

磁性沸石的制备与表征及其对 Pb^{2+} 的吸附性能

袁明亮, 闫冠杰, 谭美易, 陶加华

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 通过氨基甲酸乙酯的粘结作用使天然沸石与 Fe_3O_4 结合, 制备了具有吸附和磁性能的沸石复合体. 利用 XRD, SEM, 氮吸附等温线和振动样品磁强计等对所制磁性沸石进行了表征. 结果表明, 与钠型沸石相比, 磁性沸石的结构没有发生明显改变, 比表面积由 $25.13 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $38.01 \text{ m}^2/\text{g}$. 磁性沸石和钠型沸石对模拟废水中 Pb^{2+} 的平衡吸附量分别为 54.53 和 66.99 mg/g , 两者对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 型液相吸附, 其单层饱和吸附量分别为 50.89 和 65.92 mg/g .

关键词: 磁性沸石; 氨基甲酸乙酯; 吸附; 磁性分离

中图分类号: TQ424.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)04-0707-05

1 前言

天然沸石是架状结构的含水铝硅酸盐矿物, 由于其具有独特的吸附、筛分、阳离子交换和催化等性能, 被广泛应用于环境保护、石油催化和土壤改良等领域^[1-3]. 斜发沸石是一种工业价值较高的沸石族矿物, 在我国的储量非常丰富. 由于斜发沸石具有突出的离子交换性、大的比表面积和均匀的孔道, 使其在废水处理领域具有广阔的应用前景^[4,5]. 国内外研究人员^[6,7]已报道了利用斜发沸石去除工业废水中的 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 等重金属离子.

磁性载体技术(Magnetic Carrier Technology, MCT)已广泛应用于生物细胞的分离和固定、废水处理和矿物加工等领域^[8], 其实质是将分散的磁性物质引入弱磁性或非磁性颗粒中以增强基体材料的磁化率, 然后通过磁性分离方法使饱和磁性复合体与作用体系简单分离^[9,10]. 在磁性复合体处理含重金属离子的模拟废水的过程中, MCT 技术的作用过程如图 1 所示.

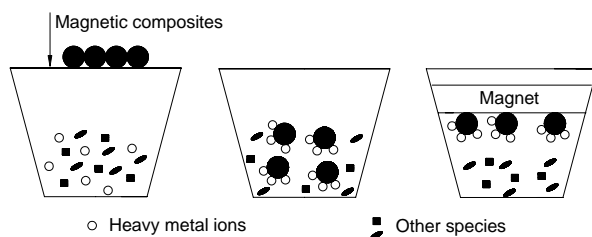


图1 磁性载体技术作用示意图

Fig.1 Conceptual illustration of magnetic carrier technology

近年来, 研究人员^[11,12]将具有强吸附性的粘土矿物或活性炭与磁性氧化铁颗粒结合, 已制备了不同种类的磁性吸附剂. Oliveira 等^[13]合成了用于吸附水中污染物

的粘土/氧化铁磁性复合体, Doula 等^[14]制备了具有高吸附性能的磁性沸石, 其对重金属离子的去除率大于 90%. 现有的研究大多以合成沸石或粘土矿物为基体, 通过复杂的化学反应使基体与磁性物质结合. 在磁性吸附剂的制备过程中, 磁性相来源于 $Fe_2(SO_4)_3$ 或 $FeCl_3$ 溶液中的铁离子, 也有少量来源于金属铁以增强其磁性分离能力. 鉴于此, 前期工作^[15]已探索了共沉淀法制备磁性天然沸石的工艺条件, 并用于吸附重金属离子. 在磁性沸石制备过程中, 原料昂贵, 操作过程不易放大, 所制 Fe_3O_4 易于氧化而降低磁性能, 这些都影响了磁性沸石的可循环高效应用. 以磁性载体技术为基础, 使用不易氧化的市售 Fe_3O_4 为磁源, 采用物理粘结法制备磁性沸石, 在使天然沸石可循环利用的同时可节约制备成本、便于实际操作并能保持其较强磁性. 本工作探索了以氨基甲酸乙酯为粘结剂、使钠型沸石与 Fe_3O_4 颗粒相粘结而制备磁性沸石的工艺条件, 并研究了磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附性能, 结合最常见的液相吸附模型, 探讨磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附机理.

