

文章编号: 1000-4734(2017)03-0357-09

铁、锰和铝氧化物吸附硒的行为研究

徐文坡^{1,3}, 朱建明^{2*}, 秦海波¹,
梁良^{1,3}, 谭德灿^{1,3}, 任堃²

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 表生环境中, 吸附是硒进入固相沉积环境的重要途径之一。为了厘清硒氧阴离子团吸附行为及其影响因素, 本文选择赤铁矿、二氧化锰和氧化铝作为吸附剂, 采用批次实验的方法, 研究了溶液 pH、硒浓度以及反应时间等对硒的吸附影响。结果表明: 为了达到较理想的吸附效果, 溶液的 pH 应控制在 4~6 之间, 在室温、pH 为 5 时, 赤铁矿、二氧化锰和氧化铝对亚硒酸盐的饱和吸附量分别约为 1.62×10^{-3} 、 0.33×10^{-3} 和 1.07×10^{-3} , 对硒酸盐的饱和吸附量分别约为 1.0×10^{-3} 、 0.55×10^{-3} ; 其吸附规律均符合 Langmuir 等温吸附方程, 且理论最大吸附量与实验得出的最大吸附量基本一致。运用准一级动力学、准二级动力学、Elvoich 方程和颗粒内扩散模型 4 种动力学模型对实验数据进行拟合, 发现硒吸附过程运用准二级动力学方程表示时相关性最好, 表明了硒氧阴离子团在铁、锰、铝氧化物表面的吸附过程较为复杂, 可能涉及表面物理吸附和颗粒扩散等过程。

关键词: 铁、锰、铝氧化物; 硒氧阴离子团; 等温吸附; 动力学

中图分类号: P599

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.03.015

作者简介: 徐文坡, 男, 1989 生, 博士研究生, 主要从事硒的同位素地球化学研究。E-mail: xuwenpo@mail.gyig.ac.cn

A Study on Selenium Oxyanions Adsorbed onto Iron/Manganese/Aluminum Oxides

XU Wen-po^{1,3}, ZHU Jian-ming^{2*}, QIN Hai-bo¹,
LIANG Liang^{1,3}, TAN De-can^{1,3}, REN Kun²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550081, China;

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing),

Beijing 100083, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Adsorption is one of the most important pathways for selenium (Se) infiltrating the solid deposits in supergene environment. In order to clarify the adsorption behavior of Se oxyanions and its influencing factors, we selected hematite, manganese dioxide and aluminum oxide as adsorbents, and applied batch experiments to research the effects of pH, Se concentration and contacting time on adsorption. Results show that the optimum pH range for attaining maximum adsorption should be 4–6. At pH=5 and room temperature, the maximum selenite adsorptions of hematite, manganese oxide and aluminum oxide are approximately 1.62×10^{-3} , 0.33×10^{-3} , and 1.07×10^{-3} , respectively while the maximum selenate adsorption of hematite, manganese oxide and aluminum oxide are approximately $1.0 \times$

收稿日期: 2016-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 41273029); 国家重点基础研究发展计划课题 (编号: 2014CB238903)

* 通讯作者, E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn

10^{-3} , 0.0×10^{-3} , and 0.55×10^{-3} , respectively. These adsorptions completely fit with the Langmuir isotherm and the stoichiometric adsorptions are close to the maximum adsorptions. The pseudo-first and pseudo-second order, Elvoich equations and intra-particle diffusion models were used to fit the experimental data, indicating that the pseudo-second-order kinetics model could best describe the adsorption behaviors. This result demonstrates that the adsorption process of $\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}$ on Fe/Mn/Al oxide surface are complicated, which may involve surface physical adsorption and particle diffusion.

