

铁盐改性石英砂的制备及其吸附 Cu^{2+} 性能研究

王卫文

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要: 通过改变石英砂表面的物理化学性质, 提高石英砂的吸附效率, 考察其对废水中的 Cu^{2+} 去除效果。以石英砂为载体, 分别用反复高温加热法和反复碱性沉积法制备三氯化铁改性砂、硝酸铁改性砂, 测定了 2 种方法制备的铁盐改性砂的表面含铁量、铁盐的酸稳定性及比表面积, 并比较了 2 种铁盐改性砂对 Cu^{2+} 吸附效果。结果表明, 三氯化铁改性砂、硝酸铁改性砂的比表面积分别为 $2.468 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $4.247 \text{ m}^2/\text{g}$, 比石英原砂比表面积分别提高了 6.910 和 12.612 倍; 在 $\text{pH}=6$ 条件下, 石英砂对 Cu^{2+} 去除率为 39% 左右, 硝酸铁改性砂对 Cu^{2+} 去除率达到 84%, 氯化铁改性砂达到 89% 以上, 铁盐改性砂对 Cu^{2+} 去除能力比原砂有很大的提高; 铁盐改性砂对 Cu^{2+} 的吸附有一定的容量, 表面的活性中心越多, 吸附能力越大。

关键词: 铁盐改性砂; 制备; 除铜; 吸附性能

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2010)04-0020-05

EXPERIMENTAL STUDY ON PREPARATION AND Cu^{2+} ADSORPTION CAPABILITY OF FERRIC SALT MODIFIED SANDS

WANG Wei-wen

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute, China Coal Research
Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Ferric salt modified was prepared with quartz sand as a carrier and ferric salt coating by the two methods of repeat high-temperature process and repeat alkaline deposition process. The iron content, acid stability, specific surface area of two ferric salt modified sands were detected, and their Cu^{2+} adsorption capability in the different conditions were also described in this paper. the results showed that the specific surface area of ferric chloride and ferric nitrate modified sand was $2.468 \text{ m}^2/\text{g}$ and $4.247 \text{ m}^2/\text{g}$ respectively, which was 6.910 and 12.612 times more than that of raw quartz sand. The larger specific surface area correlated higher Cu^{2+} removal efficiency. In the condition of pH with 6.00, the removal efficiency of Cu^{2+} by raw quartz sands was approximately 39%, in contrast, the removal efficiency reached 84% by ferric nitrate modified sand and over 89% by ferric chloride modified sand, it was much higher than that of raw quartz sand. The adsorption capability of ferric salt modified sand for Cu^{2+} was influenced by many factors. The more the surface active centers are, the higher the adsorption capability is.

Keywords: ferric salt modified sands; preparation; Cu^{2+} removal; adsorption capability

含铜废水是一类由冶金、电子等工业产生的废水,主要包括铜粉洗涤废水、电镀废水和印刷电路板生产过程的蚀刻废液等。含铜废水对动物、植物和人类的危害极大,当水中的铜离子浓度达到 $0.1\sim 0.2\text{mg/L}$ 即可使鱼类致死;用含铜废水灌溉农田,铜离子将固定于植物根部,影响养分吸收,严重影响农作物的生长;含铜废水进入水体后,铜元素可在生物体内富集,并转化为毒性更大的重金属有机化合物,且易通过食物链进入人体,从而对人体发生毒害作用^[1-2]。目前关于含铜废水的处理研究较多,采取的方法主要有化学法、生物法以及化学生物法^[3]。

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,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^[4]。改性石英砂即在普通石英砂滤料的表面通过化学反应涂上一层改性剂(通常为金属氧化物和氢氧化物),从而改变原滤料颗粒表面物理化学性质,以提高滤料对某些特殊物质的吸附能力及增强滤料的截污能力,达到改善出水水质的目的^[5]。本研究通过氧化铁对石英砂的表面改性,提高对废水中的 Cu^{2+} 的去除率。

