

## 超声波辅助 NaCl-MnO<sub>2</sub> 改性沸石及其吸附性能

栗印环,张秀兰,胡红艳,张至杰,常雪萍  
(信阳师范学院 化学化工学院,河南 信阳 464000)

**摘要:**在超声波辅助下,利用 NaCl-MnO<sub>2</sub>对天然沸石进行改性,通过扫描电镜(SEM)表征沸石的微观特征,研究改性沸石对水中 Fe<sup>3+</sup>的吸附性能及影响因素,结果表明:改性沸石表面负载了一层均匀的二氧化锰涂层,其吸附能力增强;在溶液 pH=5 及常温下,吸附时间 80min,改性沸石用量为 4g/L 时,对质量浓度为 100mg/L 的 Fe<sup>3+</sup>的去除率为 98.1%。

**关键词:**超声波辅助;NaCl-MnO<sub>2</sub>;改性沸石;吸附;Fe<sup>3+</sup>

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.04.012

中图分类号:X703;TD985 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)04-0044-04

沸石是一族具有架状结构多孔性含水铝硅酸盐矿物,其独特的内部结构和晶体化学性质使其具有较强的吸附性能和离子交换性能,可用于去除污染水体中的重金属离子、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、有机物<sup>[1-4]</sup>等。但天然沸石去除水污染的效果不太理想,因此使用前必须进行改性。二氧化锰具有比表面积大、表面吸附位多、孔隙率高、粒径小、吸附活性高等特点<sup>[5]</sup>。鉴于超声波的空化作用能加快反应速率,提高反应产率等,本实验采用超声波辅助 NaCl-MnO<sub>2</sub>改性天然沸石,利用扫描电镜(SEM)表征沸石的微观特征,研究改性沸石对水中 Fe<sup>3+</sup>的吸附性能及影响因素,并优化吸附条件,为处理水体铁污染提供理论基础。

### 1 试验部分

#### 1.1 主要仪器与试剂

S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司;D8/Advance 型 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司;KQ-100E 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;THZ82 恒温振荡器,江苏太仓医疗器械厂。天然沸石取自信阳上天梯矿,研磨成粉末(-0.074mm)。高锰酸钾、硫酸锰、磺基水杨酸、硫酸高铁铵、二水合乙二胺四乙酸二钠盐、氯化钠等均为分析纯试剂。

#### 1.2 改性沸石的制备

取适量过 200 目的天然沸石在马弗炉中 400℃ 下煅烧 3h,得热处理沸石。准确称取 3g 热处理沸石置于 250mL 锥形瓶中,依次加入 0.1mol/L 的 KMnO<sub>4</sub>溶液和 0.15mol/L 的 MnSO<sub>4</sub>溶液各 100mL,放入超声波清洗器中反应 30min(控制超声波温度 50℃),取出陈化 48h,用蒸馏水洗净,放入 400℃ 的马弗炉中灼烧 2.5h 后取出冷却,再将经上述处理得到的沸石投加到盛有 100mL 一定浓度的 NaCl 溶液中,使投加沸石与 NaCl 溶液的质量体积比(g/mL)为 0.03,在水浴温度 75℃ 下改性 4h 后,抽滤,干燥,研细,密封备用。

#### 1.3 吸附试验

取初始浓度为 100mg/L 的 Fe<sup>3+</sup>溶液 50mL 置于 250mL 锥形瓶中,向其加入 0.4g 的改性沸石,密闭、振荡吸附 2h、离心分离后,取上清液,用络合滴定法<sup>[6]</sup>分析滤液中剩余 Fe<sup>3+</sup>的浓度,计算 Fe<sup>3+</sup>去除率。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 天然沸石的 XRD 分析

将天然沸石样品用 D8/Advance 型 X-射线衍射仪进行分析,结果见图 1。由图 1 可知天然沸石的

收稿日期:2013-03-29;改回日期:2013-04-11

基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(122102210248);河南省教育厅科技攻关项目(2011B150033)。

作者简介:栗印环(1964-),男,副教授,硕士,主要从事非金属材料的结构及性能方面的研究。

衍射峰主要由斜发沸石( $2\theta = 9.8^\circ, 11.1^\circ, 17.3^\circ, 22.3^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 30^\circ$ )和 SiO<sub>2</sub>( $26^\circ, 44.3^\circ$ )的衍射峰构成。所用的天然沸石属于斜发沸石<sup>[7]</sup>。

