

铬酸根离子在羟基铁离子—蒙脱石体系中的吸附行为研究

廖立兵^{1,2}, Donald G. Fraser²

(1. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 牛津大学地球科学系, Parks Road, Oxford OX1 3PR, UK)

摘要: 采矿、电镀、制革等行业废物排放及含 Cr 矿物风化可造成一些地区土壤和地下水的 Cr 污染. Cr 主要以三价和六价形式存在, 其中 Cr(VI) 有强的迁移能力, 对动植物均有很强的毒性. 研究了在氧化、酸性条件下, 土壤及土壤溶液中的蒙脱石和羟基铁离子共存时对铬酸根离子(主要以 HCrO_4^{2-} 和 CrO_4^{2-} 等 Cr(VI) 形式存在)的吸附行为. 进行了蒙脱石、羟基铁离子、Cr(VI) 离子添加顺序不同的 3 个系列的实验, 重点研究了 Cr 的初始质量浓度、溶液 pH 值、环境温度、吸附时间、溶液离子强度对 3 个系列 Cr 吸附行为的影响, 并与羟基铁离子体系进行了对比. 结果表明, 蒙脱石—羟基铁离子体系的 Cr 吸附能力明显强于蒙脱石而低于羟基铁离子, 其 Cr 吸附率随 Cr 初始质量浓度、温度的升高和吸附时间的延长而降低, 随离子强度的升高而升高, 而 pH 值对不同系列的 Cr 吸附率有不尽相同的影响.

关键词: 蒙脱石; 羟基铁离子; 铬酸根; 吸附.

中图分类号: P579, P578.8 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)05-0584-08

作者简介: 廖立兵(1963—), 男, 矿物学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物表面、矿物材料学研究.

0 引言

电镀、冶金、制革、化工行业的废弃物排放以及含 Cr 矿物的风化, 可造成一些地区土壤和地下水受 Cr 的污染. Cr 可以不同价态存在, 其迁移性和吸附性与价态紧密相关. Cr 的最常见价态是三价和六价, 其中 Cr(VI) 更易迁移. 在 Cr(III) 形成沉淀的 pH 值条件下, Cr(VI) 仍可以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 等形式稳定存在, 对动植物具有更大的毒性. 少量的 Cr 即可以致癌^[1]. 通过矿物的沉淀、离子交换和吸附作用, 可以去除溶液中的铬酸根离子. 不同的矿物具有不同的成分、结构和性质, 在不同的环境条件下与铬酸根离子间发生不同的相互作用. 例如, Cr(VI) 在中性、碱性土壤中及矿物表面的吸附力很弱, 因此易于迁移, 在酸性土壤中则可通过被吸附于带正电的矿物表面而从溶液中去^[2~8].

Khan 等^[9] 曾研究过膨润土对 Cr(III)、Cr(VI)

和 Ag(I) 的吸附, 结果表明膨润土对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附行为不同, 对 Cr(III) 的吸附能力强于对 Cr(VI) 的吸附, 而且对 Cr(III) 的吸附量随着 pH 值的升高而升高, 对 Cr(VI) 的吸附量则随着 pH 值的升高而降低. 有学者研究过铬酸根在铁的氧化物、氢氧化物表面的吸附, 并对其吸附机制进行了较深入的讨论, 这方面较早的研究认为铬酸根在铁的氧化物、氢氧化物表面的吸附为非专性吸附, 但最近的研究则普遍持专性吸附的观点^[4, 8, 10]. 另有学者研究了 Cr(VI) 在含 Fe(II) 粘土矿物(蒙脱石、伊利石、高岭土、某些铁的氧化物和氢氧化物等)表面的氧化—还原作用^[5~7], 研究表明矿物中存在的 Fe(II) 可有效地将表面吸附的 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 从而使其毒性降低. 此外, Vujakovic 等^[11] 研究了 HCrO_4^{2-} 在经表面活性剂改性的斜发沸石表面的吸附, 结果显示, 用表面活性剂改性的斜发沸石对 HCrO_4^{2-} 有强的吸附作用, 是有应用前景的含 Cr 污水处理材料.

实际土壤的组成极其复杂, 不仅各种粘土矿物、Fe 和 Al 等的氧化物或氢氧化物共存, 而且土壤中还含有成分复杂的土壤溶液, 土壤溶液与粘土矿物

收稿日期: 2002-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(No. 49973028); 英国牛津大学地球科学系基金.

间持续地发生着各种作用, 形成复杂的产物. 因此土壤是各种粘土矿物、Fe 和/或 Al 等的氧化物或氢氧化物、土壤溶液以及土壤溶液与土壤固相组分作用形成的各种产物的混合体. Cr 等有害元素在土壤中的迁移、聚积是以上土壤组分共同作用的结果. 不同环境下, 土壤溶液有不同的成分. 在酸性、氧化环境下, 羟基铁离子是土壤溶液的重要组分. 前人有关 Cr 在土壤中的吸附研究主要集中于土壤固相组分与各种铬酸根离子的作用方面, 土壤溶液组分对其影响的研究尚未见有报道. 笔者曾对土壤溶液中的羟基铁离子与蒙脱石形成的固相复合体对砷酸根、铬酸根、磷酸根等的吸附行为进行过研究(部分结果已另文发表), 本文是该研究的延伸, 重点探讨蒙脱石—羟基铁离子共存时, Cr(VI) 在羟基铁离子—蒙脱石体系中的吸附行为. 具体研究蒙脱石、羟基铁离子、Cr(VI) 的添加顺序以及 Cr 的初始质量浓度、溶液 pH 值、环境温度、吸附时间和溶液离子强度对 Cr(VI) 在蒙脱石—羟基铁离子溶液体系中吸附行为的影响.

