

钛掺杂磁铁矿吸附去除水中亚甲基蓝的研究

杨士建^{1,2}, 何宏平¹, 吴大清¹, 陈冬³, 覃宗华^{1,2}, 袁鹏¹, 朱建喜¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

3. 合肥工业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230009

Yang Shijian^{1,2}, He Hongping¹, Wu Daqing¹, Chen Dong³, Qin Zonghua^{1,2}, Yuan Pen¹, Zhu Jianxi¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

3. School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Yang Shijian, He Hongping, Wu Daqing, et al. Removal of methylene blue by Ti-doped magnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6): 151-154

Abstract: In this study, a series of $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) were synthesized using a novel soft chemical method. The synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ was characterized using XRD and FTIR. The results show that synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ has a spinel structure and Ti was introduced into its structure. The introduction of Ti into magnetite structure increases the amounts of hydroxyl ($-\text{OH}$) on the surface of $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Then, the synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ was used as absorbents for the removal of methylene blue (MB) from solution. The experimental results indicate that with the increase of Ti in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, the absorption of MB on $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ was promoted remarkably and the absorption reached the equilibrium within 0.5 hour.

Key words: $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$; synthesis; characterization; absorption

摘要:用一种新的合成方法在水相中合成了钛磁铁矿($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$),并用XRD和FTIR对已合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 进行了表征。结果表明:合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 为立方晶系尖晶石结构,样品中的钛离子都已经进入 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 晶格中,且 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 表面羟基量随着钛掺杂量的增加而增加。随后,以亚甲基蓝为模拟染料污染物,考察了 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 的吸附性能。实验表明:钛掺杂能够显著促进 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附,吸附反应在0.5 h内就能达到吸附平衡。

关键词: $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$; 合成; 表征; 吸附性能

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2008)06-0151-04

染料废水一般难于直接被生物降解,往往需要结合其他处理方法,如吸附、化学氧化等进行综合处理。对染料废水吸附剂的研究一直是水处理领域的热点之一。目前应用或研究最多的吸附剂有活性炭、粘土、硅胶、树脂、沸石、壳质类和氧化铁矿物^[1]。但这些吸附剂大都以细微颗粒形式存在,固液分离十分困难。磁分离技术是一种高效、快速、经济的分离磁性颗粒物的方法,已经被广泛应用于矿业、微生

收稿日期:2008-11-01;修回日期:2008-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(40773060);国家高技术研究发展计划“863”探索性项目(2006AA03Z337)

作者简介:杨士建(1979—),男,工程师,硕士研究生,环境科学专业。E-mail: yangshijiangsq@163.com

物学和环境保护等领域。最常见的磁性材料就是磁铁矿,但磁铁矿作为吸附剂来说其性能一般,需要对其进行改性^[2]。

本文利用掺杂的方法合成了钛磁铁矿,以亚甲基蓝为模拟染料污染物,考察了在中性条件下钛磁铁矿去除水中染料的能力。

1 材料与方 法

1.1 钛磁铁矿的制备

(1)取适量七水合硫酸亚铁和四氯化钛溶于盐酸溶液中,该溶液中金属离子的总浓度约为 $0.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为防止铁离子和钛离子形成氧化物或氢氧化物沉淀,该溶液的 pH 值应保持在 1 以下。

(2)将适量含有 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠和 $0.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钠的溶液加热到 $90 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将等体积的金属离子溶液以 10 mL/min 的速率加入到上述热碱溶液中。在此过程中,反应体系以 500 r/min 的速度搅拌。待金属溶液滴加完毕,反应体系在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h 后,冷却至室温。为防止 Fe^{2+} 离子被空气中的氧气所氧化而导致合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 中含有其他氧化铁矿物相,整个反应都在氮气保护下进行^[3]。

(3)用离心机以 3500 r/min 离心 5 min 分离出合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 。分离出来的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 在超声清洗器中以沸蒸馏水清洗 5 min 后,再次离心。清洗 4 次后,收集黑色的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 样品,于真空干燥箱中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h。待 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 样品冷却后,用玛瑙研钵研磨,密封保存,备用。

用类似的方法(金属溶液中未加钛离子)合成了纯相磁铁矿^[3-5]。

1.2 钛磁铁矿的表征

粉末 X-射线衍射在日本理学 Rigaku D/max-2000 衍射仪上完成。扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。Cu K_α 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA。

