

文章编号: 1000-324X(2006)03-0689-07

Mg-Al 和 Mg-Fe 型双金属氧化物对亚砷酸根吸附性能的对比

叶 瑛¹, 季珊珊¹, 邬黛黛¹, 郑丽波², 张维睿¹

(1. 浙江大学地球科学系, 杭州 310027; 2. 宁波市环境保护科学研究设计院, 宁波 315010)

摘 要: 以水滑石和类水滑石为前体, 通过煅烧法制备了两种双金属氧化物, 对比研究了它们对溶液中亚砷酸根的吸附作用. 在室温条件下, Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 对 As(III) 的吸附容量分别为 83.2 和 87.45mg/g. 从整个时间系列来看, Mg-Fe-LDO 对 As(III) 吸附能力明显要高于 Mg-Al-LDO, 尤其是在吸附反应初期. 观测到 Mg-Al-LDO 在吸附 As(III) 过程中溶液 pH 值上升, 这与化学反应方程式一致; 而 Mg-Fe-LDO 在吸附 As(III) 过程中 pH 值先升后降, 可以解释为 Fe(III) 与 As(III) 的反应所致. 将反应介质加热能有效抑制溶解 CO₂ 的干扰, 并大幅提高 LDO 对 As(III) 的吸附容量.

关 键 词: Mg-Al-LDO; Mg-Fe-LDO; 亚砷酸根; 吸附性能

中图分类号: TB 321, TQ 136 **文献标识码:** A

1 引言

在自然界中广泛存在砷阴离子污染. 世界各地不断有关于饮用砷污染水而导致中毒的报道, 包括亚洲的印度、孟加拉国、越南、泰国、中国的台湾、新疆、陕西、内蒙古, 南美的阿根廷、智利、巴西、墨西哥, 欧洲的德国、西班牙、英国, 及北美的加拿大和美国^[1~3]. 砷污染对人体的危害主要是致癌和致畸作用, 其中三价砷毒性最强.

目前国内外主要采用化学吸附、中和沉淀、絮凝沉淀和反渗透等方法治理砷污染^[4~9]. 这些方法各有优缺点, 就总体而言, 现有的吸附剂在处理效果和废渣处置方面存在不同程度的局限性, 而反渗透法的设备投资大, 运行费用亦很高. 在我们的前期工作中, 发现由水滑石 (HT, 即 Hydrotalcite) 和类水滑石 (HTLcs, 即 Hydrotalcite-like compounds) 煅烧得到的双金属氧化物 (LDO, 即 Layered Double Oxide) 对溶液中的各类阴离子具有很强的吸附能力, LDO 通过获取溶液中的水分子和阴离子恢复重建 LDH 的分子结构, 它对阴离子的吸附在本质上属于化学吸附, 其饱和吸附容量以及吸附产物的稳定性远远高于其他吸附剂^[10,11]. 本文在前期工作基础上, 通过实验对比了 Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 对亚砷酸根的吸附能力.

收稿日期: 2005-05-09, 收到修改稿日期: 2005-06-10

基金项目: IFS(International Foundation for Science) 资助 (W/3787-1)

作者简介: 叶 瑛 (1957-), 男, 博士, 教授. E-mail: gsyeying@zju.edu.cn

2 材料与实验

2.1 仪器与试剂

溶液中 As(III) 的浓度用原子吸收法测定. 所用仪器为美国热电公司生产的 PQ3 型电感耦合等离子体质谱仪. 吸附反应的温度控制采用 HH-S 型电热恒温水浴锅, 并用上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂的 pH S-3C 型精密 pH-mV 计检测反应过程中 pH 值的变化, 使用前按要求进行了必要的标定与校正. 反应结束后用上海安亭科学仪器有限公司的 TDL-5-A 型离心机将固液两相分离. 所用试剂均为分析纯.

2.2 双金属氧化物的制备

镁铝型水滑石 (Mg-Al-HT) 购自江苏省宜兴市助剂化工厂. 根据热分析结果设定煅烧温度为 550°C, 煅烧 2h, 得到镁铝型双金属氧化物 (Mg-Al-LDO), 在玛瑙研钵中研磨至 <200 目备用.