Keywords: iron/manganese/aluminum oxide; selenium oxyanion; equilibrium isotherm; kinetics

硒是人和动物必不可少的微量元素之一。由于硒缺乏与硒中毒的阈值较小, 硒缺乏症(克山病、大骨节病等)和硒中毒在世界上的不同地方时有发生, 如美国加州圣华金河谷流域、中国湖北恩施和陕西紫阳上世纪均发生硒中毒事件^[1-4]。硒广泛存在于水体、土壤和岩石等储库中, 通过人类活动如采矿、农业生产、石油化学和工业生产等释放到环境中, 增加水体和土壤中的硒浓度, 对环境生态健康构成潜在威胁。硒中毒不仅取决于环境中过高的硒浓度, 也与硒的赋存形态密切相关。自然界中, 硒的存在形式依赖于环境的 pH 和 Eh^[5-9], 存在 4 种价态: -II 价(如 FeSe、CuSe)、0 价(元素硒)、IV 价(SeO_3^{2-} , HSeO_3^-)和 VI 价(SeO_4^{2-})。无机硒化物(如 FeSe、CuSe 等)以及元素硒均难溶于水, 趋向保留在土壤和沉积物中; 硒酸盐和亚硒酸盐具有较高的可溶性和易迁移性, 是水体中硒的主要的赋存形式^[7-10]。自然环境中, 除以上无机硒的存在形式外, 还存在着有机硒化合物, 如甲基硒、二甲硒(DMSe)等, 但其含量相对较低。目前, 由于硒酸盐和亚硒酸盐对生态系统存在潜在的危害, 当前研究的重点主要放在可溶态硒氧阴离子团上。已有的研究表明亚硒酸盐容易被金属氧化物、粘土矿物和有机质等吸附^[10-19], 但制约硒氧阴离子团吸附的因素较多, 仍然有待进一步的阐明, 因此有必要对硒氧阴离子团的吸附展开进一步的研究。

铁、锰和铝氧化物是自然界中的常见矿物, 其存在形式有很多种。铁氧化物有赤铁矿、针铁矿、水合氧化铁和磁铁矿等; 锰的氧化物有水钠锰矿、软锰矿和一氧化锰等; 铝的氧化物有三氧化二铝(α 、 β 、 γ 三种类型)和氢氧化铝等。这些氧化物具有较大的比表面积、较强的吸附能力, 常被用作吸附剂去除水中有毒有害元素(Se、Cu、

Cr、Zn、As 和 Cd 等)^[11, 16-27]。近年来, 研究者大多以水合氧化物为吸附剂, 研究硒吸附性能和吸附机制^[16, 17, 19, 21-27]。然而, 在铁、锰、铝氧化物中, 对晶体结构、物理化学性质相对稳定的赤铁矿、水钠锰矿和氧化铝等对硒的吸附研究却不多^[17, 18, 26, 27]。对比前人研究结果, 我们发现前人的研究在运用赤铁矿、水钠锰矿和氧化铝吸附硒的行为上缺乏一个系统的对比研究。

因此, 本研究选择自然界中常见的赤铁矿、二氧化锰和氧化铝进行对硒氧离子吸附的对比研究, 主要目的在于: (1) 比较 3 种氧化物吸附硒的能力, 估算他们吸附硒的最大吸附量; (2) 考察溶液的 pH 及电解质的离子强度对氧化物吸附硒的影响; (3) 探讨硒的吸附与反应时间的关系, 估算其吸附的平衡时间, 从而系统地揭示铁、锰、铝氧化物对硒氧阴离子团的吸附行为。

1 吸附实验

1.1 材料和实验准备

实验所用的吸附剂材料: 赤铁矿、二氧化锰和氧化铝均购买于阿尔法公司, 3 种吸附材料的粒径和比表面积均由购买厂商提供, 通过比表面积仪测定。其中, 赤铁矿的粒径为 20~60 nm, 比表面积为 $\sim 8.5 \text{ m}^2/\text{g}$; 二氧化锰的粒径为 $\sim 46 \mu\text{m}$, 比表面积为 $20 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$; 氧化铝的粒径为 $0.9 \sim 2.2 \mu\text{m}$, 比表面积为 $10 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

吸附质: 硒酸钾和无水亚硒酸钠固体购买于阿尔法公司。实验开始前, 分别取一定量的吸附质溶于 MQ 水中, 使其充分溶解, 配置 500 mL 浓度为 500×10^{-6} 的硒溶液。取 10 份 50 mL 硒酸盐 Se(VI) 和 10 份亚硒酸盐 Se(IV) 装于聚乙烯瓶中, 用 0.1 mol/L 或 1 mol/L 的氢氧化钠或盐酸调节 pH 值, 使 pH 范围分别为 3~12, 置于冰箱中, 4 °C 保存。硒标准溶液为 100 mg/L。