1 实验材料及仪器

1.1 蒙脱石及其悬浮液的制备

蒙脱石原样采自江苏省南京市甲山矿区. 将蒙脱石原样分散于双去离子水中制成悬浮液, 根据 Stokes' 定律提取一定深度的上部悬浮液, 经离心和 60 °C 空气中烘干后得到粒径小于 2 μm 提纯蒙脱石. 提纯蒙脱石的物相和纯度用 XRD、SEM 和 EDX 检测. XRD 分析表明该蒙脱石为钙基蒙脱石, 含极少量石英、长石. SEM 和 EDX 分析还发现有极少量高 Ca、P 或 Ti、Fe 的小颗粒, 可能是磷灰石、方解石、金红石和铁的氧化物.

吸附实验用蒙脱石悬浮液的制备是将 100 mg 提纯的蒙脱石分散于双去离子水中制成悬浮液, 每份体积为 12 mL. 根据实验需要, 用 0.25 mol/L 的 HCl 溶液调整悬浮液的 pH 值至 4, 5, 6 或 7.

1.2 其他溶液的制备

将一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于双去离子水中, 用 0.1 mol/L 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 值, 制得浓度分别为 0.002 mol/L (pH=5) 和 0.001 mol/L (pH=4, 6, 7) 的羟基铁离子溶液. 新制备的羟基铁离子溶液陈放至少 10 d, 使亚稳的胶体物质充分溶解^[1]. 质量浓度为 10 mg/L 的 Cr(VI) 溶液由

NaCrO_4 配制而成, 其 pH 值分别用 0.1 mol/L 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液调至 4, 5, 6 和 7 备用. NaOH 和 HCl 溶液均由标准溶液稀释而得. NaCl 溶液由 NaCl 粉末配制. 所有溶液的配制均使用分析纯试剂和双去离子水.

1.3 实验仪器

溶液中的 Cr、Fe、Al 含量用 ELAN6100 ICP—AESDRC 型 ICP 检测. ICP—AES 分析样品的制备方法是将 1 mL 待测溶液用 1% 的 HNO_3 溶液稀释至 10 mL, 其中加入 0.2 mL 质量浓度为 500 μg/L 的 In 标准溶液作内标. 提纯蒙脱石的物相用 PW—1729 粉末衍射仪分析 (Cu 靶, 工作电压、电流分别为 35 kV 和 50 mA). 能谱分析在 JEOLJSM—840A 型 SEM 上用 Oxford Instrument Isis300 型 EDX 系统 (Ge 探头) 分析 (工作电压为 20 kV, 电流为 6 nA, 工作距离为 15 mm). 溶液 pH 值用 CD—760 型酸度计测量. 吸附实验温度用可控温 Grant 水浴锅控制 (控温范围 0~150 °C).

1.4 吸附实验方法

蒙脱石、羟基铁离子和 Cr(VI) 的混合顺序对蒙脱石—羟基铁离子体系 Cr 吸附行为的影响通过 3 个系列的实验完成: 系列 1, 先混合蒙脱石和羟基铁离子, 然后加入 Cr(VI); 系列 2, 先混合羟基铁离子和 Cr(VI), 然后加入蒙脱石; 系列 3, 先混合蒙脱石和 Cr(VI), 然后加入羟基铁离子. 为对比研究, 在相同条件下对不加入蒙脱石的纯羟基铁离子体系也进行了实验 (系列 4). 每一类型实验均按如下步骤进行: 第 1 步, 先将一定体积、某种浓度和酸度的前 2 种溶液或悬浮液混合于一体积为 50 mL 的试管中, 然后根据需要加入 0, 1, 2 或 4 mL 浓度为 0.1 mol/L 或 1 mol/L 的 NaCl 溶液调整离子强度, 加双去离子水至所需体积. 试管加盖封紧并在振动仪上振动搅拌 5 min 后置水浴锅中恒温 (25, 35, 55 °C) 反应 24 h; 第 2 步, 取出水浴锅中的试管, 加入第 3 种溶液或悬浮液, 样品的最后体积应为 20 mL, 试管加盖并振动搅拌 5 min 后放回水浴锅, 继续恒温 (25, 35, 55 °C) 反应 24, 48 或 72 h (根据实验需要); 第 3 步, 取出水浴锅中的试管, 离心 (5 000 r/min) 30 min, 取上清液进行 ICP—AES 分析, 获得吸附后溶液中的 Cr、Fe 和 Al 质量浓度. Cr(VI) 的吸附率 E 根据下式求得:

$$E = [\rho(i, \text{Cr}) - \rho(e, \text{Cr})] / \rho(i, \text{Cr}) \times 100\%$$

