

文章编号: 1000-6524(2003)04-0352-03

几种不同类型的 FeOOH 吸附水溶液中铬离子研究

孙振亚^{1,2}, 祝春水², 陈和生¹, 龚文琪²

(1. 武汉理工大学 材料研究与测试中心, 湖北 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 采用两种显微结构不同的螺旋状和管状构造的天然铁细菌矿化针铁矿和化学合成的 α -FeOOH 及两种有机高分子模板矿化结晶的 β -FeOOH 作为吸附材料, 分别在 pH=5 和 6 时对含 Cr^{3+} 和 Cr(VI) 废水进行了吸附实验研究, 结果表明, 天然生物矿化针铁矿对金属阳离子和阴离子均有明显的吸附作用, 其显微结构、大小和形态影响其吸附能力; 纯化学合成的针铁矿对铬离子的吸附能力较低; 通过有机模板合成的纳米微晶 β -FeOOH 对 Cr^{3+} 和 Cr(VI) 均有极高的去除率, 这与其表面存在与有机分子络合作用, 增大了其表面对金属离子和铬酸根的化学亲和力有关。

关键词: FeOOH; 生物矿化; 化学合成; 铬离子; 吸附

中图分类号: TQ13; X52; P578.4⁺ 97

文献标识码: A

A comparative study of the adsorption of chromium on five different types of FeOOH

SUN Zhen_ya^{1,2}, ZHU Chun_shui², CHEN He_sheng¹ and GONG Wen_qi²

(1. Materials Research and Testing Center, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Five different types of FeOOH were utilized as adsorption materials in this study. Two sorts of natural goethite biomineralized by iron bacteria with different microstructures have twisted stalks and hollow sheath respectively. One type of goethite was synthesized with the common chemical method. Other two kinds of β -FeOOH were the inducing crystallization products with organic templates made of chitosan and polyethylene glycol. The experiments were conducted under the conditions of pH 5 and 6 for the adsorption of Cr^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in water respectively. The results show that the two sorts of natural goethite adsorb obviously both cations and anions, and that their microstructures, particle sizes and morphologies can affect their adsorption. Nanocrystalline β -FeOOH also has good removal efficiency for Cr^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in comparison with other samples. This is mainly attributed to the formation of surface metal-organic complexes which increase its chemical affinity with metal ions and chromate.

Key words: FeOOH; biomineralisation; chemosynthesis; chromium; adsorption

表生环境中铁的(氧)氢氧化物和氧化物, 如针铁矿和赤铁矿是土壤、沉积物和水体中广泛存在的稳定矿物, 是生物-土壤-矿物-水体间交互作用的重要媒介, 且通常为纳米级大小, 因而成为地球科学包括土壤学、微生物学、环境科学乃至仿生纳米材料学研究的重要对象。FeOOH 的天然矿物可以多种晶体结构形式存在, 主要有针铁矿(α -FeOOH 相)、四方

纤铁矿(β -FeOOH 相)和纤铁矿(γ -FeOOH), 其中以针铁矿最为常见。FeOOH 具有稳定的化学性质和较大的比表面积, 是一种有效的吸附剂。利用化学合成的针铁矿或氢氧化铁凝胶对铬离子进行吸附研究国外已有不少报道, 研究大部分都集中在毒性较大的铬酸根吸附方面(Samad *et al.*, 1997; Ding *et al.*, 2000; Weerasooriya *et al.*, 2000)。在自然环境中,

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072015)

作者简介: 孙振亚(1964-), 男, 教授, 主要从事无机材料、矿物学与微束分析研究与教学, E-mail: sunzy@public.wh.hb.cn, 电话: 027-87651843-8116。

多种铁细菌微生物可形成大量 FeOOH 胶体, 据 Søgaard 等 (2001) 模拟研究表明 *Gallionella ferruginea* 氧化沉淀 FeOOH 的速率较之其物理化学氧化沉淀快 1 000 倍。因此, 微生物及其铁矿物对环境中的重金属离子和有机污染物的作用日益受到人们的重视。本文采用两种天然铁细菌矿化针铁矿、化学沉淀和有机高分子模板合成的 α 和 β -FeOOH, 分别对水溶液中重金属离子 Cr^{3+} 和 Cr(VI) 的吸附作用进行了比较, 以了解不同成因的(氧)氢氧化铁特别是生物成因的 α -FeOOH 对环境中的铬离子的吸附特性。