2 实验

2.1 实验原料

实验用化学试剂 $NaCl$, Fe_3O_4 , $Pb(NO_3)_2$, 氨基甲酸乙酯和无水乙醇均为分析纯, 水为去离子水. 天然沸石原料取自浙江缙云斜发沸石, 其主要化学组成见表 1. 实验所用天然沸石是过 200 目(0.074 mm)筛的粉体, 经去离子水洗涤数次后烘干备用.

2.2 实验方法

配制浓度为 1.0 mol/L 的 $NaCl$ 溶液, 再称量 10 g 天然沸石, 将沸石和 $NaCl$ 溶液按 1:10 的质量比加入烧杯中, 置于 30°C 的恒温水浴锅中, 机械搅拌 2.5 h . 然后

表1 浙江缙云斜发沸石化学组成

Table 1 Chemical composition of clinoptilolite from Jinyun in Zhejiang Province

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	H ₂ O	Others
Content (% , ω)	67.74	11.09	0.81	1.15	2.98	2.72	0.18	12.66	0.67

用去离子水洗涤, 过滤、烘干、研磨即得钠型沸石。

磁性沸石的制备: 用 1.5 g 氨基甲酸乙酯和 5 mL 75% 的乙醇配成稀释粘结剂, 使 2.5 g 钠型沸石与 1 g Fe₃O₄ 在研钵内充分结合, 然后将其倒入烧杯中, 再于 60 °C 真空干燥 6 h. 烘干后, 用永磁体证实复合体具有磁性. 将该复合体研磨成粒径小于 0.074 mm 的颗粒. 用去离子水洗涤 2 遍, 过滤, 再于 80 °C 干燥箱内干燥 3.0 h 后研磨, 即得磁性沸石样品。

磁性沸石对 Pb²⁺ 的吸附: 将 0.15 g 磁性沸石和钠型沸石分别置于 Pb²⁺ 浓度分别为 15, 30, 60, 100, 200, 300 mg/L 的 100 mL Pb(NO₃)₂ 溶液中, 通过一组吸附平衡实验, 以获得样品的对 Pb²⁺ 的吸附性能. 吸附平衡后, 将磁性沸石从溶液中分离出来, 剩余溶液中 Pb²⁺ 的浓度用原子吸收分光光度计进行分析, 以确定磁性沸石和钠型沸石对 Pb²⁺ 的吸附量。

2.3 磁性沸石的表征

用德国 Bruker 公司生产的 D8-ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行 X 射线衍射分析; 样品的氮吸附分析采用美国 Quantachrome 公司生产的 AUTOSORB-1 型比表面积测试仪, 样品在 320 °C 下真空脱气 10 h, 再于 -196 °C 下采用氮吸附法测试其比表面积, 并通过 BJH 模式计算样品的孔径分布; 用日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察颗粒形貌; 采用南京大学仪器厂生产的 HH-15 型振动样品磁强计对样品的磁性能进行测试。

3 结果与讨论

3.1 磁性沸石的表征

3.1.1 XRD 分析

图 2 是钠型沸石、磁性沸石(Magnetically Modified Zeolite, MMZ)和 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱. 钠型沸石的结构非常复杂, 其物相主要包括沸石族矿物(约为 50%, ω)、石英和长石. 钠型沸石的衍射峰分为 2 组, 衍射角 2θ 分别为 9.81°, 22.40°, 29.94° 和 11.12°, 17.34°, 23.56°, 25.72°, 36.47°. 第 1 组衍射峰对应斜发沸石, Arcoya 等^[16] 已证实斜发沸石的衍射角 2θ 为 9.85°, 22.4°, 30.0°; 第 2 组衍射峰属于样品中存在的丝光沸石、辉沸石和其他沸石族矿物. 比较分析磁性沸石与钠型沸石的衍射图谱可知, 磁性沸石衍射峰的位置没有发生明显改变, 而 Fe₃O₄ 的存在使磁性沸石在 2θ=30.15°, 35.58°, 57.19° 和 62.83° 处