式中: $\rho(i, \text{Cr})$ 是 Cr(VI) 的初始质量浓度; $\rho(e, \text{Cr})$

是吸附后溶液中 Cr(VI) 的质量浓度。

2 实验结果

2.1 Cr 初始质量浓度对其吸附率和吸附量的影响

在 Fe 初始质量浓度为 22.4 mg/L, 蒙脱石用量为 100 mg, 吸附时间为 48 h, 温度为 25 °C, pH=5, Cr 初始质量浓度为 250, 500, 750, 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的条件下, 进行了 Cr 的吸附实验, 结果如图 1a, 1b 所示。图 1a 是 Cr 吸附率随 Cr 初始质量浓度的变化曲线, 图 1b 是 Cr 吸附量随 Cr 加入量的变化曲线。Cr 在 3 个系列中的吸附率均随 Cr 初始质量浓度的增加而降低, 但吸附量均随 Cr 初始质量浓度的增加而增加。与系列 1, 2, 3 相比, 羟基铁离子对 Cr 的吸附(系列 4)在 Cr 初始质量浓度较低时, 吸附率低于体系 1, 2, 3, 但随 Cr 初始质量浓度的增加而提高, Cr 初始质量浓度大于 500 $\mu\text{g/L}$ 时, 系列 4 的 Cr 吸附率超过体系 1, 2 和 3, 当 Cr 初始质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 时吸附率达 65%。笔者完成的另一组相似实验结果显示(Cr 初始质量浓度范围从 500~2 000 $\mu\text{g/L}$, 但未在图中给出), Cr 初始质量浓度大于 1 000 $\mu\text{g/L}$ 时系列 4 的 Cr 吸附率开始随着 Cr 初始质量浓度的增加而降低。与系列 1, 2, 3 相同, 系列 4 的 Cr 吸附量也随 Cr 初始质量浓度的增加而持续增加, 但 Cr 初始质量浓度大于 750 $\mu\text{g/L}$ 后, 系列 4 的 Cr 吸附量增长幅度明显增大。

2.2 pH 值对 Cr 吸附率的影响

在 Cr 初始质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$, Fe 初始质量浓度为 22.4 mg/L, 蒙脱石用量为 100 mg, 吸附时间为 48 h, 温度为 25 °C 和 pH=4, 5, 6, 7 的条件下, 进行了 Cr 的吸附实验, 结果如图 1c 所示。

图 1c 表明, 3 个系列的 Cr 吸附率随 pH 值的变

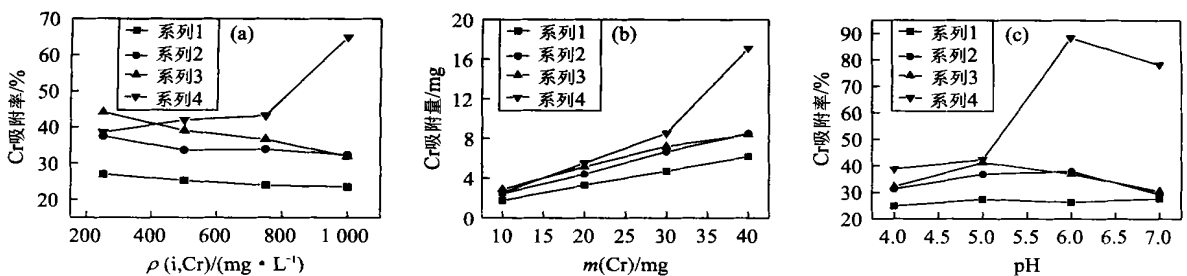


图 1 羟基铁离子-蒙脱石体系中 Cr 吸附率随 Cr 初始质量浓度 (a)、pH 值 (c) 的变化以及 Cr 吸附量随 Cr 加入量 (b) 的变化

Fig. 1 Percentage adsorption of Cr as functions of initial Cr concentration (a) and pH (c), and total amount of adsorbed Cr as

a function of initial amount of Cr in hydroxy-Fe-montmorillonite system

化规律略有不同, 系列 2, 3 的 Cr 吸附率分别在 pH=6 和 5 时达最大, pH 小于此值时, Cr 吸附率随 pH 值的增加而增加, pH 大于此值时, Cr 吸附率随 pH 的增加而减小。在 pH=4~7 范围内系列 1 未表现出最佳 Cr 吸附现象, 其 Cr 吸附率只是随 pH 值的增大而缓慢增加。系列 4 与系列 2, 3 类似(最佳吸附 pH=6), 但 Cr 吸附率变化幅度明显增大, 最大 Cr 吸附率达 90%, 较存在蒙脱石的系列提高 1 倍左右。

2.3 离子强度对 Cr 吸附率的影响

离子强度对羟基铁离子-蒙脱石体系 Cr 吸附能力的影响实验是通过在溶液中分别加入 0, 1, 2, 3 mL 浓度为 5 mol/L 的 NaCl 溶液进行的。实验的其他条件为: Cr 初始质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$, Fe 初始质量浓度为 22.4 mg/L, 蒙脱石用量为 100 mg, 吸附时间为 48 h, 温度为 25 °C, pH=5。实验结果如图 2a。随着离子强度从 0.025 增加到 0.75, 4 个系列的 Cr 吸附率均明显提高, 其中系列 1, 2, 3 的 Cr 吸附率增加幅度达 23%~26%, 它们之间的差别随离子强度的提高而缩小。系列 4 的 Cr 吸附率增加幅度达 58%, 与系列 1, 2, 3 之间的差别随离子强度的提高而增大。

