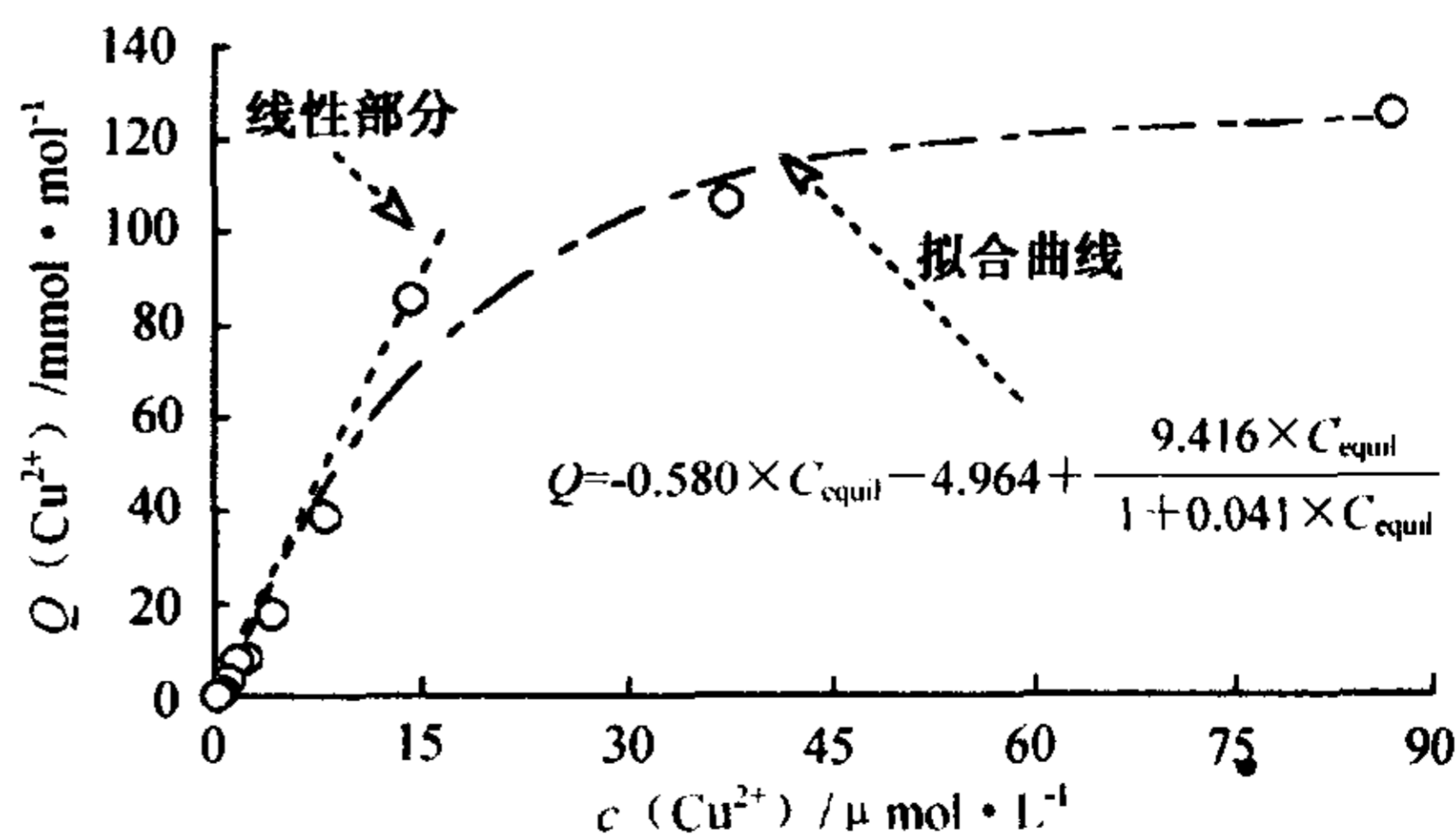


图 5 HFO 对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Fig. 5. Adsorption isotherm of Cu^{2+} on HFO.