用共沉淀法制备了镁铁型类水滑石前体 (Mg-Fe-HTLcs)^[12,13]: 将 0.225mol MgCl₂·6H₂O 和 0.075mol 的 FeCl₃·6H₂O 溶于 250mL 水中配成 MgCl₂ 和 AlCl₃ 的盐溶液 A; 将 0.675mol 的 NaOH 和 0.225mol 的 Na₂CO₃ 溶于 250mL 的水中配成 NaOH 和 Na₂CO₃ 的碱溶液 B. 然后将盐液 A 与碱液 B 溶液快速混合并强烈搅拌, 得到棕色胶状浆液. 在 80°C 水浴和匀速搅拌的情况下晶化 24h. 将产物冷却至室温, 用离心机进行离心, 将离心后的固体产物进行洗涤, 再离心, 直至产物基本不含氯离子. 将产物在 80°C 下烘干, 得到 Mg-Fe-LDH. 根据热分析结果设定煅烧温度为 380°C, 煅烧 2h, 得到镁铁型双金属氧化物 (Mg-Al-LDO), 在玛瑙研钵中研磨至 <200 目备用.

2.3 LDH、LDO 的 X 射线衍射、差热扫描 (DSC) 和热重分析 (TGA) 表征

利用日本理学 Rigaku D/max 2550 衍射仪, 对 Mg-Fe-LDO 样品进行了衍射分析, 获得了扫描范围 2 θ 为 3°~70° 的衍射数据. 测试条件为: 管压 40kV, 管流 300mA, Cu 靶 K α 线, 波长 $\lambda=1.54056\text{\AA}$, 衍射线束置石墨单色器除去 K β 辐射. 防发散狭缝 DS=0.1, 接收狭缝 RS=0.3, 梭拉狭缝 SS=0.1mm, 扫描速度 20°C/min, 步长 0.02°, 连续扫描.

差热扫描 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 和热重分析 (Thermal Gravimetry Analysis, TGA) 采用了 TA Instruments 公司的 SDT Q600 型号的热分析仪, 操作软件为 Universal V3.8B. 操作条件为: 升温速度为 10°C/min; 升温范围为室温至 900°C; 气氛是流速为 120mL/min 的空气; 参比物为氧化铝 (Al₂O₃).

2.4 吸附实验

2.4.1 吸附时间变化曲线

用浓度为 200mg/L 的亚砷酸钠溶液模拟废水. 在 7 个玻璃瓶中分别加入 50mL 该溶液, 加入 100mg 的 LDO, 振荡时间分别为 5、10、20、60、90、360、800min, 迅速过滤, 测定溶液中残留 As(III) 的浓度, 计算出不同时间下 LDO 吸附 As(III) 的量.

2.4.2 吸附过程 pH 的变化

将 150mL As(III) 浓度为 200mg/L 的亚砷酸钠溶液, 置入烧杯中; 称取 400mg 的 LDO, 投加到该溶液中; 在磁力搅拌仪匀速搅拌的情况下, 用 pH 计测定不同反应时间的溶液 pH 值.

2.4.3 吸附过程温度的影响

用量筒量取 100mL As 浓度为 200mg/L 的溶液至烧杯中, 称重并记录, 加热至沸, 再加入 100mg LDO, 搅拌均匀, 盖上表面皿, 在 90℃ 烘箱中恒温 2h; 重新称重, 并加入煮沸的去离子水, 使溶液恢复到原始重量, 搅拌均匀, 过滤得到清液, 测定溶液中 As(III) 的浓度, 计算 LDO 吸附 As(III) 的量, 与室温条件下的吸附量对比。

3 结果和讨论

3.1 LDH、LDO 的 X 射线衍射和差热分析特征

图 1 是水滑石和类水滑石前体 (HT、HTLcs) 和煅烧产物 LDO 的 XRD 图谱。从 XRD 分析结果来看, 水滑石具有明显的层状晶体结构。Mg-Al-HT (图 1A) 的特征性衍射峰包括: (003) 峰 (7.7659Å); (006) 峰 (3.8748Å); (102) 峰 (2.6069Å)。Mg-Fe-HTLcs (图 1C) 的特征性衍射峰包括: (003) 峰 (7.7966Å); (006) 峰 (3.8903Å); (102) 峰 (2.6421Å)。

图 1B 是 Mg-Al-HT 经 550℃ 煅烧 2h 后所得产物 Mg-Al-LDO 的 XRD 图谱。Mg-Al-HT 的特征性衍射峰均消失, 代之以一套幅宽较大的低强度衍射峰。这套衍射峰主要为结晶度良好的 MgO, 含有少量的结晶度不好的 MgAl(OH)₇。图 1D 是 Mg-Fe-HTLcs 经 380℃ 煅烧 2h 后所得产物 Mg-Fe-LDO 的 XRD 图谱。这套衍射峰主要为结晶度良好的镁铁氧化物和少量结晶度不好的 FeO。XRD 衍射结果显示, 经过煅烧后, 水滑石和类水滑石基本上已完全分解, 原有的结晶结构被破坏。煅烧产物中有少量羟基残留, 但主要为氧化物。