2.4 环境温度对 Cr 吸附率的影响

环境温度对 Cr 吸附率的影响实验条件: Cr 初始质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$, Fe 初始质量浓度为 22.4 mg/L, 蒙脱石用量为 100 mg, 吸附时间为 48 h, pH 值为 5, 温度为 25, 35, 55 °C, 结果如图 2b。随着环境温度的提高, 系列 1, 2, 3, 4 的 Cr 吸附率均有所降低(6%~17%), 其中系列 3 的降低幅度最大(17%), 55 °C 时其 Cr 吸附率甚至低于系列 2。系列 4 的 Cr 吸附率在 35 °C 后基本保持不变。

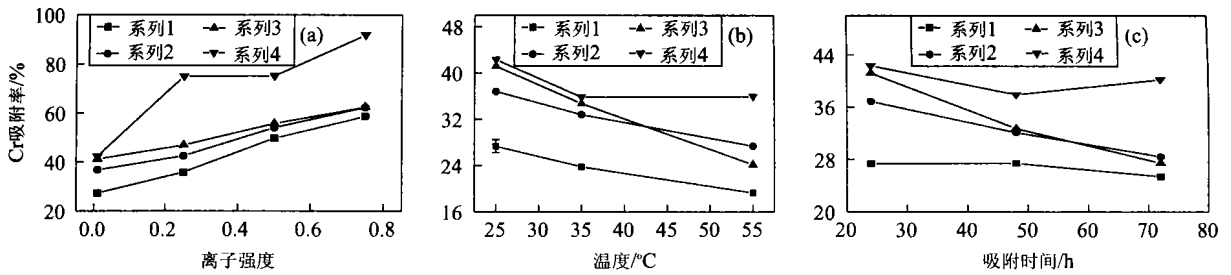


图 2 羟基铁离子-蒙脱石体系的 Cr 吸附率随离子强度(a)、温度(b)和吸附时间(c)的变化

Fig. 2 Percentage adsorption of Cr in hydroxy-Fe-montmorillonite system as functions of ionic strength (a), temperature (b) and adsorption time (c)

2.5 吸附时间对 Cr 吸附率的影响

吸附时间对 Cr 吸附率的影响实验方法与以上实验基本相同, 区别在于第 2 步吸附(即混入第 3 种组分后的吸附)的时间分别为 24, 48 和 72 h. 实验的其他条件为: Cr 初始质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$, Fe 初始质量浓度为 22.4 mg/L, 蒙脱石用量为 100 mg, 温度为 25 °C 和 pH=5, 结果如图 2c 所示. 随着第 2 步吸附时间的延长(从 24 ~ 72 h), 系列 1, 2, 3 的 Cr 吸附率降低 7% ~ 10% 不等且相互间的差别缩小. 第 2 步吸附时间从 24 h 增加到 48 h, 系列 4 的 Cr 吸附率降低约 4%, 从 48 h 增加到 72 h 时, 吸附率却增加约 2%.

2.6 羟基铁离子、蒙脱石和 Cr(VI) 的混合顺序对 Cr 吸附率的影响

图 1, 2 显示, 羟基铁离子、蒙脱石和 Cr(VI) 的混合顺序对 Cr 吸附率有明显影响. 在几乎所有实验条件下, 先混合蒙脱石和 Cr(VI), 后加入羟基铁离子时(系列 3), Cr 的吸附率都最高; 先混合蒙脱石和羟基铁离子, 后加入 Cr(VI) 时(系列 1)的 Cr 吸附率都最低; 而在先混合羟基铁离子和 Cr(VI) 再加入蒙脱石的情况下(系列 2), Cr 的吸附率都介于以上两者之间而与系列 3 相对更接近. 这种现象与在相似条件下和相同体系中砷酸根的吸附不同(As(V) 吸附率的顺序为: 系列 2 > 系列 3 > 系列 1, 结果已另文发表). 但 3 个系列的 Cr 吸附率的差别程度在不同实验条件下有变化, 随着 Cr 初始质量浓度、离子强度、温度和吸附时间的增加, 系列 2 与系列 3 的 Cr 吸附率差别趋于缩小, 当吸附时间延长至 72 h 或温度升至 55 °C 时, 系列 2 的 Cr 吸附率甚至高于系列 3. 系列 1 与系列 2 间的 Cr 吸附率差别在不同实验条件下相对稳定.