(注: $\text{pH} = 7$, $I = 0.1 \text{ mol/L NaNO}_3$)

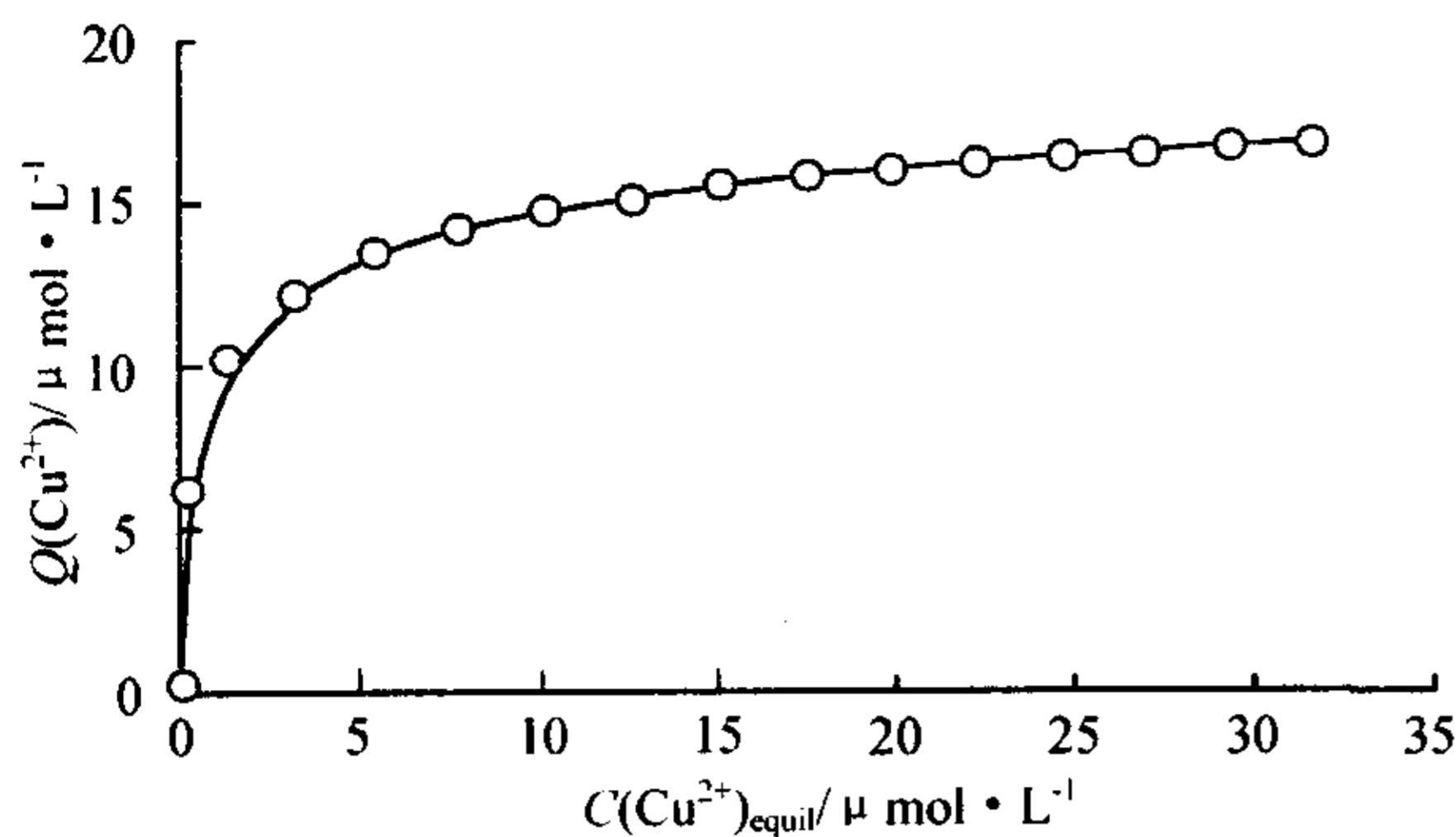


图6 MINEQL+模拟的HFO对Cu²⁺的吸附等温线

Fig. 6. Adsorption isotherm of Cu²⁺ on HFO simulated by MINEQL+.

(注: pH=7, I=0.1 mol/L NaNO₃)

3.4 吸附剂的量对HFO吸附Cu²⁺的影响

图7显示的是吸附率及吸附量随吸附剂量的变化情况。从图中可以看出:Cu²⁺的吸附率同加入吸附剂的量之间并非简单的线性关系,而是呈现出随吸附剂量的增加,Cu²⁺的吸附率呈指数方式增加,符合方程 $Y=aX^b$ (Y:吸附率,X:吸附剂的量,a、b:经验系数),与石晓勇^[9]等人的研究结果一致。据此可以推测出HFO表面具有不均一性。如果HFO表面是均一并且不存在相互作用,随着吸附剂量的线性增加,它所能吸附的Cu²⁺的量也应随之线性增加,而非如图7所示的趋势。