1 试验部分

1.1 试验仪器、试剂与材料

试验仪器:恒温干燥箱、恒温振荡器、原子吸收分光光度计(岛津 AA-6800)、pH 测定仪(WTWpH330i)、马弗炉等。

试验原料:石英砂取自杭州祥符桥水厂砂滤用砂,粒径为: $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 。

1.2 改性砂的制备

1.2.1 三氯化铁改性砂的制备

石英砂先用 0.1mol/L 盐酸溶液浸泡 24 h,水洗后用去离子水洗至 pH 不再升高,于 110°C 干燥,以备改性试验。

三氯化铁改性砂采用反复高温加热制备^[6]:(1)取 300g 清洗后的石英砂于 500 mL 烧杯中,加入 $150\text{ mL } 2.5\text{ mol/L}$ 的 FeCl_3 溶液,搅拌均匀。放入烘箱 110°C 下加热烘干,最后将试样移到马弗炉

中,在 600°C 下加热 3 h;(2)经过步骤(1)的砂 300 g,加入 150 mL 2.5 mol/L 的 FeCl_3 溶液,搅拌均匀。放入烘箱 110°C 下加热;(3)每加热 3 h 后,放入空气中 21h。这样循环数次,直到涂铁砂表面不再泛潮;(4)试样先用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液清洗,再用自来水漂洗,最后用去离子水漂洗,在 110°C 干燥,备用。

1.2.2 硝酸铁改性砂的制备

硝酸铁改性砂采用反复碱性沉积^[7]制备:(1)取 300 g 清洗后的石英砂于 500 mL 烧杯中,加入 $150\text{ mL } 2.0\text{ mol/L}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,在搅拌下滴加 5.0mol/L 的 NaOH 溶液,直到体系 $\text{pH}=8$;(2)放入烘箱,在 110°C 干燥。冷却后,先用自来水漂洗,最后用去离子水漂洗;(3)再加入 $150\text{ mL } 2.0\text{ mol/L}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,在搅拌下滴加 5.0 mol/L 的 NaOH 溶液,直到体系 $\text{pH}=8$ 。再重复步骤(2);(4)再重复步骤(3),直到石英砂表面铁含量不增加为止。最后的改性砂经去离子水漂洗后,在 110°C 干燥,置于干燥器中备用^[6]。

1.3 去除水中铜离子的吸附试验

分别取石英砂和铁盐改性砂加入到 250 mL 锥形瓶,再加入一定浓度用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配制的原水溶液 100 mL,改变不同的反应条件进行震荡吸附。吸附反应持续 2 h(除研究反应时间对吸附效果的影响),反应结束后,过滤。测滤液中 Cu^{2+} 浓度进行分析。

1.4 检测方法

(1)含铁量的测定:称取 0.150 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加少许蒸馏水润湿,加 10mL HCl ,于通风橱内低温加热,使样品初步分解,待蒸发至约剩 3 mL 左右时,取下稍冷再加 5mL HNO_3 、 5mL HF 、 3mL HClO_4 ,在电炉上加热至 HClO_4 冒浓烟至近干。取下稍冷,加 2mL HCl 及少许纯净水,加热溶解盐分。取下冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,用纯净水定容,摇匀。火焰原子吸收分光光度法测定溶液中的铁含量。同时做空白试验。

(2)铁盐稳定性测定:在酸性条件下,取样品 5 g ,加入 $200\text{ mL pH}=1$ 的盐酸溶液,每隔一定时间取少量溶液用原子吸收光度计测定其中的铁浓度,得到溶液中铁含量与浸泡时间的关系^[8]。