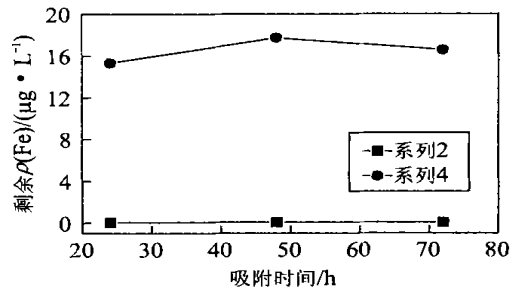


图 3 羟基铁离子-蒙脱石体系吸附 Cr 后溶液中的剩余 Fe 浓度随吸附时间的变化(只显示系列 2, 4)
 Fig. 3 Fe remained in solution after adsorption of Cr by hydroxy-Fe-montmorillonite system for different adsorption duration (only series 2 and 4 shown)

表 1 蒙脱石用量对羟基铁离子-蒙脱石体系 Cr 吸附率的影响
 Table 1 Influence of montmorillonite dosage on the percentage adsorption of Cr in hydroxy-Fe-montmorillonite system

蒙脱石/mg	Cr 吸附率/%		
	体系 1	体系 2	体系 3
50	34.2	44.9	43.8
100	25.2	33.7	39.1

2.7 羟基铁离子和蒙脱石对 Cr 吸附的相互影响

实验结果显示, 在多数情况下, 系列 4 的 Cr 吸附率均高于系列 1, 2, 3, 但吸附后的溶液中也相对高的剩余 Fe 含量(图 3). 笔者还进行了蒙脱石用量对 Cr(VI) 吸附率的影响实验, 实验条件: Fe 初始质量浓度为 22.4 mg/L, Cr 初始质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$, 温度为 25 °C, 吸附时间为 48 h, pH=5, 蒙脱石用量为 50, 100 mg, 结果(表 1)表明提高蒙脱石用量反而降低 Cr 吸附率. 在相同条件下纯蒙脱石(100 mg)的 Cr 吸附率为 13%, 远低于加入羟基铁离子的系列 1, 2, 3 和纯羟基铁离子的系列 4.

3 讨论

Cr 初始质量浓度对其吸附率的影响实验结果表明,在蒙脱石和羟基铁用量不变的情况下,随着 Cr 质量浓度的增加,羟基铁离子—蒙脱石体系的 Cr 吸附率虽呈下降趋势,但吸附量呈上升趋势,表明在实验条件下,羟基铁离子—蒙脱石体系具有较大的吸附容量,因此具有聚积 Cr 从而提高土壤中 Cr 质量浓度的潜在能力。

离子强度对吸附率的影响曾被广泛用作区别专性吸附(inner-sphere complexation)与非专性吸附(outer-sphere complexation)的重要依据,吸附率受离子强度明显影响的属非专性吸附,否则属专性吸附。从羟基铁离子—蒙脱石体系和纯羟基铁离子体系的 Cr 吸附率随离子强度的增大而显著提高的现象看, Cr 在羟基铁离子—蒙脱石体系和纯羟基铁离子体系中的吸附均属非专性吸附,即靠表面静电吸引产生的吸附。早期的有关研究也曾认为 Cr 在铁氧化物、氢氧化物表面的吸附属非专性吸附^[12~14],但更近期的研究则更多地对这种观点持否定态度,认为这种吸附(包括在蒙脱石表面的吸附)属专性吸附^[4,8,9](即通过配位络合产生的吸附), Cr 吸附率随离子强度变化是由其他因素造成的。Criscenti 等^[15]曾提出,一些阴离子的吸附率随离子强度增加而降低的原因是这些阴离子与溶液中的电解质形成了离子对或表面三元络合基团。在已被普遍证实属专性吸附的砷酸根、磷酸根在铁的氧化物、氢氧化物表面的吸附实验中也发现 As、P 吸附率随离子强度的增加而降低或升高的现象^[16]。基于其他学者令人信服的研究,笔者倾向于认为 Cr 在羟基铁离子—蒙脱石体系和纯羟基铁离子体系中的吸附均属专性吸附。对 Cr 吸附率随离子强度升高而升高的现象,笔者提出如下解释:(1)提高离子强度降低了铁在蒙脱石表面的吸附,从而增加溶液中能自由吸附 Cr 的铁含量(相对于低离子强度情况),因此提高了 Cr 的吸附率;(2)提高离子强度(即增加溶液中的钠含量)使部分钙蒙脱石转变成钠蒙脱石,蒙脱石的 Cr 吸附能力提高^[9],但同时也增加铁在蒙脱石表面的吸附,这又部分降低了 Cr 的吸附率;(3)提高离子强度一定程度上改变了铁沉积物的结构和成分,从而改变其对 Cr 的吸附能力。离子强度对系列 1, 2, 3, 4 的影响程度可能不同,如对于纯羟基铁体系,提高离子强度只产生第 3 种影响,但从实验结果看,以上几种影

响的总体结果都是提高了 Cr 的吸附率,这一解释尚需进一步证实。

一般而言,随着温度的升高,阴离子在铁的氧化物、氢氧化物和蒙脱石表面的吸附均呈增加的趋势,因为升高温度有利于促进铁的水解和吸热过程的进行(Cr(VI)在蒙脱石表面的吸附是一吸热过程)^[10,17~19]。但系列 1, 2, 3, 4 的实验现象均与此相反(图 2b),随着温度的升高, Cr 吸附率呈下降趋势。有 2 种可能的原因:(1) Cr 在羟基铁离子—蒙脱石复合体表面的吸附为一放热过程;(2)温度升高促进了溶液中其他阴离子(如 Cl⁻)与 Cr 的竞争吸附,使部分吸附不很牢固的 Cr 重新回到溶液中,吸附率降低。