1.2 不同 pH、离子强度、反应时间的吸附实验

由于前人对氧化物吸附硒酸盐的研究较多, 本次实验主要研究 pH 对氧化物吸附亚硒酸盐的影响。同一氧化物, 分别配成 pH 分别为 3 至 12, 液固比为 1.5 g/L, 离子强度为 0.1 mol/L 的悬浮液, 充氮气 15 min, 加入一定量的硒溶液 (赤铁矿、氧化铝、二氧化锰吸附实验中分别加入 1.2×10^{-6} Se(IV)、 1.2×10^{-6} Se(IV)、 0.4×10^{-6} Se(IV)); 然后室温下置于振荡器 (~150/min) 上震荡 24 h, 0.22 μm 过滤, 保存清液。前人研究表明^[26-29], 溶液中的介质强度, 在一定程度上会影响金属离子的吸附行为, 基于此, 我们设计了 2 组不同离子强度 (0.01 mol/L 与 0.1 mol/L NaCl) 的实验, 探讨其对亚硒酸盐吸附的影响 (所加 Se(IV) 浓度、取样时间同上)。此外, 为了研究硒氧阴离子团在金属表面的吸附动力学规律, 获取相关的动力学参数, 分别加入一定量的硒 (对于赤铁矿, 分别加入 1.2×10^{-6} Se(IV) 和 0.4×10^{-6} Se(VI); 氧化铝则加入 1.2×10^{-6} Se(IV) 和 0.4×10^{-6} Se(VI); 二氧化锰中加入 0.4×10^{-6} Se(IV) 和 0.3×10^{-6} Se(VI)), 在不同的时间段内 (0~24 h) 取样, 所有实验取其上清液, 测定硒的含量。硒的测定采用氢化物发生-原子荧光法 (HG-AFS), 载流分别为 6% (v/v) 的盐酸介质, 0.2% NaOH 和 1.5% KBH_4 为还原剂^[34]。Se(IV) 可以直接上机测定, 但 Se(VI) 则要还先还原成 Se(IV) 才可上机测定, 其还原步骤为: 取一定体积的 Se(VI) 溶液于 25 mL 玻璃管, 使其介质为 5 mol/L HCl, 置于铝锭加热套中于 100 $^{\circ}\text{C}$ 还原 55 min, 保证 Se(VI) 完全转化为 Se(IV)。

1.3 等温吸附实验

本次等温实验在溶液 pH 为 5.0、液固比为 1.5 g/L、室温 (20 ± 2 $^{\circ}\text{C}$)、厌氧、0.1 mol/L 的 NaCl 溶液作为电解质溶液的条件下进行。首先, 分别称取赤铁矿、二氧化锰和氧化铝 450 mg 分别装于盛有 300 mL 的 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中, 搅拌均匀, 然后用 0.1 mol/L 或 1 mol/L 的氢氧化钠或者盐酸调节其 pH 值为 5.0。搅拌 12 h, 再次调节 pH 为 5.0, 均匀分成 15 份, 装入血清瓶中, 充氮气 15 min, 排除二氧化碳和氧气的干扰, 再次调节 pH 为 5.0。加入 pH 为 5.0 的硒溶液,

使 Se(IV) 浓度梯度分别为 0.25×10^{-6} 、 0.5×10^{-6} 、 1.0×10^{-6} 、 2.5×10^{-6} 、 5.0×10^{-6} 和 10×10^{-6} , 使 Se(VI) 浓度梯度分别为 0.3×10^{-6} 、 0.6×10^{-6} 、 0.9×10^{-6} 、 1.2×10^{-6} 、 3.0×10^{-6} 和 6.0×10^{-6} 。密封, 置于振荡器上震荡 (~150/min)。吸附 24 h 后, 取样 2 mL, 0.22 μm 水系过滤头过滤, 滤液保存在 5 mL 的 HDPE (高密度聚乙烯) 瓶中。