出现明显的衍射峰. 同时, 非晶态的氨基甲酸乙酯粘结剂并没有出现在磁性沸石的衍射谱中. 由于磁性沸石的结构没有发生明显改变, 因此钠型沸石表面粘结的 Fe₃O₄ 将不会明显抑制沸石基体的吸附性能。

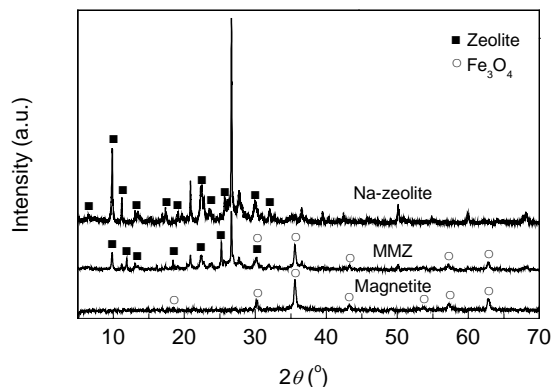


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of sample

3.1.2 SEM 分析

采用扫描电镜观察磁性沸石、市售 Fe₃O₄ 和钠型沸石的形貌特征. 图 3(a)和 3(b)为不同放大倍数下的磁性沸石 SEM 图, 由图可知, Fe₃O₄ 颗粒包覆于沸石基体表面, 比周围的基体物质稍亮, EDAX 能谱分析证实较亮区域的铁含量明显高于其他区域, 即亮区域的物质为 Fe₃O₄. 在所制磁性沸石中, 钠型沸石与 Fe₃O₄ 并非简单的机械混合, 而是 Fe₃O₄ 在氨基甲酸乙酯的作用下被粘附于沸石基体表面, 但也存在少量游离的 Fe₃O₄ 颗粒. 因此, 为提高磁性沸石的可循环性和吸附性能, 在其制备过程中探讨 Fe₃O₄ 的均匀分散是非常必要的. 图 3(c)和 3(d)为低放大倍数下市售 Fe₃O₄ 和钠型沸石的 SEM 图。

3.1.3 孔结构分析

图 4 是磁性沸石和钠型沸石的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 基于对吸附等温线的习惯分类方法, 磁性沸石和钠型沸石的吸附等温线属于混合的 II 型和 IV 型等温线^[17,18]. 由于孔道的毛细凝结现象所引起的滞后环是介孔材料的等温线中所特有的, 根据图中滞后环的形状可知, 磁性沸石中含有水平狭缝和楔形孔道^[19]. 然而, 磁性沸石和钠型沸石的吸附等温线在低相对压力下没有完全闭合, 这是由于沸石内部的孔道大小分布范围较大所致. 由吸附等温线可计算出磁性沸石和钠型沸石