阴离子在矿物表面的吸附一般分为 2 个阶段:在第 1 阶段阴离子吸附于矿物表面容易获得的吸附位,这一过程一般在数 min 到数 h 内完成;第 2 阶段是阴离子向矿物颗粒间空隙扩散吸附的过程,这一过程速度慢且吸附量相对很小(尤其对于致密的矿物集合体),延长吸附时间主要影响这部分吸附,因此延长吸附时间,阴离子在矿物表面的吸附率基本保持不变或略有增加。图 2c 的实验是在大气中恒温进行,大气中的二氧化碳可溶入溶液形成碳酸根,碳酸根可与铬酸根形成竞争吸附,使部分 Cr 重新回到溶液中,延长吸附时间实际上是延长了样品溶液与空气的接触时间和碳酸根与铬酸根的竞争吸附时间,使更多的铬酸根重新回到溶液中。当第 2 步吸附中向颗粒间空隙扩散的阴离子数少于重新回到溶液中的阴离子数时, Cr 吸附率便随吸附时间的延长而降低。Van Geen 等^[20]在研究 Cr 在纤铁矿表面的吸附时就曾发现,随 CO₂ 偏压从小于 5×10^{-4} kPa 增加到 450×10^{-4} kPa 再到 $40\,000 \times 10^{-4}$ kPa, Cr 的吸附率明显降低,他认为碳酸根在氧化矿物表面强烈吸附。Gao 等^[16]在有关磷酸根、砷酸根的吸附研究中也提出存在大气 CO₂ 溶入溶液形成的碳酸根与磷酸根、砷酸根竞争吸附的可能。系列 4 的 Cr 吸附率随吸附时间的延长而小幅度降低,甚至后期还略有增加是因为纯羟基铁离子体系中形成的铁沉淀物(铁的水合氧化物)比羟基铁离子—蒙脱石体系中形成的沉淀物(羟基铁—蒙脱石复合体和少量铁的水合氧化物)具有更大的比表面积(相似条件下制备的羟基铁—蒙脱石复合体的比表面积为 $85 \sim 150$ m²/g,铁沉淀物的比表面积为 310 m²/g)和更多的颗粒间空隙,因此向粒间空隙扩散的阴离子数可能

接近(后期甚至超过)由于竞争吸附重新回到溶液中的阴离子数. 溶液中一部分粒径较小的铁胶体颗粒随着时间的延长聚结成较大颗粒沉淀也可以使系列4的Cr吸附率有所提高. 竞争吸附在磷酸根、砷酸根的吸附中同样存在, 因磷酸根、砷酸根的吸附较铬酸根牢固^[9], 所以对它们的吸附率不产生明显的影响.

多数情况下系列4的Cr吸附率都高于系列1, 2, 3, 说明加入蒙脱石在一定程度上降低了羟基铁的Cr吸附能力. 蒙脱石加入量对Cr吸附率影响的实验结果也进一步证实了这一结论. 但Cr吸附后系列4的溶液中仍保持很高的Fe含量, 系列1, 2, 3的Fe含量则降至近于0(图3), 而且系列4溶液中剩余Fe含量总是与剩余Cr含量成正比, 表明Fe是Cr的主要吸附剂, 蒙脱石主要起到吸附羟基铁离子, 形成羟基铁-蒙脱石复合体沉淀的作用. 不加入蒙脱石时, 只有表面吸附有Cr并达到一定粒径的Fe胶体颗粒能沉淀下来, 否则将保留在溶液中. 与羟基铁胶体相比, 复合体的Cr吸附能力较弱, 因此加入蒙脱石后Cr吸附率有所降低. 在大部分羟基铁离子吸附于蒙脱石表面的同时, 一部分羟基铁离子也与Cr结合产生沉淀, 但这部分所占比例较小.

所有实验结果表明, 羟基铁离子、蒙脱石、Cr(VI)的混合顺序对Cr的吸附有重要影响. 先混合蒙脱石和Cr(VI)后加入羟基铁的Cr吸附率总是最高, 先混合蒙脱石和羟基铁后加入Cr(VI)的Cr吸附率总是最低, 先混合羟基铁和Cr(VI)后加入蒙脱石的情况则介于两者之间.

不同的Cr(VI)初始质量浓度条件下, 系列1, 2, 3, 4的Cr吸附行为有所不同, 当Cr初始质量浓度较小时, 吸附于羟基铁表面的铬酸根数量不足以将羟基铁小颗粒桥联成大颗粒沉淀, 此时蒙脱石的加入有助于表面吸附有铬酸根的羟基铁小颗粒的沉淀, 因此在Cr初始质量浓度较小时, 系列1, 2, 3的Cr吸附率高于系列4(图1a). 当Cr质量浓度高到一定程度时(在本研究的实验条件下约为1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$), 足够数量的铬酸根可把羟基铁桥联成大颗粒沉淀, 系列4的Cr吸附率便迅速提高. 若Cr初始质量浓度继续升高, 造成羟基铁相对不足, 系列4的Cr吸附率开始下降. 可见, 羟基铁相对于Cr的含量及两者相互作用的时间是决定Cr吸附率的最主要因素. 系列1, 2, 3的Cr吸附率的差异正是由于蒙脱石加入顺序的不同而引起羟基铁相对含量及羟基铁与Cr作用时间的不同造成的. 对于系列1, 在Cr加