傅立叶转换红外光谱在 Vector 33 红外光谱仪上完成,制样方法为溴化钾粉末压片法。谱图采集范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3 吸附实验

吸附等温线:在一系列干燥的 25 mL 离心管中,分别加入 60.0 mg $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 和 20.0 mL 亚甲基蓝溶液($20 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。反应体系的 pH 值为 6.8。离心管在摇床中以 200 r/min 的速度振荡 24 h 以达到吸附平衡。在吸附过程中,用空气浴将

反应温度控制在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。吸附反应平衡后,将离心管以 3500 r/min 离心 3 min,取上清液测量溶液中亚甲基蓝浓度。吸附在单位质量 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 上的亚甲基蓝含量(q_e)用下式计算:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

其中: C_i 和 C_e 分别是反应开始和达到吸附平衡时溶液中亚甲基蓝浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(20.0 mL); m 为钛磁铁矿的用量(60.0 mg)。

脱色动力学实验:亚甲基蓝脱色动力学实验在 500 mL 碘量瓶中进行,磁力搅拌器搅拌混匀,水浴控温。反应体系中亚甲基蓝初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 负载量为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应体系的 pH 值控制在 6.8。反应过程中,磁力搅拌器以 500 r/min 剧烈搅拌,充分混匀,未发现有 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 吸附在磁力转子上。定期从反应体系中取出 5 mL 反应液,立即以 3500 r/min 离心 3 min,分离出 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 。取上清液 2.00 mL 稀释至 25 mL,测量溶液中亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 钛磁铁矿的表征结果

2.1.1 XRD

合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.23, 0.50$ 和 0.78) 的 X-射线衍射图(图 1)与磁铁矿标准卡(JCPDS:

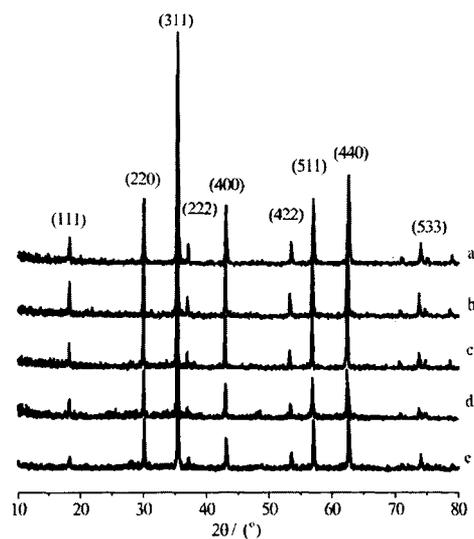


图 1 合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 的 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ a. $x=0$; b. $x=0.23$; c. $x=0.50$; d. $x=0.78$; e. $x=0.78$ 并经 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧

19-0629)基本吻合。这说明了合成的 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 具有立方晶系尖晶石结构。

为了判断这些样品中是否存在无定形 TiO_2 , 选取钛掺杂量最大的样品 $Fe_{2.22}Ti_{0.78}O_4$ 为研究对象, 将其在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下煅烧 8 h。煅烧后 $Fe_{2.22}Ti_{0.78}O_4$ 的 X-射线衍射图见图 1。如果合成的 $Fe_{2.22}Ti_{0.78}O_4$ 中存在无定形的 TiO_2 , 煅烧后, 无定形的 TiO_2 将结晶成为金红石。但是, 金红石的特征衍射峰在图 1e 中没有出现。因此合成的 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 中不存在无定形的 TiO_2 , 样品中的钛都已经进入磁铁矿的晶格中。Sherrer 公式计算结果显示, 所有合成 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 的平均粒径都在 120 nm 左右。

2.1.2 FTIR

氧化铁矿物的红外特征峰一般都出现在低波数范围内, 故对合成 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 的红外光谱的分析主要集中在 $400\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。图 2 为合成 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ ($x=0, 0.23, 0.50$ 和 0.78) 在 $400\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围的 FTIR 谱。