图 2 为 Mg-Al-HT 的 DSC-TGA 曲线, 它显示 Mg-Al-HT 有两个主要吸热分解过程: 226.32℃ 左右失去层间结构水, 失重率约 15.45%; 407.85℃ 左右失去层间 CO₃²⁻ 和层板上 OH⁻, 分解成 CO₂ 和 H₂O, 失重率约 27.84%。

图 3 为 Mg-Fe-HTLcs 的 DSC-TGA 曲线, 它显示 Mg-Fe-HTLcs 有两个主要吸热分解过程: 207.01℃ 左右失去层间结构水, 失重约 15.91%; 367.04℃ 左右层间 CO₃²⁻ 和层板上 OH⁻ 分解成 CO₂ 和 H₂O, 失重约 24.13%。与文献报道大致一致, 但吸热谷推后, 直到 600℃ 左右曲线才渐趋于稳定, 可能是由于镁铁摩尔配比不同所致。

3.2 吸附等温线研究

Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 对 As(III) 的去除率随时间的变化如表 1、2 数据和图 4 曲线所示。从图 4 可见, 吸附作用最快发生在前面 90min, 随后在 6h 后趋于平衡。Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 对溶液中 As(III) 的吸附反应可分别表示为:

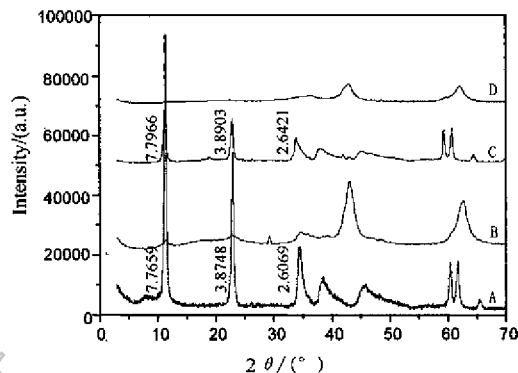


图 1 Mg-Al-HT (A) 及其煅烧产物 Mg-Al-LDO (B), Mg-Fe-HTLcs (C) 及其煅烧产物 Mg-Fe-LDO (D) 的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Mg-Al-HT (A) and its calcined product Mg-Al-LDO (B), Mg-Fe-HTLcs (C) and its calcined product Mg-Fe-LDO (D)

基于 (1) 式和 (2) 式可以认为, LDO 对亚砷酸根的吸附主要是化学吸附. 据图 4 可以看出, Mg-Fe-LDO 对 As(III) 的去除率明显要高于 Mg-Al-LDO, 尤其是在吸附反应初期, 这可能是因为它不仅具有吸附功能, 还有三价铁对阴离子砷的沉淀功能 (见反应 (3)).

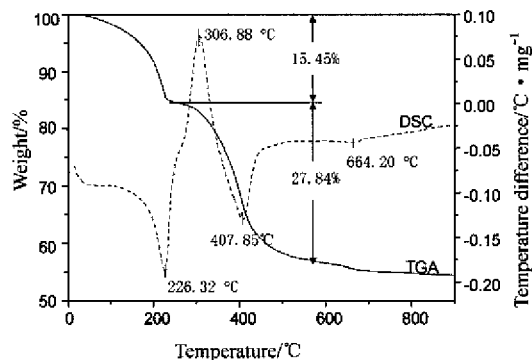


图 2 Mg-Al-LDH 的 DSC-TGA 曲线

Fig. 2 DSC-TGA curves of Mg-Al-LDH

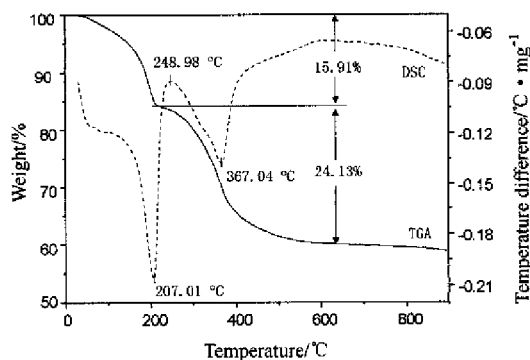


图 3 Mg-Fe-LDH 的 DSC-TGA 曲线

Fig. 3 DSC-TGA of Mg-Fe-LDH

表 1 Mg-Al-LDO 对 As(III) 吸附效果与时间的对应关系 (室温)