(3)铜的测定:采用 GB/T 7475-87 原子吸收分光光度法

(4)铁的测定:采用 GB/T 11911-89 火焰原子

吸收分光光度法

(5)比表面积采用 BET 法测定

2 结果与讨论

2.1 铁盐改性砂表面的性质

传统的石英砂,存在着比表面积小、孔隙率低等缺点,而铁盐改性砂大大改善了颗粒表面的性能^[9]。铁盐改性砂表面含铁量、比表面积及铁盐稳定性见表 1。

表 1 各种砂的表面性质

项目	石英砂	氯化铁改性砂	硝酸铁改性砂
含铁量 / %	0.03	4.33	1.76
酸性条件最大脱附率 / %	0	0.05	0.47
比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	0.312	2.468	4.247
比表面积提高倍数	-	6.910	12.612

由表 1 可知,反复碱性沉积法(硝酸铁改性砂)所得样品的含铁量比反复高温加热法(氯化铁改性砂)的小得多,铁盐的附着能力也相对差一些,但在比表面积方面反复碱性沉积法制备的样品比反复高温加热法的大很多,这些是由制备条件的不同引起的^[6]。高温加热法制备的改性砂通过高温将更多的氧化铁膜覆盖在砂子表面,且相对厚实均匀,而碱性沉积法制备的改性砂虽然在含铁量及其稳定性上不如高温制备的改性砂,这是因为氧化铁与石英砂之间的相互作用力在常温下较弱所致^[9],其他研究者的研究也得出了同样的结论^[8]。

石英砂改性后,其表面全被改性剂所覆盖,改性剂的性质基本上代替了载体材料的性质,当改性剂黏附在载体上时,无数的微型颗粒堆积在表面,形成比原载体大得多的比表面积。氯化铁改性砂、硝酸铁改性砂的比表面积分别为 2.468 m²/g 和 4.247 m²/g,比石英原砂比表面积 0.312 m²/g,提高了 6.910 和 12.612 倍左右,这与高乃云^[12]等的研究结果基本相同。

2.2 反应时间对 Cu²⁺去除率的影响

在室温及 pH 为 6 的条件下,取浓度为 20 mg/L 的 Cu²⁺溶液 100 mL 和铁盐改性砂 10 g 到锥形瓶中,放入恒温振荡器,设置转速 100 r/min 进行静态吸附试验,每隔 30 min 取一次样,试验结果如图 1。

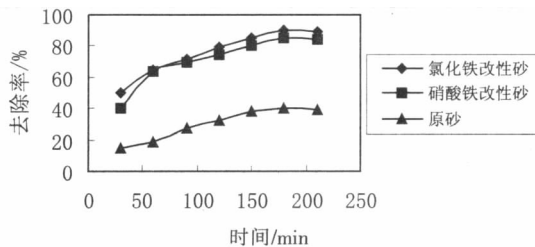


图 1 反应时间对吸附效果的影响

图 1 表明,在吸附初期,Cu²⁺去除率提高较快,180 min 后,随吸附时间的延长,Cu²⁺去除率提高不明显,分析其原因主要是:随着吸附时间的增加,改性砂表面的活性中心逐渐被覆盖^[10],对 Cu²⁺的吸附趋于饱和。

从图 1 可以看出,两种铁盐改性砂的 Cu²⁺去除能力都比原砂有很大的提高。在 pH 值为 6 条件下,原砂对 Cu²⁺去除率为 39 % 左右,氯化铁改性砂对 Pb²⁺去除率达到 89 % 左右,硝酸铁改性砂对 Pb²⁺去除率能达到 84 % 左右。主要原因是石英砂的比表面积小、孔隙率小,表面吸附容量低;而改性砂表面由于涂层的存在,使得其比表面积大、微孔孔径小,微孔体积大,所以能充分地发挥吸附的能力,对 Cu²⁺有较高的去除率。就氯化铁改性砂和硝酸铁改性砂对 Cu²⁺去除率比较而言,虽然硝酸铁改性砂的比表面积大于氯化铁改性砂,但由于高温加热法制备的氯化铁改性砂通过高温将氧化铁膜覆盖在砂子表面,附着能力,不易脱落,总体吸附效果优于硝酸铁改性砂。