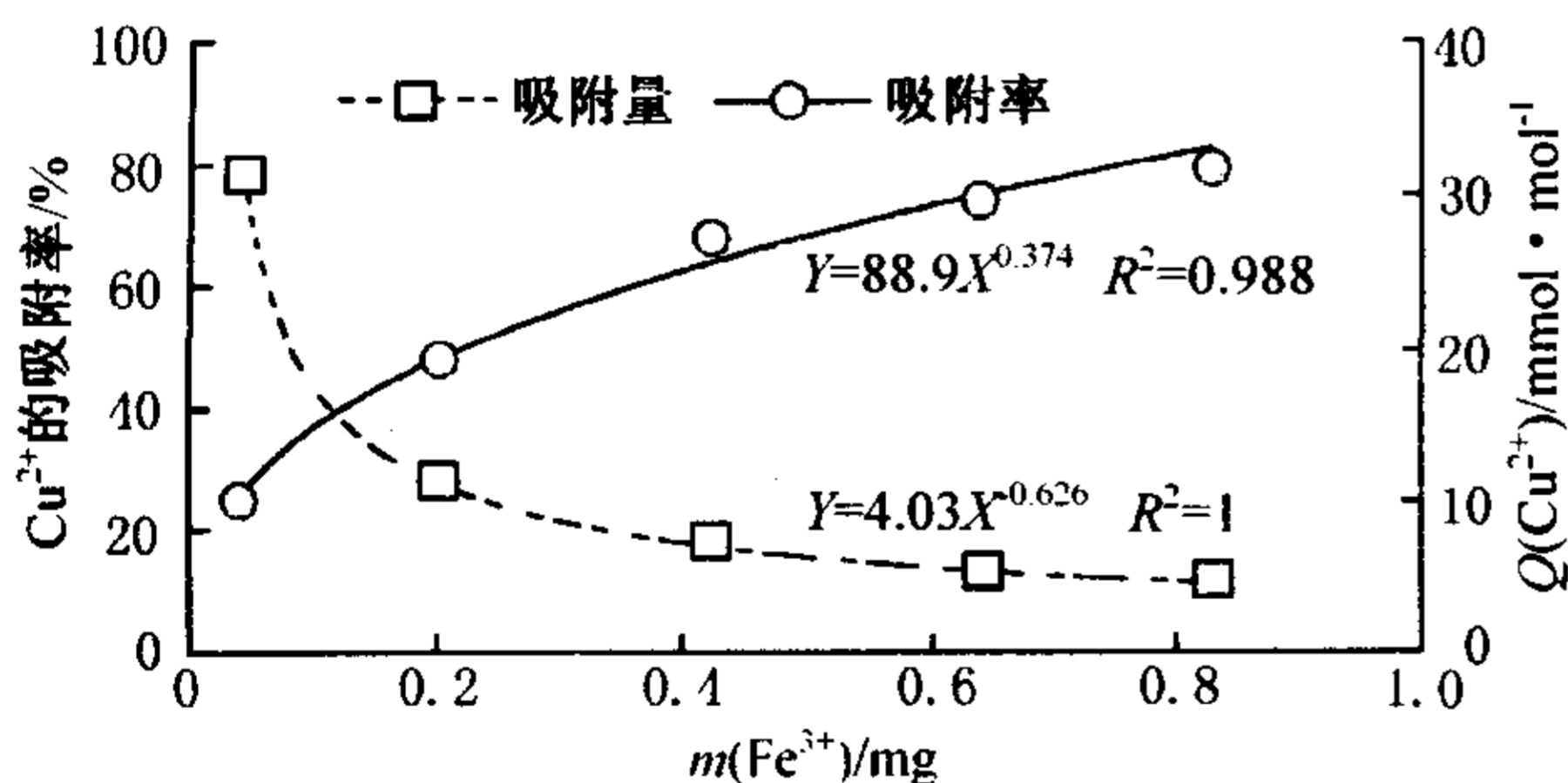


图7 吸附率及吸附量随吸附剂量的变化

Fig. 7. Variation in percentage of Cu²⁺ adsorbed and the adsorption capacity in response to the amount of adsorbent.