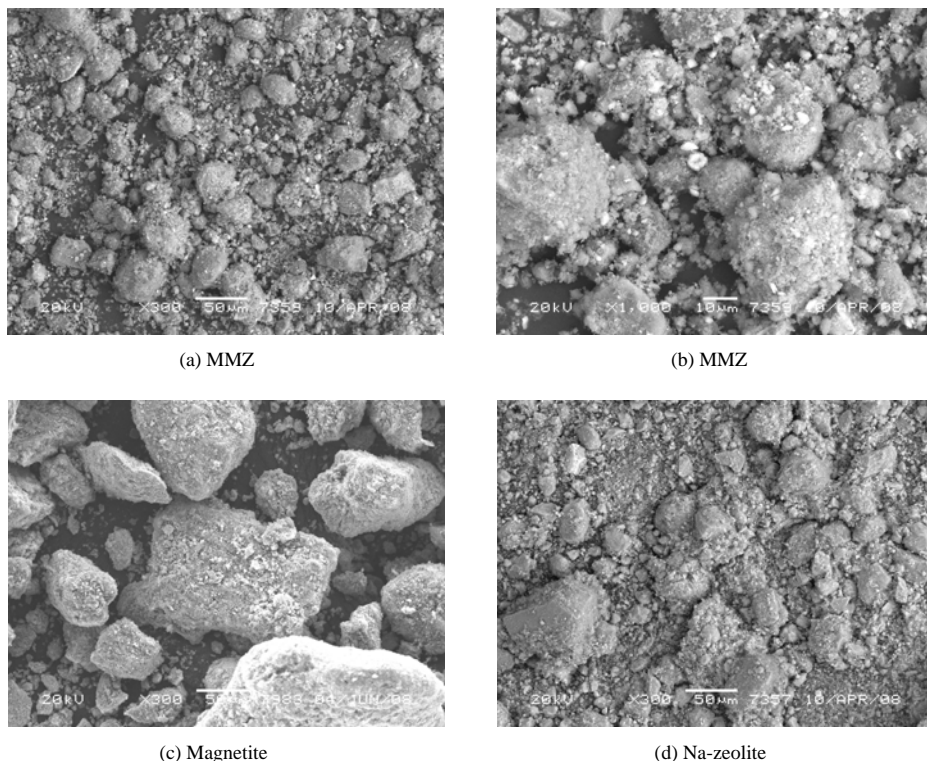


图 3 磁性天然沸石、四氧化三铁和钠型沸石的 SEM 图
Fig.3 SEM micrographs of MMZ, detailed MMZ, magnetite, and Na-zeolite

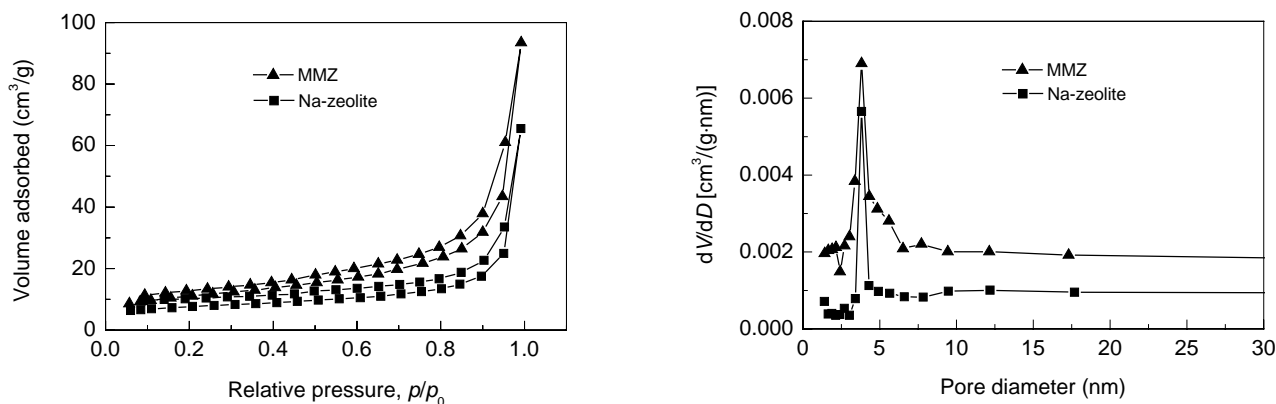


图 4 磁性沸石与钠型沸石的低温吸附-脱附曲线与孔径分布
Fig.4 Adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves on MMZ and Na-zeolite

的比表面积(总孔体积)分别为 $38.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.1448 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和 $25.13 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.1016 \text{ cm}^3/\text{g}$)。值得一提的是, 磁性沸石的比表面积和总孔体积有所增大, 是由于制备过程中钠型沸石的细化和比表面积较大的 Fe_3O_4 存在于磁性沸石表面等原因引起的。因此, 钠型沸石表面粘结的 Fe_3O_4 并没有堵塞沸石原有的孔道和空穴。通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模式计算的孔径分布曲线见图 4。结果显示, 磁性沸石内部存在部分微孔和大孔, 但以介孔为主。与钠型沸石相比, 磁性沸石的孔径分布曲线没有明显的变化, 但在整个孔径范围内磁性沸石的孔体积