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附硒的影响

吸附实验中, 吸附效率的计算公式可表示为:

$$\text{吸附率}/\% = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (1)$$

式中, C_i 和 C_f 分别为吸附前和吸附达到平衡时上清液中硒的浓度 (mg/L)。

从图 1 可以看出, 在 $\text{pH} \leq 6.0$ 时, 铁、锰、铝氧化物对亚硒酸盐的吸附率高达 60% 以上, 但是随着 pH 的升高, 其吸附率逐渐降低; 在 $\text{pH} > 10$ 时, 其吸附率小于 10%。实验结果跟前人研究结果一致^[23-25], 均属于典型的阴离子吸附模式。一方面, 随着 pH 的升高, 溶液中的 H^+ 减少引起金属氧化物、 H^+ 和硒氧阴离子团 (SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-}) 三者之间的结合, 从而降低吸附量; 另一方面, 随着 pH 的升高, OH^- 在增加, 而 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 与 OH^- 均属于阴离子团, 会竞争金属氧化物的吸附位点。因此, 为了达到较好的吸附效果, 溶液的

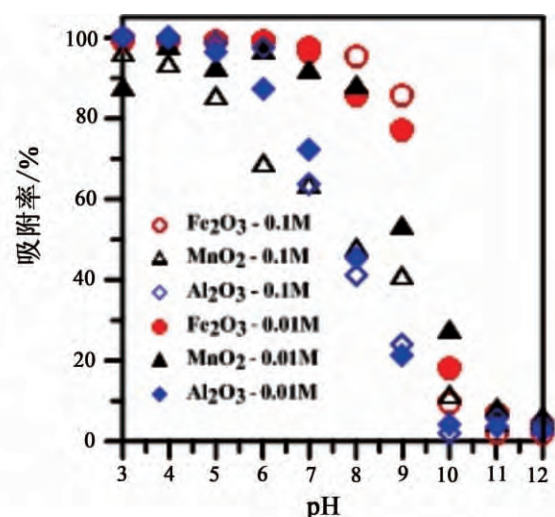


图 1 不同 pH 条件下, 亚硒酸盐溶液在三种氧化物表面的吸附曲线

Fig.1. Effect of pH on the adsorption of selenite onto three adsorbents at 0.01 M/0.1M NaCl.

pH 一般应该选择在 4~6 之间。

2.2 离子介质强度对吸附硒的影响

从图 1 可看出, 室温、厌氧条件下, pH 不改变时, 离子强度对赤铁矿、氧化铝吸附亚硒酸盐的影响较小。但对于二氧化锰, 情况则不同。0.01 mol/L 的离子强度下, 硒的吸附率高于 0.1 mol/L 的吸附率, 表明 Cl⁻ 会与亚硒酸根离子竞争二氧化锰表面的吸附位点或二氧化锰与亚硒酸根离子结合能力低。

2.3 反应时间对吸附硒的影响

从图 2a 中可看出, 在 pH = 5.0、离子强度为 0.1 mol/L 和厌氧条件下, 赤铁矿对亚硒酸盐的

吸附呈现出 2 个明显的阶段: 在第 1 阶段, 即吸附初期的 15 min 内, 吸附快速进行, 吸附量达到 0.70×10^{-3} ; 在第 2 阶段, 即 15~60 min 之间, 其吸附速度较为缓慢, 吸附量为 0.75×10^{-3} , 随后吸附量变化不大, 说明吸附平衡时间在 1 h 左右。而对于硒酸盐的吸附(图 2b), 则明显不同: 在初始反应的 15 min 内, 硒酸盐快速吸附, 且溶液中硒的量在接下来的时间里几乎不发生改变, 这说明其吸附在 15 min 内就达到了平衡。

从图 2c 可看出, 在 pH = 5、离子强度为 0.1 mol/L、初始反应的 15 min 内, 二氧化锰吸附亚硒酸盐基本达到了平衡。从图 2d 可看出二氧化锰几乎不吸附硒酸盐, 这与 Balistrieri 等^[17] 的