1 实验方法

主要仪器有 VAIAN_SPECTRAA_30A 原子吸收光谱仪、D/MAX_YB X 射线衍射仪、JH_600STEM/EDX 分析电子显微镜、HZQ_C 空气浴振荡器、pH/ISE 测试仪、BP210S 分析电子天平、KWY_500_1 型电热干燥箱。 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为优级纯, NaOH 、 HNO_3 为分析纯。

2 种天然针铁矿分别为由嘉氏菌(*Gallionella*) 矿化形成的具有螺旋状构造的针铁矿(编号 A)和由纤发菌(*Lepthothrix*) 为主形成的显微管状构造的针铁矿(编号 B)(孙振亚等, 2001; 车遥等, 2002)。它们均含有少量杂质组分(主要为 Al_2O_3 和 SiO_2), 其测量的等电点较之化学合成的凝胶针铁矿要低得多, $\text{pH}_{\text{iep}} = 5.84 \sim 6.33$ 。

3 种合成的纳米级 FeOOH 样品标记为 C、D 和 E。C 样品采用 3 价铁盐在弱碱性溶液中($\text{pH} = 8 \sim 10$) 常温下水解沉淀法合成。氢氧化铁凝胶陈化一定时间后, 用去离子水和无水乙醇多次洗涤、低温烘干研磨后用于吸附实验。通常控制陈化时间可以控制针铁矿晶体的大小。样品经 XRD 和 TEM 观察及选区电子衍射分析证实为 α -FeOOH, 无其他相存在。化学合成凝胶针铁矿的 XRD 谱与天然针铁矿的 XRD 基本一致(图 1), 晶体形态呈针状, 长轴约 150 nm, 但结晶程度较后者高。等电点为 7.5~7.9, 这与文献报道的化学合成针铁矿的 pH_{iep} 基本一致(蒋薇华等, 1996; 王江涛等, 2000)。D 和 E 样品是模拟生物大分子诱导矿化作用合成的(氧)氢氧化铁, 采用有机分子聚乙二醇和多糖作为矿化结晶模板剂(它们在 FeCl_3 膜中质量分数分别为 1.2% 和 0.6%), 在与 C 相似的反应条件下进行两周的矿化反应。对合成的棕色沉淀物洗涤和干燥后, 分别进行了 XRD、TEM 和 IR 表征, 结果表明, 有机分子明显影响了 FeOOH 的结晶形态和晶体结构, 二者均为 β -FeOOH(图 1), 呈短棒状, 大小约 $50 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 。红外光谱分析显示 β -FeOOH 表面已分别与聚乙二醇和多糖分子产生了络合配位作用(另文报道)。

根据已经进行的前期研究, 确定实验条件为: ① 吸附 Cr^{3+} 实验: 介质 $\text{pH} = 5$, 吸附材料(A、B、C、D、E)质量 $0.2500 \pm 0.0002 \text{ g}$, 反应液体积 60 mL, Cr^{3+} 初始浓度 15 mg/L, 室温(约 25 $^{\circ}\text{C}$), 于空气浴振荡器振荡 3.5 h, 中性滤纸过滤两

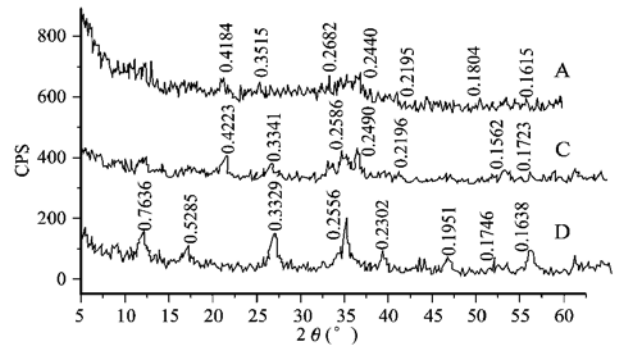


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of samples

次, 采用原子吸收光度法测定上清液含铬量。② 吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 实验: 介质 $\text{pH} = 6$, 吸附材料为 A、B、C, 反应液为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 其他条件同 ①。