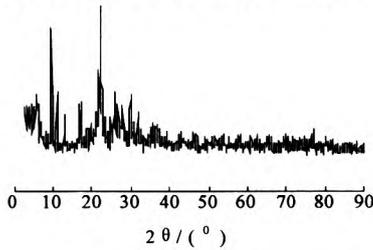


图1 天然沸石的 XRD 图

Fig.1 The XRD spectrum of natural zeolite

### 2.2 沸石改性前后的 SEM 表面形貌分析

用扫描电子显微镜对沸石改性前后进行观察,其形貌分别见图2中 a、b。由图2可以看出,天然沸石表面空隙较小,表面上黏附的杂质碎屑较多,阻塞了部分孔道,占据了沸石的部分表面积,不利于离子的吸附。改性沸石表面明显负载有一层均匀的二氧化锰涂层,表面比较疏松,孔隙率增大,因而增加了比表面积。

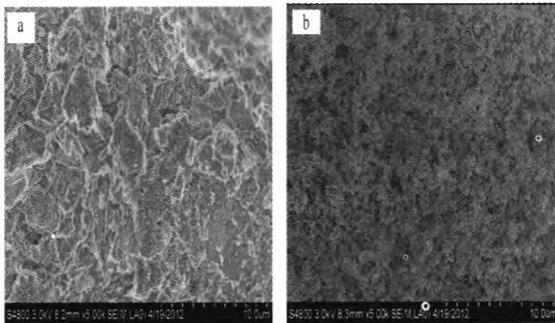


图2 样品的扫描电镜图

a-天然沸石;b-改性沸石

Fig.2 The SEM images of samples

### 2.3 吸附条件对改性沸石吸附作用的影响

#### 2.3.1 沸石用量

分别用天然沸石、改性沸石做吸附试验,当 Fe<sup>3+</sup> 溶液初始浓度为 100 mg/L、体积 50 mL、吸附时间 60 min,常温条件下,沸石用量对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响见图3。由图3可知,随沸石投加量的增加,Fe<sup>3+</sup> 去除率增大,当投加量为 0.4 g 时,天然沸石对 Fe<sup>3+</sup> 去除率为 52.43%,改性沸石对 Fe<sup>3+</sup> 去除率达到 97.54%,继续增加投加量,Fe<sup>3+</sup> 去除率均趋于稳定。同时看出,改性沸石对 Fe<sup>3+</sup> 的吸附能力明显增强,说明

沸石的改性效果良好。以下试验选择吸附剂的用量为 0.4 g(4 g/L)。

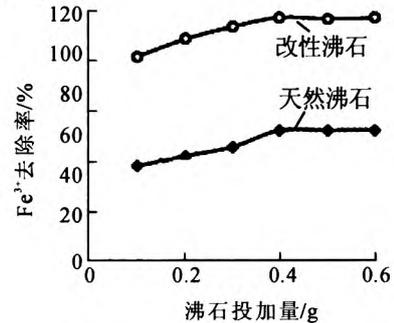


图3 沸石投加量对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响

Fig.3 Effect of the dosage of zeolite on Fe<sup>3+</sup> removal

#### 2.3.2 吸附时间

控制改性沸石用量为 0.4 g,其他吸附条件同 2.3.1,吸附时间对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响见图4。由图4可以看出,在反应初期,吸附过程非常快,在 20 min 时达到 90% 以上,之后速度减慢,而 80 min 后 Fe<sup>3+</sup> 去除率趋于稳定。这主要因为反应初期改性沸石结构上可用的吸附交换位置较多,对 Fe<sup>3+</sup> 的吸附交换速率较快,随着吸附时间的延长,改性沸石对 Fe<sup>3+</sup> 的吸附趋于饱和。因此选择吸附时间 80 min。

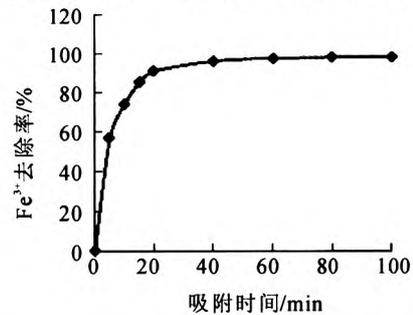


图4 吸附时间对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响

Fig.4 Effect of t adsorption time on Fe<sup>3+</sup> removal

#### 2.3.3 pH 值

控制吸附时间 80 min,其他吸附条件同 2.3.2,吸附液的 pH 对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响见图5。由图5可以看出,溶液在较酸性条件下不利于改性沸石的吸附,随溶液 pH 的增大,去除率增大。这主要是因为 pH 不仅影响吸附剂表面电荷的特性,还影响被吸附物质的存在形式,pH 较低时,溶液中较多的氢离子会和 Fe<sup>3+</sup> 发生竞争吸附,致使 Fe<sup>3+</sup> 去除率较低;随 pH 升高,这种竞争作用降低,当溶液 pH ≥ 5 时,Fe<sup>3+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 易生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀,影响吸附效果。