对孔径的微分(即相同孔径下对应的孔体积)比钠型沸石的都大, 这与磁性沸石的比表面积增大相符。

3.1.4 磁性能分析

随着离散磁性相 Fe_3O_4 置入非磁性的钠型沸石颗粒表面, 磁性沸石的磁化率不断增加。图 5 是磁性沸石和市售 Fe_3O_4 的室温磁化曲线, 从图可知, 磁性沸石的饱和磁化率约为市售 Fe_3O_4 的 1/3。由磁化曲线计算可得, 磁性沸石和市售 Fe_3O_4 的饱和磁化率(矫顽力)分别为 11.7 emu/g (125 Oe)和 39.8 emu/g (135 Oe)。尽管磁性沸石的磁性能比市售 Fe_3O_4 弱, 但由于市售 Fe_3O_4 不易

被氧化,在实际应用中磁性能不会明显减弱而影响其循环应用.在处理复杂的含有重金属离子的工业废水时,制备的磁性沸石可作为磁性吸附剂用磁选法较容易地将饱和磁性沸石与作用体系分离.

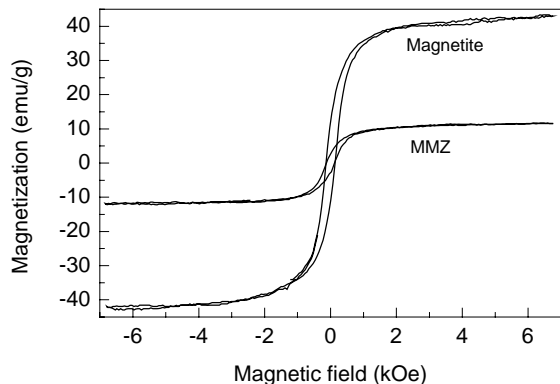


图5 四氧化三铁与磁性沸石的室温磁化曲线
Fig.5 Room-temperature magnetization curves of magnetite and magnetite

3.2 磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附性能

3.2.1 磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附等温线

在不同的 Pb^{2+} 初始浓度下,磁性沸石和钠型沸石对 Pb^{2+} 的平衡吸附量如图6所示,其中磁性沸石和钠型沸石的用量为 1.5 g/L,吸附温度为 20 °C,溶液 pH 值为 5. 在实验的 Pb^{2+} 浓度范围内,磁性沸石和钠型沸石对 Pb^{2+} 的吸附量随 Pb^{2+} 初始浓度增加而不断增加,对 Pb^{2+} 的最大平衡吸附量分别为 54.53 和 66.99 mg/g. 在相同条件下,天然沸石对 Pb^{2+} 的最大平衡吸附量为 42.81 mg/g. 尽管磁性沸石对 Pb^{2+} 的平衡吸附量小于钠型沸石,但其吸附性能仍远大于沸石基体. 结果显示,钠型沸石表面粘结的 Fe_3O_4 颗粒影响钠型沸石的吸附性能,但与磁性沸石能循环高效使用相比,该影响可忽略.

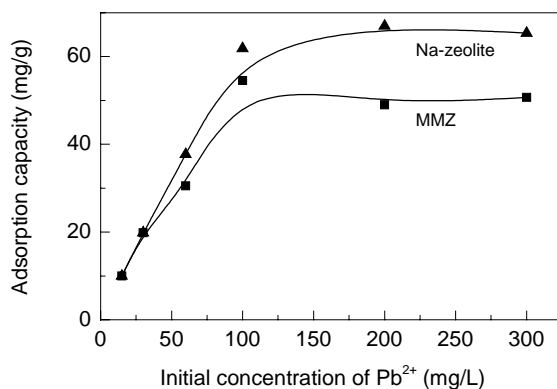


图6 钠型沸石与磁性沸石对 Pb^{2+} 的平衡吸附量
Fig.6 Equilibrium adsorption capacities of Pb^{2+} on Na-zeolite and MMZ