2 实验结果与讨论

2.1 5 种样品吸附 Cr^{3+} 的实验

FeOOH 样品对溶液中 Cr^{3+} 的吸附结果见表 1。由表 1 可见, E 样品和 B 样品对 Cr^{3+} 的吸附能力最强, 吸附量分别达到 3.593 和 3.544 mg/g, B 样品去除率为 98% 左右, 而 E 样品去除率几乎为 100%。C 样品的吸附效果最差, 去除率为 64.77%; 其次为螺旋状针铁矿, 去除率为 75% 左右。由于 C 样品晶粒尺寸较大, 比表面积相对其他样品要小, 此外纯化学合成的针铁矿的等电点 pH 较高, 在初始反应 pH 为 5 左右时, 相对天然针铁矿 A、B 样品, 其表面 OH^- 活性位浓度可能降低, 这些因素使得 C 样品的吸附能力大大降低。对于生物矿化模板合成的 2 种 β -FeOOH, 因其表面存在与有机大分子络合作用, 吸附包裹了一定量的有机大分子, 从而引入了较高浓度的 OH^- 活性位。E 表面除了 OH^- 活性位外, 还存在 C—O 等活性基团, 其表面会产生有机分子-金属配位作用, 故它们对 Cr^{3+} 均具有很强的吸附作用。在天然针铁矿中也存在少量有机质, 如蛋白质、多糖、腐殖酸等, 它们对金属离子的吸附也会有一定的作用和影响。A、B 样品吸附 Cr^{3+} 存在较大差异, 主要是它们显微结构不同, B 呈空心管状构造, 具有更

表 1 5 种样品吸附 Cr^{3+} 实验结果
Table 1 The result of adsorption of Cr^{3+} on five different samples

	A	B	C	D	E
pH	4.43	4.88	4.59	5.06	5.66
浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.728	0.232	5.280	0.977	0.028
去除率/%	75.15	98.45	64.77	93.49	99.81
吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2.705	3.544	2.333	3.366	3.593

大的比表面积,使两者表面活性位浓度存在较大差异,影响了
对铬离子的吸附能力。

从反应前后溶液的 pH 值来看,吸附反应后 α -FeOOH 的
pH 值均有不同程度的降低,而 β -FeOOH 则有所升高,特别是
吸附能力最大的 E 样,pH 升高幅度最大,可能意味着 α 和 β
两种 FeOOH 吸附反应有所不同。如果前者主要以 Cr^{3+} 与针
铁矿表面 H^+ 交换反应为主,后者对 Cr^{3+} 则可能存在几种不
同的吸附反应,如有机分子-金属配体反应。

2.2 3 种样品吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 实验

另选样品 A、B 和 D 进行了 Cr(VI) 吸附试验,结果(表 2)
表明,仍以 β -FeOOH 吸附能力最大,去除率几乎为 100%,而
样品 A 对 Cr(VI) 吸附能力较之 Cr^{3+} 大得多。不过,样品 B
对 Cr(VI) 吸附能力却异常地降低,这可能与该 pH 值接近管
状针铁矿的等电点使其表面不带正电荷有关。

表 2 3 种样品吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 实验结果

Table 2 The results of adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on 3 samples

	A	B	D
pH	6.50	6.33	6.49
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.834	9.80	0.095
去除率/%	87.78	34.66	99.36
吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	3.160	1.248	3.577

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在水溶液中存在下列水解平衡反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} +$
 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ 。以 CrO_4^{2-} 为例,它们在
FeOOH 表面吸附反应可写为: $\text{>FeOH}_2^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons$
 $\text{>FeCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ (Deng *et al.*, 1996)。显然,在 pH = 6 时,
 β -FeOOH 表面因与 PEG 存在络合作用,增大了其表面对铬酸
根离子的化学亲和力。D 样品表面活性位(如 >FeOH_2^+)浓
度增大,在比表面积相近时,其吸附能力也增大。事实上也有
一些观点认为,FeOOH 表面对 Cr(VI) 存在还原作用。Samad
和 Watson(1997)利用 XPS 技术进行了铬酸根在人工合成针
铁矿上的吸附实验,发现有少量 Cr(VI) 通过氧化还原反应生
成了 Cr(III),使得 FeOOH 对铬酸根的吸附作用较之 Cr^{3+} 更
为复杂。关于其吸附机理尚待深入研究。