Table 1 As(III) absorption capability of Mg-Al-LDO *vs* time (at room temp.)

| Sample | Time/min | As/mg·L ⁻¹ in solution | Absorbed/% | Absorption capability/mg·g ⁻¹ |
|--------|----------|--------------------------------------|------------|---|
| AS-5 | 5 | 148.9 | 25.6 | 25.6 |
| AS-10 | 10 | 140.0 | 30.0 | 30.0 |
| AS-20 | 20 | 135.5 | 32.3 | 32.3 |
| AS-40 | 40 | 129.5 | 35.3 | 35.3 |
| AS-90 | 90 | 116.9 | 41.6 | 41.6 |
| AS-360 | 360 | 75.3 | 62.4 | 62.4 |
| AS-800 | 800 | 33.7 | 83.2 | 83.2 |

表 2 Mg-Fe-LDO 对 As(III) 吸附效果与时间的对应关系 (室温)

Table 2 As(III) absorption capability of Mg-Fe-LDO *vs* time (at room temp.)

| Sample | Time/min | As/mg·L ⁻¹ in solution | Absorbed/% | Absorption capability/mg·g ⁻¹ |
|--------|----------|--------------------------------------|------------|---|
| AS-5 | 5 | 109.2 | 45.4 | 45.4 |
| AS-10 | 10 | 108.0 | 46.0 | 46.0 |
| AS-20 | 20 | 93.6 | 53.2 | 53.2 |
| AS-40 | 40 | 81.3 | 59.35 | 59.35 |
| AS-90 | 90 | 44.6 | 77.7 | 77.7 |
| AS-360 | 360 | 35.1 | 82.45 | 82.45 |
| AS-800 | 800 | 25.1 | 87.45 | 87.45 |

3.3 吸附过程 pH 的变化

Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 对 As(III) 的吸附过程中 pH 值变化如图 5 所示. 从总体上看, 伴随 LDO 对 As(III) 的吸附, Mg-Al-LDO 对 As(III) 的吸附过程中 pH 值上升(图 5A), 是因为它发生了 (1) 式反应, 形成了 OH^- . Mg-Fe-LDO 对 As(III) 的吸附过程中 pH 值先上升后下降(图 5B), 可能是因为它先发生了 (2) 式反应, 产生了 OH^- , 然后又发生了 (3) 式反应, 产生 H^+ , 使得 pH 值下降.

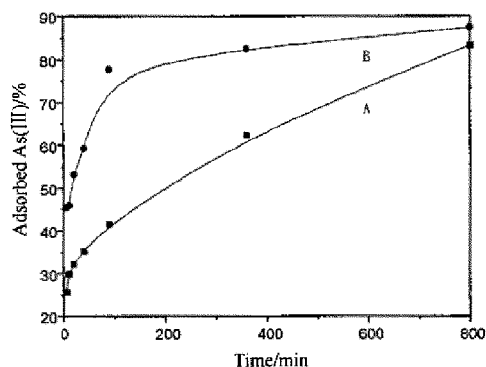
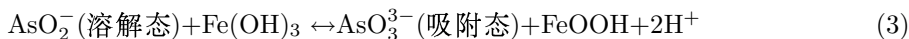


图 4 Mg-Al-LDO(A) 和 Mg-Fe-LDO(B) 对 As(III) 的吸附率随时间的变化曲线

Fig. 4 Adsorption capability of Mg-Al-LDO(A) and Mg-Fe-LDO(B) with time

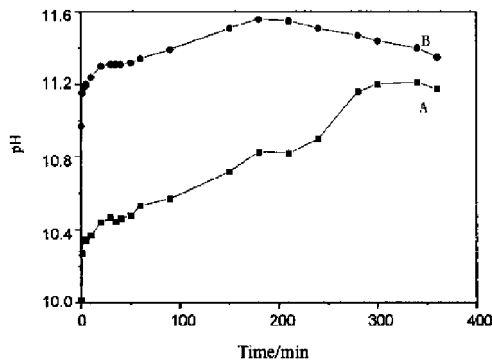


图 5 Mg-Al-LDO(A) 和 Mg-Fe-LDO(B) 吸附过程中溶液 pH 的变化

Fig. 5 Changes of pH values in the absorption process of Mg-Al-LDO(A) and Mg-Fe-LDO(B)