3.2.2 磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附机理探讨

为探讨磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附机理,将上述吸附数据进行处理并采用 Langmuir 模型进行直线式拟合,Langmuir 吸附等温线的线性方程式^[20]为

$$C_e/q_e = (a_m b)^{-1} + C_e/a_m,$$

式中, C_e 为吸附后溶液中 Pb^{2+} 的平衡浓度(mg/L), q_e 为单位质量磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附量(mg/g),而 a_m 和 b 均为 Langmuir 常数,分别表示单位质量的磁性沸石对 Pb^{2+} 的单层饱和吸附量(mg/g)和与吸附活化能有关的 Langmuir 型吸附的平衡常数(g/L). 图7显示了磁性沸石和钠型沸石对 Pb^{2+} 吸附的线性 Langmuir 吸附等温线. 由图可知,实验数据线性拟合后与 Langmuir 方程式基本重合,磁性沸石对 Pb^{2+} 的线性 Langmuir 等温线为 $y=0.01965x+0.04853$, 相关系数 $R=0.99904$, 证实该吸附过程属单层吸附过程^[21]. 磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附作用基于其独特的内部孔道结构和阳离子交换特性,一方面,沸石基体具有多孔的特点,孔隙体积可达 50% 以上,孔径为 0.4 nm, 明显大于 Pb^{2+} 的有效半径或水化半径;另一方面,沸石内部存在大量可交换的金属阳离子,能与溶液中的其他金属阳离子进行离子交换,其交换顺序取决于水合离子半径的大小和离子电荷^[22,23].

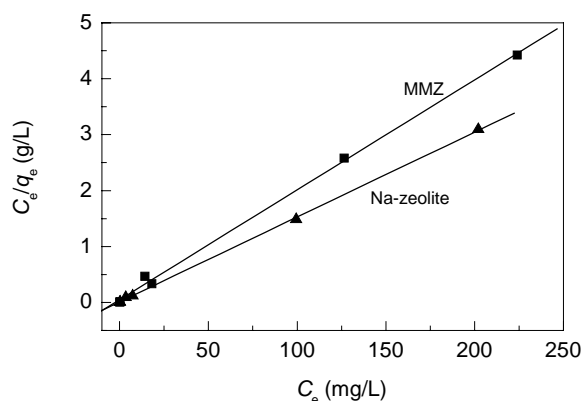


图7 磁性沸石和钠型沸石对 Pb^{2+} 的线性吸附 Langmuir 等温线
Fig.7 Linearized form of Langmuir isotherms for Pb^{2+} adsorption onto MMZ and Na-zeolite

由线性 Langmuir 方程式计算可得,磁性沸石和钠型沸石对 Pb^{2+} 的单层饱和吸附量 a_m 分别为 50.89 和 65.92 mg/g. 因此,磁性沸石与钠型沸石具有相似的吸附性能,但磁性沸石所具有的磁性能解决了廉价天然沸石粉体难与作用体系分离的问题.

4 结论

(1) 以氨基甲酸乙酯为粘结剂,采用物理粘结法使具有强吸附性和离子交换性的天然斜发沸石与具有磁

性能的 Fe_3O_4 颗粒相结合, 制备了磁性天然沸石. X 射线衍射图谱和氮吸附等温线分析表明, 与钠型沸石相比, 磁性沸石的结构没有发生明显变化, 但其比表面积(总孔体积)由 $25.13 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.1016 \text{ cm}^3/\text{g}$) 增大到 $38.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.1448 \text{ cm}^3/\text{g}$). 由样品的磁化曲线计算可得, 磁性沸石的磁化率和矫顽力分别为 11.7 emu/g 和 125 Oe , 在实际应用中可通过磁性分离方法使饱和和磁性沸石与作用体系分离, 且在作用前后其磁性没有显著降低.

(2) 在不同的 Pb^{2+} 初始浓度下, 磁性沸石和钠型沸石对 Pb^{2+} 的平衡吸附量分别为 54.53 和 66.99 mg/g , 明显高于天然沸石. 对吸附数据处理后进行线性拟合, 基本符合线性 Langmuir 方程, 证实该吸附过程属单层 Langmuir 型吸附. 磁性沸石对 Pb^{2+} 的吸附作用基于其独特的孔道结构和阳离子交换特性.