3 样品反应前后溶液 pH 均升高,这与此前 A 样品在不
同 pH 条件下进行的 Cr(VI) 的吸附实验后 pH 升高是一致的。
对螺旋状针铁矿进行的 Cr^{3+} 和 Cr(VI) 的吸附研究表明,生物
矿化针铁矿对 Cr^{3+} 和 Cr(VI) 吸附均符合 Langmuir 和
Frumlich 关系(祝春水等,2003)。根据其等温吸附 Langmuir
方程,在弱酸性水溶液中,螺旋状针铁矿对 Cr(VI) 比 Cr(III)
应具有更高的吸附容量,表 2 的实验结果也证实了这点。

3 结论

从以上对比实验结果看,在天然生物矿化针铁矿表面存
在几种不同类型的活性吸附位,它对金属阳离子(Cr^{3+})和阴

离子($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-})均能产生明显的吸附作用,其显微结
构、颗粒大小和形态会影响吸附能力。纯化学合成的针铁矿
对铬离子的吸附能力较低。而通过有机模板合成的纳米微晶
 β -FeOOH 对 Cr^{3+} 和 Cr(VI) 均有极高的去除率,这与其表面存
在与有机分子络合作用、增大了其表面对金属离子和铬酸根
的化学亲和力有关。

Reference

- Che Yao, Wang Lizhong, Sun Zhenya, *et al.* 2002. Contrast of causes
of formation of micro-goethite in sediment from the reservoirs, take
Fushui and Nanhe reservoirs for example[J]. *Geoscience*, 16(3):
305~ 311(in Chinese).
- Deng Y W, Stjernström M and Banwart S. 1996. Accumulation and remobilization
of aqueous chromium (VI) at iron oxide surfaces: Application of a thin film
continuous flow-through reactor[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, (21):
141~ 151.
- Ding M and DE Jong B H W S. 2000. XPS studies on the electronic
structure of bonding between solid and solutes: adsorption of arsenate,
chromate, phosphate, Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions on amorphous black
ferric oxyhydroxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7):
1209~ 1219.
- Jiang Fuhua, Zhang Ping, Gui Jianghong, *et al.* 1996. Study of adsorption
of rare earth ions with iron oxide gel[J]. *Journal of Wuhan Yeyin University
of Science and Technology*, 19(1): 45~ 50(in Chinese).
- Samad H A and Watson P R. 1997. An XPS study of the adsorption of chromate
on goethite[J]. *Applied Surface Science*, (108): 371~ 377.
- Sun Zhenya, Che Yao, Peng Changqi, *et al.* 2001. Mineralization of
iron hydroxide in sediments of seeping water from Fushui reservoir
[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 405~ 408(in Chinese with
English abstract).
- Søgaard E G, Aruna R, Peskir J A, *et al.* 2001. Conditions for biological
precipitation of iron by *Gallionella ferruginea* in a slightly polluted
ground water[J]. *Applied Geochemistry*, (16): 1129~ 1137.
- Wang Jiangtao, Zhao Weihong and Zhang Zhengbin. 2000. Adsorption
of natural dissolved organic matter onto goethite in seawater[J]. *Oceanologia
et Limnologia Sinica*, 31(3): 309~ 313(in Chinese).
- Weerasooriya R and Tobschall H J. 2000. Mechanistic modeling of chromate
adsorption onto goethite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical
and Engineering Aspects.*, 162: 167~ 175.
- Zhu Chunshui, Sun Zhenya and Gong Wenqi. 2003. Study on the treatment
of chromium-containing wastewater with biomineralized goethite[J]. *Research
of Environmental Sciences*, 16(6): 15~ 18(in Chinese).

附中文参考文献

- 车遥, 王利忠, 孙振亚, 等. 2002. 水库析出物中显微针铁矿的成因分析——以湖北省富水水库及南河为例[J]. *现代地质*, 16(3): 305~ 311.
- 蒋馥华, 张萍, 桂江虹, 等. 1996. 氧化铁凝胶对稀土离子的吸附研究[J]. *武汉冶金科技大学学报*, 19(1): 45~ 50.
- 孙振亚, 车遥, 彭长琪, 等. 2001. 水库渗漏水中氢氧化铁的矿化特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 405~ 408.
- 王江涛, 赵卫红, 张正斌. 2000. 海水中天然溶解有机物在针铁矿上的吸附[J]. *海洋与沼泽*, 31(3): 309~ 313.
- 祝春水, 孙振亚, 龚文琪. 2003. 生物矿化针铁矿吸附水溶液中铬的试验研究[J]. *环境科学研究*, 16(6): 15~ 18.