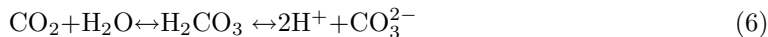
3.4 温度对吸附率的影响

基于 LDO 对 As(III) 的吸附是化学吸附的认识, 其理论吸附容量可以从有关反应式计算得到. 在反应 (1)、(2) 中, LDO($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_9$) 的分子量为 342, $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{O}_9$ 的分子量为 400 与 AsO_2^- 的摩尔比为 1:1, 若以金属量代表 As(III) 的质量 (As 的原子量为 75), 则理论饱和吸附容量分别为:

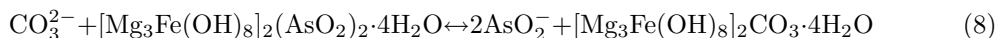
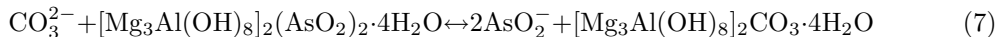
$$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_9: (75/342) \times 1000 = 219.3 \text{ mg/g} \quad (4)$$

$$\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{O}_9: (75/400) \times 1000 = 187.5 \text{ mg/g} \quad (5)$$

表 1、2 列出的 LDO 的吸附容量分别仅为 83.2 和 87.45 mg/g, 远小于理论值. 这种现象可以归因于溶解 CO_2 的干扰^[11], 即空气中的 CO_2 与水发生如下反应:



产生的 CO_3^{2-} 与溶液中的水滑石又发生如下反应:



(6~8) 式代表的反应表明, 溶解 CO_2 的竞争吸附影响了 LDO 对亚砷酸根离子的吸附率.

针对这一点, 我们通过加热降低体系中溶解 CO_2 的浓度. 根据热力学原理, 溶于水中的气体量与气体在水面上的分压以及水的温度有关, 水温越高, 水面上的气体分压越低,

气体的溶解度越小. 当水处于沸腾状态时, 水中绝大多数溶解气体浓度接近于零. 在 (7)、(8) 式代表的反应中, 降低 CO_3^{2-} (即溶解 CO_2) 的浓度, 同样可以使反应平衡向左移动. 表 4 的数据是在加热条件下获得的, 即先将溶液煮沸, 再加入 LDO. 数据显示加热到 90°C 后, Mg-Al-LDO 的吸附容量从室温下的 83.2 上升到了 114.9mg/g(见表 3), 相当于理论吸附容量的 52.4%. 加热后 LDO 吸附容量的大幅增加, 进一步说明竞争性阴离子来自溶解性气体. 在实际应用上, 如能利用工业废水本身的余热, 或采用工业余热加热废水, 无疑会大大提高 LDO 对 As(III) 的吸附效果. 溶液加热后 Mg-Fe-LDO 的吸附容量从室温下的 87.5 上升到了 199mg/g(见表 3), 超过了由式 (2) 计算的理论值, 说明 Mg-Fe-LDO 对亚砷酸根的吸附不仅有 (2) 式代表的反应, 同时还发生了 (3) 式代表的反应, 即 Fe(III) 对砷阴离子的沉淀作用. 加热后 Mg-Fe-LDO 对砷阴离子吸附容量的上升幅度大大高于 Mg-Al-LDO, 据此可以认为, 加热不仅抑制了碳酸根对 LDO 层间位置的竞争, 同时增强了基本结构层中 Fe(III) 对砷阴离子的沉淀作用.

表 3 两种 LDO 在热水中对 As(III) 的吸附效果 (90°C)

Table 3 Absorption capability of two types LDO in hot water(90°C)

| Type of LDO | As/mg·L ⁻¹ in solution | Absorbed/% | Capability in $90^\circ\text{C}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Capability in room temp./mg·g ⁻¹ | Theoretic capability /mg·g ⁻¹ |
|-------------|--------------------------------------|------------|---|--|---|
| Mg-Al-LDO | 85.1 | 57.45 | 114.9 | 83.2 | 219.3 |
| Mg-Fe-LDO | 1.0 | 99.5 | 199 | 87.5 | 187.5 |

4 结论

1. Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 都能有效吸附 As(III), 室温条件下 Mg-Fe-LDO 的吸附性能优于 Mg-Al-LDO.