综合考虑,选择吸附液 pH 为 5。

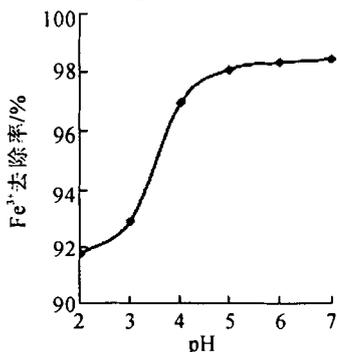


图5 pH 值对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响

Fig. 5 Effect of pH values on Fe<sup>3+</sup> removal

### 2.3.4 吸附温度

控制吸附液 pH 为 5,其他吸附条件同 2.3.3, 吸附温度对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,去除率先随温度的升高而增大,温度 25°C 时去除率达 98.1%,之后去除率降低,这是因为吸附既有物理吸附又有化学吸附,在较低温度时,升高温度有利于化学吸附平衡向正方向移动,故去除率升高;但由于物理吸附一般为放热反应,故温度进一步升高时去除率出现下降的现象。因此吸附温度选择常温为宜。

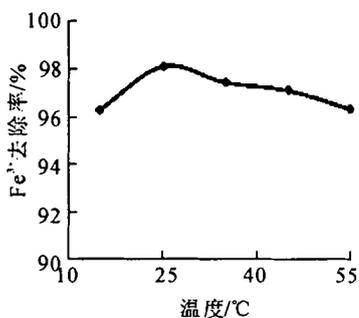


图6 温度对 Fe<sup>3+</sup> 去除率的影响

Fig. 6 Effect of temperatures on Fe<sup>3+</sup> removal

### 2.4 改性沸石对 Fe<sup>3+</sup> 吸附动力学曲线

Fe<sup>3+</sup> 在改性沸石上的吸附量随吸附时间的变化曲线如图 7 所示。吸附开始时 Fe<sup>3+</sup> 主要被吸附在吸附剂的外表面,吸附较快;随着吸附过程的进行,Fe<sup>3+</sup> 的浓度逐渐减小,同时吸附质沿改性沸石向内部扩散,扩散阻力渐增,吸附速率变慢,吸附 80 min 后,主要在吸附剂内表面吸附,且浓度推动力越来越小,吸附已基本达到平衡。

关于吸附的动力学模型已有不少研究报道,准

二级动力学方程是常用的动力学方程之一<sup>[8]</sup>。其线性表达式为: $t/q_t = [1/(k_2 q_e^2)] + (1/q_e)t$ 。式中: $t$  为吸附时间 (min); $k_2$  为二级吸附反应的速率常数 [ $g/(mg \cdot min)$ ]; $q_t$  和  $q_e$  分别为吸附过程中任意时间  $t$  和吸附平衡时的吸附量 (mg/g)。用上式对图 8 中的数据点进行线性拟合,得动力学方程为: $t/q_t = 0.0795t + 0.1825$ ,  $r^2 = 0.9990$ ,可以看出准二级反应速率模型拟合的直线相关性很好,由此模型计算出的平衡吸附量  $q_e = 12.23$  mg/g。与实验值的相对误差在 1% 以内,所以用准二级吸附速率方程可较准确地描述 Fe<sup>3+</sup> 在改性沸石上的吸附行为。

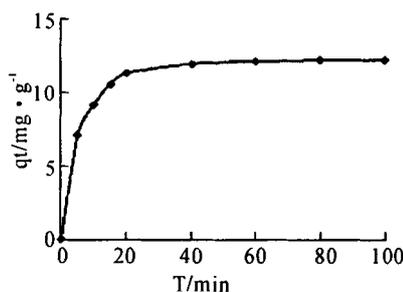


图7 改性沸石吸附 Fe<sup>3+</sup> 的动力学曲线

Fig. 7 The kinetic curve of modified zeolite on Fe<sup>3+</sup>

## 3 结 论

(1) 采用超声波辅助 NaCl-MnO<sub>2</sub> 改性天然沸石,可明显提高沸石的吸附性能;当改性沸石用量为 4 g/L,常温,pH=5,吸附时间 80 min 时,对初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 Fe<sup>3+</sup> 去除率达 98.1%。

(2) SEM 分析表明,改性沸石表面负载了一层均匀的二氧化锰涂层,且表面疏松,孔隙率增大,从而增大沸石的比表面积。

(3) 改性沸石对 Fe<sup>3+</sup> 的吸附动力学行为遵循准二级吸附速率方程所描述的规律。

### 参考文献:

[1] Nibou D, Mekatel H, Amokrane S, et al. Adsorption of Zn<sup>2+</sup> Ions onto NaA and NaX Zeolites: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies [J]. J. Hazard. Mater., 2010, 173 (1/3): 637-646.