2.3 原水铜离子浓度对 Cu²⁺去除率的影响

在室温及 pH 为 6.0 的条件下,配浓度为 4、8、20、25、30、40、60、80、100 mg/L 的 Cu²⁺溶液 100 mL 和两种铁盐改性砂各 10 g 到锥形瓶中,放入恒温振荡器,设置转速 100r/min 进行静态吸附。试验结果如图 2。

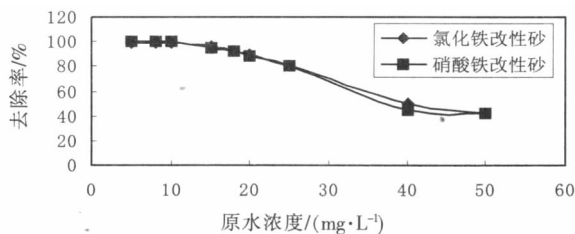


图 2 原水浓度对 Cu²⁺去除率的影响

由图 2 可知:当原水浓度小于 10 mg/L 的时候,两种改性石英砂对 Cu²⁺离子的去除效果都将接近 100 %,当浓度达到 20 mg/L 时,氯化铁改性石英砂对 Cu²⁺离子的去除率仍有 90 %,硝酸铁改

性石英砂略低,对 Cu^{2+} 离子的去除率为 88% 左右。随着浓度的增加,两种改性石英砂对 Cu^{2+} 离子的去除率都随之下落。分析原因可能是改性砂对 Cu^{2+} 的吸附有一定的容量,随着原水浓度的上升,改性砂吸附 Cu^{2+} 的量也趋于饱和,表面活性中心位置被占满^[11],所以去除率下降。

2.4 铁盐改性砂的投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

在室温及 pH 为 6.0 的条件下,取浓度为 20 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液 100 mL 分别加入 10 个锥形瓶中,分别加入 5, 10, 15, 20, 25 g 氯化铁改性石英砂和硝酸铁改性石英砂,放入恒温振荡器,设置转速 100 r/min 静态吸附 180 min。考察铁盐改性砂投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响。试验结果如图 3。

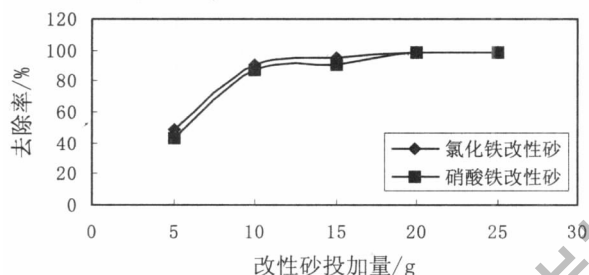


图 3 改性砂投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响。

图 3 结果表明,随着铁盐改性砂的投加量的增加, Cu^{2+} 去除率逐渐增加。如上图所示, Cu^{2+} 去除率在投加量 10 g/100mL 之前一直升高很快,但是过了 10 g/100mL 这个点,变化趋势渐趋平缓。这主要是因为吸附是通过 Cu^{2+} 占据改性砂的表面活性中心而达到除去 Cu^{2+} 的效果,投加的改性砂越多,表面的活性中心就越多,能吸附更多的 Cu^{2+} ,从而去除率一直升高。当改性砂的投加量到一定量时(本实验为 20g 左右)水中的 Cu^{2+} 量几乎全部被吸附,所以再过多的投加改性砂对去除率的提高已经没有实际的意义。