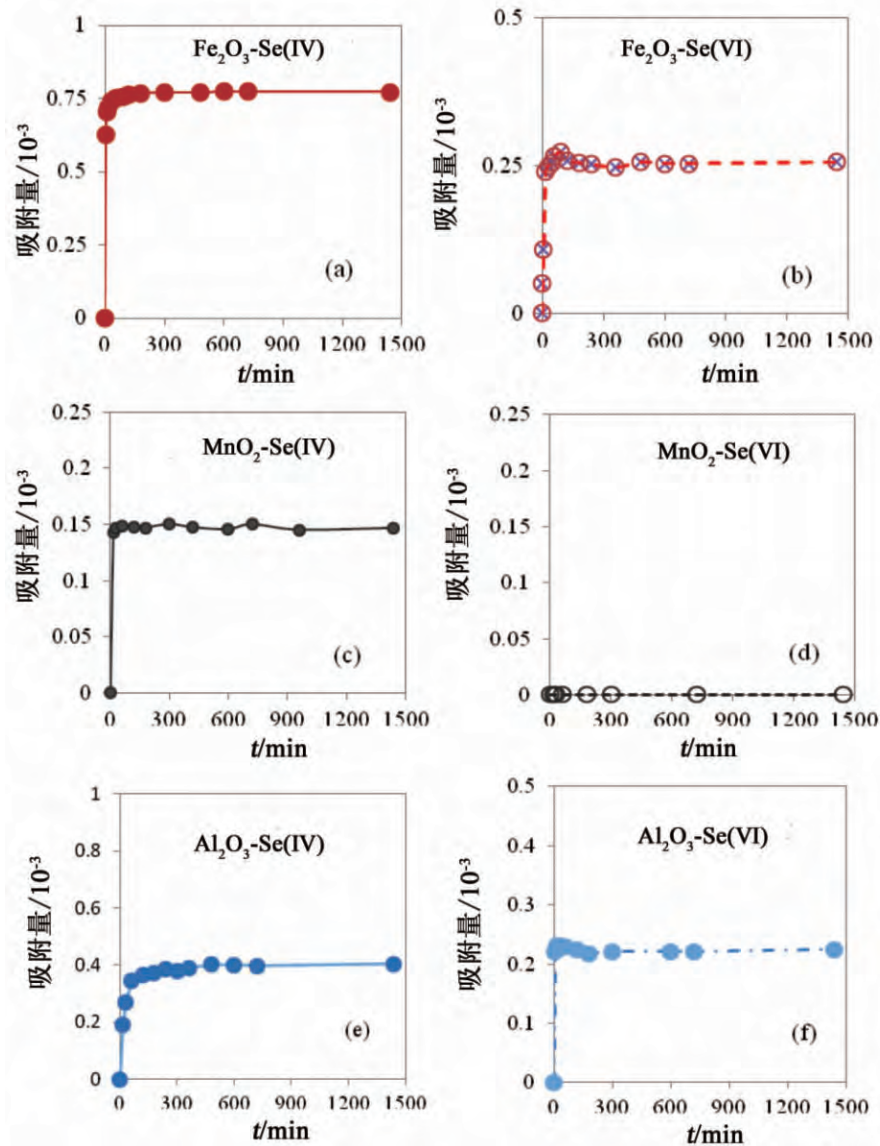


图 2 铁、锰、铝氧化物吸附硒的时间变化曲线

Fig.2. Effect of contact time on the adsorption of selenium onto different types of adsorbents.

实验结果一致,即二氧化锰对于硒氧阴离子团具有选择性吸附。对于氧化铝吸附亚硒酸盐(图 2e),其吸附趋势与赤铁矿吸附亚硒酸盐(图 2c)的相似,不同的是在吸附进行的 1 h 内,其吸附量快速增加至 0.35×10^{-3} ,吸附 1 h 后缓慢增加,吸附 5 h 后其吸附量达到 0.40×10^{-3} 后基本不再增加,即吸附达到了平衡。氧化铝吸附硒酸盐的趋势(图 2f) 同样与赤铁矿的(图 2b) 相似,均在吸附进行的 15 min 内达到了平衡。

比较这 3 种氧化物吸附硒的行为随着时间变化趋势,可以推测:赤铁矿和氧化铝吸附亚硒酸盐的吸附机理相似,他们并非是简单的物理吸附,其吸附过程分为多步进行,其中可能涉及到颗粒内部扩散。此外,赤铁矿和氧化铝吸附硒酸盐的吸附机理也大致相同。