[2] 张秀兰, 栗印环, 吴玉环, 等. 阴-阳离子改性沸石对废水中甲基橙吸附性研究 [J]. 矿产综合利用, 2011, 167(1): 38-41.

[3] 栗印环, 张秀兰, 邵东园, 等. 阴-阳离子改性沸石处理染料废水 [J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2011, 24

- (1):127-130.
- [4] 栗印环,张秀兰,潘国华等.微波辅助聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/沸石高吸水复合材料的制备及性能[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2012,25(2):244-247.
- [5] 王林.铬、砷离子吸附剂的制备及其吸附性能的研究[J].能源环境保护,2011,25(2):29-31.
- [6] 喻林.水质监测分析方法标准实务手册(一)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:159-161.
- [7] 杨贯羽,朱路,李延虑,等.天然沸石红外光谱 X 粉末衍射及扫描电镜分析[J].安阳师范学院学报,2006,8(2):77-78.
- [8] HO Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and nonlinear methods[J]. Water Res,2006,40(1):119-125.

## Zeolite Modified by NaCl-MnO<sub>2</sub> by Ultrasonic-assisted and Its Adsorption Performance

LI Yin-huan, ZHANG Xiu-lan, HU Hong-yan, ZHANG Zhi-jie, CHANG Xue-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, China)

**Abstract:** The natural zeolite was modified by NaCl-MnO<sub>2</sub> assisted by ultrasonic. The microscopic features of the zeolite were characterized by scanning electron microscope. The adsorption performances and the influencing factor of Fe<sup>3+</sup> in wastewater were investigated. The results showed that a layer of manganese dioxide coating was formed on the modified zeolite surface, which improves the adsorption capacity. When the pH is 5.0, the adsorption time is 80 min and dosage of modified-zeolite is 4 g/L, the removal rate of Fe<sup>3+</sup> in water (100 mg/L) by modified zeolite could be up to 98.1% at the normal temperature.

**Key words:** Ultrasonic-assisted; NaCl-MnO<sub>2</sub>; Modified zeolite; Adsorption; Fe<sup>3+</sup>

(上接 39 页)

(2) 对试样试验产品进行磁性分析的结果表明:铜精矿和硫精矿中的铁对原矿铁的损失率分别为 1.17% 和 0.83%, 这与黄铜矿等和磁黄铁矿连生相关。

(3) 试样在 75% -0.075mm 磨矿细度下, 采用一粗两扫两精铜硫混合浮选与一粗三扫两精铜硫分离浮选、一粗一精弱磁磁选工艺流程及相应的工艺

条件是合适的, 可以获得先进的选矿指标。

参考文献:

- [1] 周灵初. 大冶铁矿选矿现状及主要改进方向[J]. 矿业快报, 2007, (5).
- [2] 许时. 矿石可选性研究(第 2 版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

## Experiment Research on the Beneficiability of the deep raw ore in Daye Iron Mine

WAN Xuan-zhi

(Tianou Mining Co., Ltd., Guangzhou Teamgo Group, Guangzhou, Guangdong, China)

**Abstract:** An experimental study on the beneficiability of deep raw ore in Daye Iron Mine was conducted in this paper. Under the conditions that the iron grade of the raw ore is 39.26%, the copper 0.436% and the sulfur 2.41% and the grinding fineness is 0.075mm75% -, through one roughing two scavenging two cleaning of copper and sulfur bulk flotation, one roughing three scavenging two cleaning of copper and sulfur separation and one roughing and one cleaning of low-intensity magnetic separation, the copper concentrate with the grade 18.68% and the recovery of 88.25%, the iron concentrate with the grade of 66.73% and the recovery of 82.47% and the sulfur concentrate with the grade of 37.59% and the recovery of 64.84% can be obtained, which provide the technological base for mining

**Key words:** Beneficiability test; Daye iron mine; Deep ore