2.5 原水 pH 值对 Cu^{2+} 去除率的影响

在相同原水浓度 20 mg/L、不同 pH 值(5~10)条件下做静态吸附试验。结果如图 4。

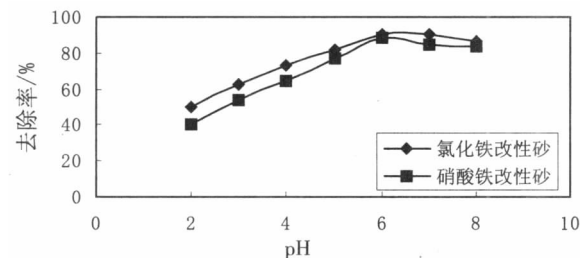


图 4 pH 值对吸附效果的影响

图 4 结果表明:随着 pH 的增加,两种铁盐改性石英砂对 Cu^{2+} 离子的吸附去除率也随着增加,当 pH 为 6 时,氯化铁改性石英砂去除率达到最大,为 89%。硝酸铁改性石英砂对 Cu^{2+} 离子的吸附去除率在 pH 为 6 时,达到最大值,为 84%。随着 pH 值的进一步增大,去除率略微降低,这可能是由于离子交换机制影响所致。因为在低 pH 条件下,存在的相对高浓度的 H^+ 有可能改变离子交换的方向。当 pH 超过 6 时,重金属离子去除率随 pH 的增加略有降低,当 pH 值大于 6 以后有可能形成可溶性的氢氧化物^[12-13], Cu^{2+} 离子会产生沉淀,生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 不利于改性石英砂的吸附,文献已有这方面的报道^[14-15]。因此从图中可以看出 pH=6 在本实验中作为最优 pH 值。

3 结论

(1) 石英砂改性后,其表面全被改性剂所覆盖,改性剂的性质基本上代替了载体材料的性质,无数的微型颗粒堆积在表面,形成比原载体大得多的比表面积。氯化铁改性砂、硝酸铁改性砂的比表面积分别为 $2.468 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $4.247 \text{ m}^2/\text{g}$,比石英原砂比表面积 $0.312 \text{ m}^2/\text{g}$,提高了 6.910 和 12.612 倍左右。

(2) 铁盐改性砂对 Cu^{2+} 去除能力比原砂有很大的提高。在 pH=6 条件下,原砂的 Cu^{2+} 去除率为 39% 左右,硝酸铁改性砂对 Cu^{2+} 去除率能达到 84% 左右,氯化铁改性对 Cu^{2+} 去除率能达到 89% 左右。主要原因是改性砂表面由于涂层的存在,使得其比表面积大、微孔孔径小,吸附容量高。就氯化铁改性砂和硝酸铁改性砂对 Cu^{2+} 去除率比较而言,虽然硝酸铁改性砂的比表面积大于氯化铁改性砂,但由于高温加热法制备的氯化铁改性砂通过高温将氧化铁膜覆盖在砂子表面,附着能力,不易脱落,总体吸附效果优于硝酸铁改性砂。

(3) 随着原水浓度的提高,铁盐改性砂对 Cu^{2+} 去除率降低。因为改性砂对 Cu^{2+} 的吸附有一定的容量,随着原水浓度的提高,表面活性中心位置被占满,所以去除率下降。

(4) 随着铁盐改性砂的投加量的增加,对 Cu^{2+} 的去除率增加。因为投加的改性砂越多,表面的活性中心就越多,能吸附更多的 Cu^{2+} ,从而去除率升高。

参考文献

[1]郭仁东,吴昊,张晓颖.高浓度含铜废水处理方法的研究[J].当代化工,2004,35(5):280~282.

[2]徐新阳,尚·阿嘎布(赞比亚).矿山酸性含铜废水的处理研究[J].金属矿山,2006,(11):76~78.

[3]周正国,徐龙君,陈红冲.锰渣处理含铜废水的研究[J].水处理技术,2009,35(4):48~50.

[4]黄自力,胡岳华,邓春华.涂铁石英砂吸附 Cr()的研究[J].武汉科技大学学报(自然科学版),2006,29(5):465~468.

[5]易小萍,邓慧萍.改性滤料在水处理中的应用及机理探讨[J].净水技术,2000,18(1):25~27.

[6]王琳,施永生.改性滤料表面结构特性的研究[J].有色金属设计,2005,32(3):53~57.

[7]高乃云,李富生,汤浅晶.铁和铝氧化物涂层砂的过滤与吸附性能评价[J].环境污染与防治,2004,26(2):3~5.