入前, 羟基铁已被吸附沉淀于蒙脱石表面, 所以Cr吸附率最低; 对于系列3, 羟基铁加入前, 一部分Cr已被吸附于蒙脱石表面, 减少了蒙脱石对羟基铁的吸附, 增加了羟基铁对Cr的吸附, 因此Cr的吸附率最高; 系列2则介于两者之间. 羟基铁离子-蒙脱石体系的Cr吸附率随pH值的变化规律与纯蒙脱石和纯的铁氧化物、氢氧化物不同^[4~10], 后者在pH值大于6(蒙脱石)或8~9(铁氧化物、氢氧化物)后Cr吸附率迅速降至近于0, 前者的Cr吸附率在pH=5或6时达到最大(系列1的Cr吸附率随pH增大缓慢增加), 这一现象与羟基铁离子吸附砷酸根的现象类似^[21]. 在砷酸根的吸附中, 最佳pH值随Fe/As比值的升高而向更碱性方向移动, 本研究未进行Fe/Cr影响Cr吸附率的实验.

综合前人研究, pH值可从多个方面影响Cr的吸附: (1) 随着pH值的增加羟基铁聚合程度增加, 胶体颗粒粒径变小但长径比增加^[22, 23]; (2) 提高pH值可增强蒙脱石对羟基铁的吸附^[24]; (3) 提高pH值可减少铁胶体颗粒表面的 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 基团^[20, 21]; (4) 提高pH值可减少羟基铁胶体颗粒和蒙脱石的表面正电荷数^[22~26]; (5) 提高pH值可改变不同形态铬酸根离子的比例, CrO_4^{2-} 含量增加, $[\text{HCrO}_4]^-$ 含量减少^[4]. 图1c是以上因素综合作用的结果. 因为大的pH值有利于铁的水解和沉淀(因素1), 因此pH值对系列4的影响最显著. 对于系列1, 2, 3, 羟基铁很快便被吸附于蒙脱石表面, 因此受pH值的影响程度相对较小.

迄今为止, 有关Cr在蒙脱石表面的吸附研究均表明, 在pH=4~7的条件下蒙脱石的Cr吸附能力很低, 笔者在pH=5的条件下进行的实验结果也显示, 蒙脱石的Cr吸附率只有13%, 但相同条件下羟基铁离子-蒙脱石体系对Cr的吸附率可高于30%~40%, 以这种方式沉淀的Cr有可能聚积到对环境造成严重危害的程度. 本研究采用的实验条件均尽量接近实际土壤, 因此实验结果很大程度上反映了土壤中的情况, 说明当土壤中蒙脱石与羟基铁离子共存时(这种情况在土壤中经常存在), Cr的迁移聚积将受到很大的影响.

4 结论

(1) 在氧化、酸性条件下, 羟基铁离子-蒙脱石

体系具有低于羟基铁离子但远高于蒙脱石的 Cr 吸附率和吸附量; Cr 主要吸附于羟基铁胶体颗粒上, 吸附或尚未吸附 Cr 的羟基铁聚核离子则迅速沉淀于蒙脱石表面形成羟基铁—蒙脱石复合物。(2) 羟基铁离子—蒙脱石体系的 Cr 吸附率随 Cr 初始质量浓度的提高而降低, 吸附量随 Cr 初始质量浓度的提高而提高。(3) 羟基铁离子—蒙脱石体系的 Cr 吸附率随温度的升高和吸附时间的延长而降低, 可能是 Cl^- 和 CO_3^{2-} 竞争吸附的结果, 这种行为有可能造成部分被吸附的 Cr 在土壤中重新迁移。(4) 羟基铁离子—蒙脱石体系对 Cr 的吸附属专性吸附, Cr 吸附率随离子强度的提高而提高是由于在高离子强度下, 蒙脱石与羟基铁离子间的作用及羟基铁胶体颗粒的成分结构受到一定程度影响, 但需进一步证实。(5) 羟基铁离子—蒙脱石体系的 Cr 吸附率随 pH 值的变化规律有别于纯蒙脱石和铁的氧化物、氢氧化物, 与纯羟基铁离子体系对砷的吸附现象相似。在 pH=5 和 6 时 Cr 吸附率达最大, 这正是多数偏酸性土壤的 pH 值范围, 因此实际土壤条件适合羟基铁离子—蒙脱石体系对 Cr 的吸附。

参考文献:

- [1] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium [J]. *The Science of the Total Environment*, 1989, 86(1-2): 15-23.
- [2] Brigatti M F, Franchini G, Lugli C, et al. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(9): 1307-1316.
- [3] Bartlett R J, James B. Mobility and bioavailability of chromium in soils [A]. In: Nriagu J O, Nieboer E, eds. *Chromium in natural and human environments* [C]. New York: John Wiley & Sons, 1988. 267-304.
- [4] Weerasooriya R, Tobschall H J. Mechanistic modelling of chromate adsorption onto goethite [J]. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 162: 167-175.
- [5] Buerge I J, Hug S J. Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron (II) [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 4285-4291.
- [6] Taylor R W, Shen S Y, Bleam W F, et al. Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48(6): 648-654.
- [7] Brigatti M F, Lugli C, Cibir G, et al. Reduction and sorption of chromium by Fe (II)-bearing phyllosilicates: chemical treatments and X-ray adsorption spectroscopy (XAS) studies [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48(2): 272-281.
- [8] Abdel-Samad H, Watson P R. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 108: 371-377.
- [9] Khan S A, Rehman U R, Khan M A. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite [J]. *Waste Management*, 1995, 15(4): 271-282.
- [10] Ding M, de Jong B H W S, Roosendaal S J, et al. 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*, 2000, 64: 1209-1219.
- [11] Vujaković A D, Tomašević Čanović M R, Daković A S, et al. The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified dinophtilolite [J]. *Applied Clay Science*, 2000, 17: 265-277.
- [12] Ainsworth C C, Girvin D C, Zachara J M, et al. Chromate adsorption on goethite-effects of aluminium substitution [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53(2): 411-418.
- [13] Zachara J M, Ainsworth C C, Cowan C E, et al. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53(2): 418-428.
- [14] Karel M, William F. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models [J]. *En Sci Technol*, 1992, 26(12): 2357-2364.
- [15] Criscenti L J, Sverjensky D A. The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , and Cl^-) in divalent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solution [J]. *Am J Sci*, 1999, 299: 828-899.
- [16] Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 mol/L NaCl solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2361-2378.
- [17] Sylva R N. The hydrolysis of iron (III) [J]. *Rev Pure and Appl Chem*, 1972, 22: 115-132.
- [18] Byrne R H, Luo Y R, Young R W. Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70: 23-35.
- [19] Cornell R M, Giovanoli R, Schneider W. Review of the hydrolysis of iron (III) and the crystallization of

- amorphous iron (III) hydroxide hydrate [J]. Chem Tech Biotechnol, 1989, 46: 115-134.
- [20] Van Geen A, Robertson A P, Leckie J O. Complexation of carbonate species at the goethite surface; implication for adsorption of metal ions in natural waters [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 2073-2086.
- [21] Papassiopi N, Viršková E, Nenov V, et al. Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates; three parallel experimental studies [J]. Hydrometallurgy, 1996, 41: 867-873.
- [22] Meyer W R, Pulcinelli S H, Santilli C V, et al. Formation of colloidal particles of hydrous iron oxide by forced hydrolysis [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 273: 41-47.
- [23] Schneider W, Schwyn W. The hydrolysis of iron in synthetic, biological and aquatic media [A]. In: Stumm W, ed. Aquatic surface chemistry [C]. New York: Wiley Interscience, 1987. 167-188.
- [24] Kraepiel A M L, Keller K, Morel F M M. A model for metal adsorption on montmorillonite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 210: 43-54.
- [25] Ferreira E A, Helmy A K, de Bussetti S G. Interaction of Fe oxyhydroxide colloidal particles with montmorillonite [J]. Clay Minerals, 1995, 30: 195-200.
- [26] Thompson D W, Tahir N M. The influence of a smectite clay on the hydrolysis of iron (III) [J]. Colloids and Surfaces, 1991, 60: 369-398.

Adsorption of Chromate in System Hydroxy-Fe-montmorillonite

LIAO Li-bing^{1,2}, Donald G. Fraser²

(1. School of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Department of Earth Sciences, Oxford University, Parks Road, Oxford OX1 3PR, UK)

Abstract: Chromate ions have high affinity for soluble hydroxy-Fe species and for Fe-oxyhydroxide precipitates. The hydrolysis of Fe(III) and the growth of initially precipitated Fe(III) phases is, in turn, strongly affected by montmorillonite. In this paper, the adsorption of Cr(VI) in the system hydroxy-Fe-montmorillonite was studied. Four series of batch experiments were conducted by mixing montmorillonite, hydroxy-Fe and chromate in the following order: (1) Montmorillonite+hydroxy-Fe before addition of chromate; (2) Hydroxy-Fe+chromate before addition of montmorillonite; (3) Montmorillonite+chromate before addition of hydroxy-Fe; (4) Hydroxy-Fe+chromate. For each series, the effects of pH, ionic strength, temperature, initial Cr concentration and adsorption duration on the overall uptake of Cr in the system hydroxy-Fe-montmorillonite were studied. Results show that the uptake of Cr increases with the increase in ionic strength and decreases with the increases in temperature, initial Cr concentration and adsorption duration. Optimum pH values exist for Series 2, 3 and 4, but not for Series 1. These effects occur, to different extents, in the four series. On all experimental conditions, the hydroxy-Fe-montmorillonite system displayed very strong affinity for Cr with Series 3 containing the highest Cr adsorption capacity and Series 1 the lowest. The authors attribute this to the difference in mixing order adopted, resulting in more hydroxy-Fe (the main adsorbent for Cr) being adsorbed onto montmorillonite for Series 1 before the hydroxy-Fe is able to adsorb Cr, that is the case for Series 2 and 3. Discussions and explanations have been given to these experimental phenomena.

Key words: hydroxy-Fe; montmorillonite; chromate; adsorption.