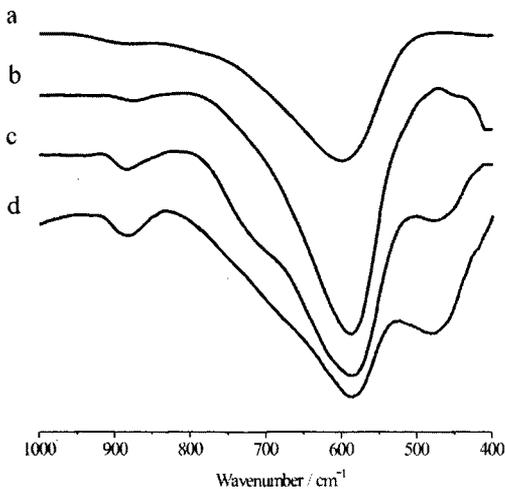


图 2 合成 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of synthetic $Fe_{3-x}Ti_xO_4$
a— $x=0$; b— $x=0.23$; c— $x=0.50$; d— $x=0.78$

图 2 显示了 3 个明显的特征振动峰: $470, 585$ 和 890 cm^{-1} 。 585 cm^{-1} 处的振动峰对应于磁铁矿中的 Fe—O 伸缩振动^[6-7], 470 cm^{-1} 处的振动峰与钛掺杂有关, 890 cm^{-1} 处的振动归属于面羟基的弯曲振动^[8]。图 2 还显示, 随着 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 中钛含量的增加, 890 cm^{-1} 处羟基弯曲振动峰的强度明显加强, 这说明随着钛掺杂量的增加, $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 表面羟基量明显增多。

2.2 吸附实验

2.2.1 吸附动力学曲线

亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附动力学曲线见图 3。

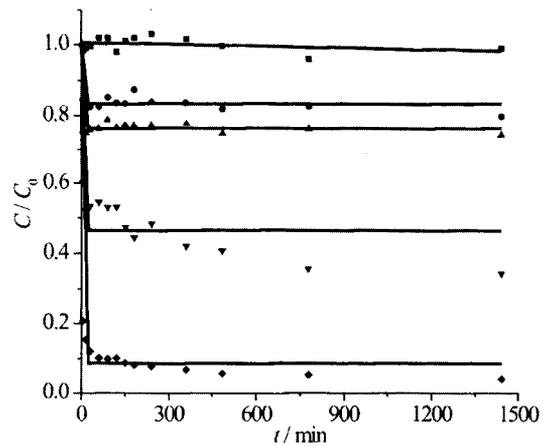


图 3 亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附的动力学曲线
Fig. 3 Absorption of MB on $Fe_{3-x}Ti_xO_4$
■—无 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$; ●— $x=0$; ▲— $x=0.23$; ▼— $x=0.50$;
◆— $x=0.78$

图 3 显示, 反应进行 0.5 h 后, 约 16%、23%、47% 和 88% 的亚甲基蓝分别被吸附在 Fe_3O_4 、 $Fe_{2.77}Ti_{0.23}O_4$ 、 $Fe_{2.50}Ti_{0.50}O_4$ 和 $Fe_{2.22}Ti_{0.78}O_4$ 上; 吸附平衡后, 大约 16%、23%、54% 和 91% 的亚甲基蓝分别被吸附在 Fe_3O_4 、 $Fe_{2.77}Ti_{0.23}O_4$ 、 $Fe_{2.50}Ti_{0.50}O_4$ 和 $Fe_{2.22}Ti_{0.78}O_4$ 上。这说明钛掺杂显著促进了亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附, 而且亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附速率很快, 0.5 h 基本能够达到吸附平衡。

2.2.2 吸附等温线

可以通过吸附等温线求得亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附容量^[9]。图 4 列出了 pH=6.8、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附等温线。

用 Langmuir 吸附等温模型对亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附等温线进行了拟合, 拟合结果见表 1。Langmuir 吸附等温模型的表达式如下

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

其中: q_m 是最大吸附容量, k_L 是吸附平衡常数。

表 1 显示, 亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ 上的吸附容量随着钛掺杂量的增加从 Fe_3O_4 的 $4.66\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $Fe_{2.77}Ti_{0.23}O_4$ 的 $5.91\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 再增加到

$\text{Fe}_{2.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_4$ 的 $18.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 直至 $\text{Fe}_{2.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_4$ 的 $42.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这也说明钛掺杂能够显著促进 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附。