(注: $c(\text{Cu}^{2+})_{\text{added}} = 6.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, pH=7, I=0.1 mol/L NaNO₃)

吸附剂的量与吸附量(Q)(单位吸附剂吸附的吸附质的量)之间则呈现出随吸附剂量的增加,吸附量(Q)呈指数锐减的趋势。它表明:由于吸附剂之间的相互作用,如絮凝、沉降作用等使得吸附剂的比

表面积及表面吸附位点减少,导致单位吸附剂的吸附能力下降^[10]。

上述这种吸附剂对吸附的影响作用称之为吸附剂浓度效应(Particle Concentration Effect)。与此相类似,有些学者将天然水体中泥沙浓度变化对其吸附重金属污染物能力的影响,称为“重金属吸附的泥沙效应”^[11]。

实际环境中,pH的变化较小,因而pH的影响较小,悬浮物质的含量就成为控制水体中重金属迁移转化的主要因素,悬浮物的浓度越高越有利于水体中重金属的吸附(去除作用),虽然单位悬浮物质的吸附能力是下降的。

Cu²⁺从溶液中去除的可能机理包括吸附、共沉淀、表面沉淀、Cu²⁺的水解作用、Cu²⁺的水解产物与水合氧化铁的絮凝作用以及形成复合氢氧化物等。但具体哪种过程起主要作用、占多大份量,需要进一步更细致的实验工作加以证实。

4 结论

通过上述实验研究,得到以下几点认识:

(1)实时生成的水合氧化铁(HFO)是棕黄色微细的胶体颗粒,X-射线衍射分析结果表明它是无定形铁的氧化物;由盐滴定方法测得其零电荷点 $\text{PZC} = 8.28 \pm 0.02$ 。

(2)HFO对Cu²⁺吸附的动力学特征受控于HFO生成的动力学,吸附在HFO生成的瞬间即开始进行,整个吸附过程约需6小时左右达到平衡,之后是一个缓慢的解吸附过程。

(3)在实验所用Cu²⁺的浓度范围内,HFO对Cu²⁺的吸附等温线可用Henry公式和类似Langmuir公式的叠加来拟合,低浓度范围内是线性吸附,较高浓度时则呈现出类似Langmuir类型的吸附。

(4)随着吸附剂量的增加,HFO对Cu²⁺的吸附率和吸附量分别呈现出随之增加和减少的趋势,这种增加或减少的趋势不是线性而是呈现出指数方式特征。

(5)Cu²⁺从溶液中去除的可能机理包括表面络合反应、共沉淀、表面沉淀、Cu²⁺的水解作用以及Cu²⁺的水解产物与水合氧化铁的絮凝作用等。

参 考 文 献

- [1] 斯塔姆 (Stumm W), 摩尔根 (Morgan J J). 汤鸿霄, 等译. 水化学—天然水体化学平衡导论[M]. 北京: 科学出版社, 1987:1—554
- [2] Davis J A, Leckie J O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metals ions [J]. Journal of Colloid Interface Science, 1978, 67: 90—105
- [3] 栾兆坤, 汤鸿霄. 硫酸铁氧化物的表征及其对重金属吸附作用的研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(2): 129—136
- [4] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 溶液介质条件对重金属离子与石英表面反应的影响[J]. 地球化学, 2000, 29(1):62—66
- [5] 何宏平, 郭九皋, 谢先德. 蒙脱石中 Cu^{2+} 的吸附态研究[J]. 地球化学, 2000, 29(2): 198—201
- [6] 邓南圣, 吴峰. 环境化学教程[M]. 武汉大学出版社, 2000, 1—203
- [7] Karthikeyan K G, Herschel A. E, Jon C. Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 209: 72—78
- [8] Karthikeyan K G, Herschel A E. Surface complexation modeling of copper sorption by hydrous oxides of iron and aluminum [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 220: 88—95
- [9] 石晓勇, 史致丽, 余恒, 等. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨 I: 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附—解吸研究[J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(2): 192—198
- [10] Yuefeng Lu, Herbert E. A. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 177: 119—132
- [11] 黄岁梁, 万兆惠, 王兰香. 泥沙浓度和水相初始浓度对泥沙吸附重金属影响的研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 66—76

AN EXPERIMENTAL STUDY ON SCAVENGING OF Cu^{2+} BY PRECIPITATING HYDROUS FERRIC OXIDES

YU Wen-hui^{1,2}, LIU Cong-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

The adsorption of copper (II) onto coprecipitated hydrous ferric oxide (HFO) was examined in this paper. The results showed that: HFO produced was amorphous hydrous ferric oxide, and the value of PZC (point of zero charge) determined by the salt titration method was 8.28 ± 0.02 . The process that HFO was produced controlled the kinetic characteristics of Cu^{2+} adsorption onto HFO. The adsorption isotherm can be fitted by combining the equations of Henry and analogous Langmuir. With increasing amount of adsorbent, the percentage of Cu^{2+} adsorbed and the adsorption capacity increased and reduced respectively by an exponential factor ($Y = aX^b$). The possible mechanism of scavenging of copper from the solution includes surface complexation, coprecipitation, surface precipitation, copper hydrolysis, copper hydrolysis and flocculation with hydrous ferric oxides.

Key words: HFO; adsorption; kinetic characteristics; adsorption isotherm