参考文献:

- [1] Li J, Qiu J, Sun Y J, et al. Studies on Natural STI Zeolite: Modification, Structure, Adsorption and Catalysis [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2000, 37: 365–378.
- [2] Cejka J, Bekkum H V. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects [M]. Prague: Elsevier, 2005. 13–64.
- [3] Castaldi P, Santona L, Cozza C, et al. Thermal and Spectroscopic Studies of Zeolites Exchanged with Metal Cations [J]. J. Mol. Struct., 2005, 734: 99–105.
- [4] Korkuna O, Lebeda R, Skubiszewska J, et al. Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2006, 87: 243–254.
- [5] Murat A, Abdülkerim K, Orhan A, et al. Removal of Silver(I) from Aqueous Solution with Clinoptilolite [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2006, 94: 99–104.
- [6] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites [J]. J. Colloid Interface Sci., 2004, 280: 309–314.
- [7] Doula M K. Removal of Mn^{2+} Ions from Drinking Water by Using Clinoptilolite and a Clinoptilolite–Fe Oxide System [J]. Water Res., 2006, 40: 3167–3176.
- [8] Lu A H, Salabas E L, Schüth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 1222–1244.
- [9] Feng D, Aldrich C, Tan H. Removal of Heavy Metal Ions by Carrier Magnetic Separation of Adsorptive Particulates [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56: 359–368.
- [10] Bourlinos A B, Zboril R, Petridis D. A Simple Route towards Magnetically Modified Zeolites [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2003, 58: 155–162.
- [11] Galindo C, Vicente J, Ramos M M, et al. Preparation and Sedimentation Behavior in Magnetic Fields of Magnetite-covered Clay Particles [J]. Langmuir, 2005, 21: 4410–4419.
- [12] Oliveira L C A, Rios R V R A, Fabris J D. Activated Carbon/Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water [J]. Carbon, 2002, 40: 2177–2183.
- [13] Oliveira L C A, Fabris J D, Sapagb K, et al. Clay–Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water [J]. Appl. Clay Sci., 2003, 22: 169–177.
- [14] Doula M K. Synthesis of Clinoptilolite–Fe System with High Cu Sorption Capacity [J]. Chemosphere, 2007, 67: 731–740.
- [15] 袁明亮, 闫冠杰. 磁性天然沸石的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(6): 1213–1217.
- [16] Arcoya A, Gonzalez J A, Travieso N, et al. Physicochemical and Catalytic Properties of a Modified Natural Clinoptilolite [J]. Clay Miner., 1994, 29: 123–131.
- [17] Yang H M, Du C F, Hu Y H, et al. Preparation of Porous Material from Talc by Mechanochemical Treatment and Subsequent Leaching [J]. Appl. Clay Sci., 2006, 31: 290–297.
- [18] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 145–155.
- [19] 近藤精一, 石传达雄, 安部郁夫. 吸附科学 [M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007. 115–136.
- [20] 相波, 李义久. 吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用 [J]. 有色金属, 2007, 59(1): 77–80.
- [21] Liao M H, Chen D H. Fast and Efficient Adsorption/Desorption of Protein by a Novel Magnetic Nano-adsorbent [J]. Biotechnol. Lett., 2002, 24: 1913–1917.
- [22] 余振宝, 宋乃忠. 沸石加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1–18.
- [23] 李虎杰, 田煦, 易发成. 活化沸石对 Pb^{2+} 的吸附性能研究 [J]. 非金属矿, 2001, 24(2): 49–51.

Preparation, Characterization and Adsorption to Pb^{2+} of Magnetically Modified Zeolite

YUAN Ming-liang, YAN Guan-jie, TAN Mei-yi, TAO Jia-hua

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: A composite of natural zeolite with magnetite was prepared by urethane coating. The magnetically modified zeolite (MMZ) was characterized by XRD, SEM, nitrogen adsorption isotherms, and magnetization measurements. The results showed that the structure of MMZ did not manifestly change, compared with the Na-zeolite, and the BET specific surface area increased from $25.13 \text{ m}^2/\text{g}$ for the Na-zeolite to $38.01 \text{ m}^2/\text{g}$ for the MMZ. The adsorption properties of Pb^{2+} on both zeolites were studied. The equilibrium adsorption capacities on the MMZ and Na-zeolite were 54.53 and 66.99 mg/g , respectively. The adsorption data of Pb^{2+} on the MMZ and Na-zeolite fitted the linearized Langmuir equation reasonably well, and the monolayer maximum sorption capacities were 50.89 and 65.92 mg/g , respectively.

Key words: magnetically modified zeolites; urethane; adsorption; magnetic separation