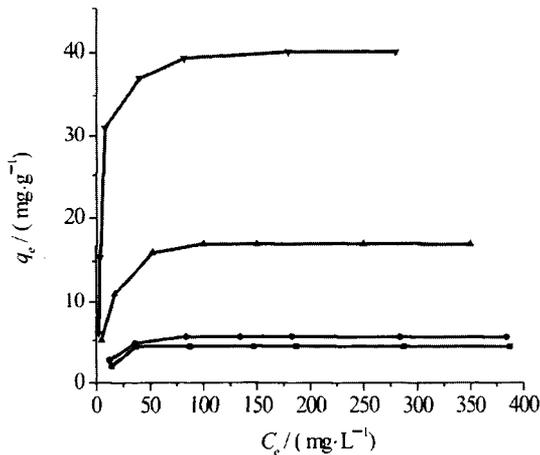


图4 亚甲基蓝在 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 上的吸附等温线
Fig. 4 Absorption isotherms of MB on $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$

■— $x=0$; ●— $x=0.23$; ▲— $x=0.50$; ▼— $x=0.78$

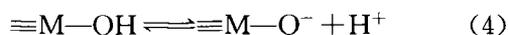
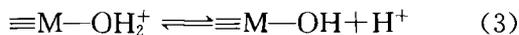
表1 亚甲基蓝在 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 上吸附等温线的 Langmuir 模型拟合参数

Table 1 Langmuir isotherm model constants for MB absorption on $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$

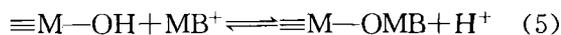
$\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
$x=0$	4.66	0.093	0.773
$x=0.23$	5.91	0.082	0.943
$x=0.50$	18.2	0.091	0.982
$x=0.78$	42.0	0.177	0.925

2.3 钛掺杂促进磁铁矿吸附亚甲基蓝的机理

对于 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 等金属氧化物来说,其水湿表面覆盖着大量羟基。这些羟基在水溶液中可以像溶解酸一样进行质子交换^[10]:



阳离子染料亚甲基蓝在 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 上的吸附可以表示为



其中 M 代表 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 表面上的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Ti^{4+} 离子。

图2显示,随着钛掺杂量的增大,合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 表面的羟基量明显增加。这可能是钛掺杂能够促进亚甲基蓝在 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 上吸附的主要原因。

3 结论

(1)合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 为立方晶系尖晶石结构,样品中的钛离子都已经进入 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 晶格中,而且钛掺杂能够引起 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 表面羟基量的增加。

(2)由于钛掺杂能够引起 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 表面羟基量的增加,故显著促进了 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附,且吸附反应在 0.5 h 内基本能够达到平衡。

References:

- [1] Wu R C, Qu J H. Removal of azo dye Acid Red B (ARB) by magnetic ferrite adsorbents[J]. China Environmental Science, 2003, 23(3): 235-239(in Chinese).
- [2] Wu R C, Qu J H. Removal of acid red B from water by surface modified Fe_3O_4 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(3): 435-439(in Chinese).
- [3] Yu W, Zhang T L, Zhang H, et al. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite[J]. Mater Lett, 2006, 60(24): 2998-3001.
- [4] Regazzoni A E, Urrutia G A, Blesa M A, et al. Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1981, 43: 1489-1943.
- [5] Sugimoto T, Matijevic E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels[J]. J Colloid Interface Sci, 1980, 74: 227-243.
- [6] Keiser J T, Brown C W, Heidersbach R H. The electrochemical reduction of rust film on weathering surfaces[J]. J Electrochem Soc, 1982, 129: 2686-2689.
- [7] Poling G W. Infrared reflection studies of the oxidation of copper and iron[J]. J Electrochem Soc, 1969, 116: 958.
- [8] Okamoto S. Structure of $\delta\text{-FeOOH}$ [J]. J Am Ceram Soc, 1968, 51: 594-599.
- [9] Wu R C, Qu J H, He H, et al. Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by absorption and catalytic combustion using magnetic CuFe_2O_4 powder[J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 48(1): 49-56.
- [10] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental organic chemistry[M]. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.

参考文献:

- [1] 武荣成,曲久辉. 用铁酸盐磁性吸附剂吸附去除偶氮染料酸性红 B[J]. 中国环境科学, 2003, 23(3): 235-239.
- [2] 武荣成,曲久辉. 表面改性 Fe_3O_4 去除水中酸性红 B 的研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(3): 435-439.