[8]J.A. Coston, C. C. Fuller, and J. A. Davis. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum and iron-bearing surface coating on an aquifer sand[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995,159(17):3535~3547.

[9]N. Boujelben, et al. Adsorption of nickel and copper onto natural

iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems[J]. *Hazard Mater*, 2008.

[10]高乃云,徐迪民,范瑾初,等.氧化铁涂层砂改性滤料除氟性能研究[J].中国给水排水,2000,16(1):1~4.

[11]高乃云,严敏,林生.饮用水强化处理技术[M].北京:化学工业出版社,2005.

[12]K.Anoop, Krishnan, T.S.Anirudhan. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-Activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies [J]. *Water Res*,2003,29(2):147~156.

[13]Shyam S. S, Li J Y, Kenneth L. D, et al. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,B121:243~246.

[14]B.S.Krishna.,D.S.R.Murty.,B.S.JaiPrakash.Surfactant modified clay as adsorbent for chromate [J]. *Applied Clay Science*,2001,20:65~71.

[15]Mier M.V.,Callejas R L,GehrR,etal.Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ion exchange [J]. *Water Research*,2001,35(2):373~378.

(上接第 12 页)

有用物质浓缩回收领域会有更大的发展。目前,在海水淡化方面,利用复合膜成功的达到了高脱盐率。在咸水淡化方面,目前将传统地中压膜改为低压膜或超低压膜,并保持脱盐率不变(或提高),可以说是必然的趋势。反渗透工程应用的另一个发展方向是反渗透膜组器与超滤、微滤、纳滤、EDI等组器的有机地组合应用,充分发挥各种膜分离技术的特性,形成一个完整的系统工程,从而达到浓缩、分离、提纯的目的。随着膜分离技术的迅速发展,其潜在应用领域将会不断扩大,反渗透技术

也将在水处理方面有更广泛的用途,前景十分广阔。

[参考文献]

[1]任建新.膜分离技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:161~169.

[2]王湛文编.膜分离技术基础[M].北京:化学工业出版社,2000:2~8.

[3]许振良编.膜法水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2001:103~109.

(上接第 19 页)

(2) 不同性质的粉煤灰对氨氮的去除效果不同:相同处理条件下,用盐酸和硫酸改性后再用氢氧化钠改性的粉煤灰对氨氮的去除率最高,可达84%;其次是用盐酸和硫酸改性的粉煤灰,氨氮去除率最高为70.5%;原状粉煤灰对氨氮的去除率最低,去除率只有64.7%。

参考文献

[1]杨久俊,卢育英,宁彩珍,等.粉煤灰资源特性及其高附加值综合利用研究分析[J].天津城市建设学院学报,2006,12(2):139~143.

[2]付桂珍,龚文琪,陈治.蒙脱石/粉煤灰复合材料吸附含锌废水的研究[J].武汉理工大学学报,2010,32(4):173~176.

[3]郭常颖,杨爽,赵鹏程.粉煤灰-SBR 和 SBR 处理染料废水对比研究[J].环境科学与管理,2010,35(1):106~109.

[4]杨茜,李风亭,何艳,等.改性粉煤灰吸附性混凝剂处理太湖藻浆的特性研究[J].2010,42(2):52~54.

[5]姚淑华,刘丹,石中亮.粉煤灰/水合氧化铁复合吸附剂取出水中磷(V)[J].2010,29(1):151~154.

[6]Belgin Bayat. Comparative study of adsorption properties Turkish fly ashes[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2002, B95:275~290.

[7]郑小聪.磨细矿渣粉及粉煤灰双掺技术在大体积混凝土中的应用[J].公路交通技术,2010,(1):31~34.

[8]李方文,魏先勋,马泓江,等.粉煤灰改性吸附材料的研究[J].重庆环境科学,2003,25(6):25~28.

[9]滕宗焕,陈建中.改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J].2007,29(4):23~27.