2. Mg-Al-LDO 和 Mg-Fe-LDO 对 As(III) 的吸附机制有所不同, 前者从溶液中获取阴离子以恢复重建 HT 的结晶结构, 后者除此之外还发生了 Fe(III) 对砷阴离子的沉淀反应, 这两种反应所引起的 pH 值变化趋势各不相同.

3. 将反应介质加热能有效抑制溶解 CO_2 的干扰, 大幅提高 LDO 对 As(III) 的吸附容量, 加热还同时增强了基本结构层中 Fe(III) 对砷阴离子的沉淀作用, 因此 Mg-Fe-LDO 在加热后吸附容量的上升幅度大大高于 Mg-Al-LDO.

4. 对类似于 As(III) 的阴离子污染物而言, LDO 是性能优良的吸附材料, 它在环境保护与环境修复领域具有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] 庄金陵. 矿产与地质, 2003, **17** (2): 177-178.
- [2] 张晓红, 陈敏. 环境导报, 1999, **1**: 39.
- [3] Yokota H, Tanabe K, Sezaki M, et al. *Engineering Geology*, 2001, **60**: 323-331.
- [4] 邱立萍, 莫晓丹. 工业水处理, 2002, **22** (9): 29-31.
- [5] 汉景泰, W.S. Fyfe. 科学通报, 2000, **45** (10): 1100-1104.
- [6] Nikolaidis N P, Dobbs G M, Lackovic J A. *Water Research*, 2003, **37**: 1417-1425.

- [7] Meng X G, Korfiatis G P, Christodoulatos C, *et al.* *Water Research*, 2001, **35**: 2805–2810.
- [8] Borho M, Wilder P. *Water Science Technology*. 1996, **34** (9): 25–31.
- [9] Kim J, Benjamin M M, Kwan P, *et al.* *American Water Works Association Journal*. 2003, **95** (3): 77–85.
- [10] 郑丽波, 叶 瑛, 季珊珊, 等. 地球化学, 2004, **33** (2): 208–214.
- [11] 叶 瑛, 杨帅杰, 郑丽波, 等 (YE Ying, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1379–1385.
- [12] 王 岚, 陈慧琴, 詹正坤. 合成化学, 2002, **6**: 531–533.
- [13] 王 岚, 陈慧琴, 陈欣妍, 等. 合成化学, 2003, **6**: 524–526.

Absorption Capacity of Mg-Al and Mg-Fe LDO on Arsenous Anion

YE Ying¹, JI Shan-Shan¹, WU Dai-Dai¹, ZHENG Li-Bo², ZHANG Wei-Rui¹

(1. Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Environment Protection Science Research & Design Institute of Ningbo, Ningbo 315010, China)

Abstract: Mg-Al-HT (Hydrotalcite) and Mg-Fe-HTLcs (Hydrotalcite-like compounds) were used as precursor. Calcined at 550°C and 380°C for 2h, they were transformed into Mg-Al-LDO (Layered Double Oxide) and Mg-Fe-LDO respectively. Both of them have strong tendency of obtaining anion and water from ambient to recover their primary crystal structure of HT and HTLcs. At room temperature, arsenous absorption capacity is 83.2mg/g for Mg-Al-LDO, and 87.45mg/g for Mg-Fe-LDO. It is found that pH values increase while arsenous anion is absorbed by Mg-Al-LDO, which is predicted by the equation that describes the chemical reaction between Mg-Al-LDO and arsenous solution. During the reaction of Mg-Fe-LDO with the same solution, pH ascends first and then descends. It is believed that there is another reaction besides arsenous absorbed by Mg-Fe-LDO, i.e., arsenous anion will be deposited by Fe(III) in the LDO. Theoretic absorption capability of the LDOs on arsenous anion calculated from the chemical equation is 219.3mg/g for Mg-Al-LDO and 187.5mg/g for Mg-Fe-LDO, much higher than their real performance at room temperature. In believing that it is due to the competition from dissolved CO₂ with arsenous anion, the system is heated to 90°C to expel CO₂ from the solution. Absorption capability on arsenous anion at 90°C is 114.9mg/g for Mg-Al-LDO, and 199mg/g for Mg-Fe-LDO. Heating has double effects for the later in the system: the competition from dissolved CO₂ is eliminated, and the deposition of arsenous by Fe(III) in LDO is enhanced.

Key words Mg-Al-LDO; Mg-Fe-LDO; arsenous anion; adsorption capability