2.4 初始浓度对吸附硒的影响

绘制吸附等温曲线时,分别以 Se(IV) 和 Se(VI) 初始浓度为横坐标,铁、锰、铝氧化物对硒的平衡吸附量为纵坐标。单位质量的氧化物吸附硒的量 Q_e 通过 (2) 式计算:

$$Q_e = (C_i - C_f) \times V / m \quad (2)$$

式中, m 为吸附剂质量 (g); V 为硒溶液的体积 (L)。

由图 3 可看出,在室温、pH=5.0、介质离子强度为 0.1 mol/L 的条件下,随着溶液中硒浓度的增加,铁、锰、铝氧化物的吸附量随之增加;但当吸附量达到一定程度后,铁、锰、铝氧化物吸附硒的增加量呈逐渐减少趋势。对于亚硒酸盐的吸附,从图 3a 可以看出,在室温、pH=5.0,离子

介质强度为 0.1 mol/L,反应 24 h 后,赤铁矿对 Se(IV) 的饱和吸附量最大,氧化铝次之,二氧化锰最小,分别为 1.95×10^{-3} 、 0.75×10^{-3} 和 0.34×10^{-3} 。对于 Se(VI) 的吸附,在室温、pH=5.0 和离子强度为 0.1 mol/L,反应 24 h 后,铁、锰、铝氧化物对 Se(VI) 的饱和吸附量也是赤铁矿最大,氧化铝次之,分别为 1.0×10^{-3} 和 0.55×10^{-3} 。二氧化锰几乎不吸附 Se(VI),这与二氧化锰的选择吸附性有关。

2.5 等温吸附曲线

分别应用 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温方程对数据进行拟合^[30-34]。Langmuir 吸附等温方程式为:

$$C_e / Q_e = 1 / (Q_m \times k_L) + C_e / Q_m \quad (3)$$

Freundlich 吸附等温方程式为:

$$\ln(Q_e) = \ln(k_f) + \ln(C_e) / n \quad (4)$$

Temkin 吸附等温方程的线性表达式为:

$$Q_e = a + b \ln(C_e) \quad (5)$$

式中, C_e 是吸附平衡时清液中的硒浓度 (mg/L) Q_e 是平衡吸附量 (10^{-3}) Q_m 是硒饱和吸附量 (10^{-3}) k_L 、 k_f 、 b 是相关的吸附平衡常数。 n 是不均系数常数,表示键的分散,一般认为 n 为 2~10 时,表明容易吸附,属于优惠型吸附; n 小于 0.5 时为难于吸附。

Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温方程为:

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - \beta \times \varepsilon^2 \quad (6)$$

其中,

$$\varepsilon = R \times T \times \ln(1 + 1/C_e) \quad (7)$$

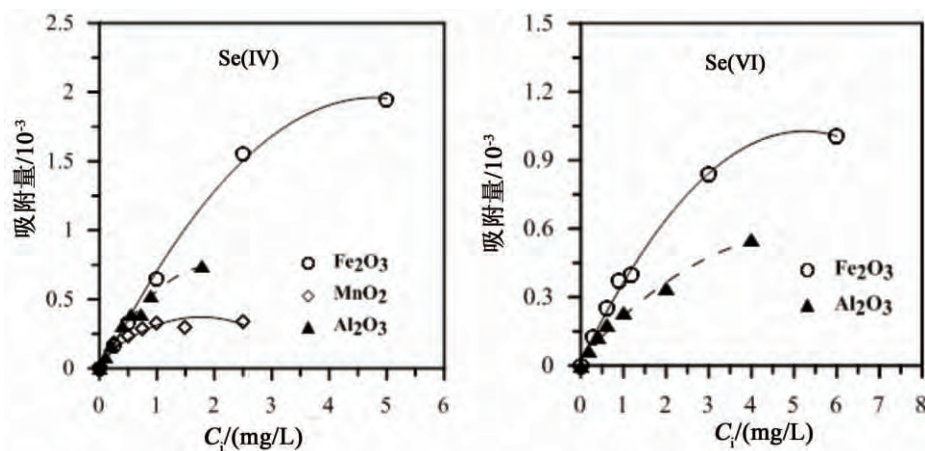


图 3 赤铁矿、二氧化锰、氧化铝对亚硒酸盐的等温吸附曲线 (a); 赤铁矿、氧化铝对硒酸盐的等温吸附曲线 (b)

Fig.3. Adsorption isotherm of selenium adsorption onto metal oxides: (a) selenite (b) selenate.

式中, β 是 D-R 常数, 与吸附平均自由能有关 ($\text{mol}^2/\text{kJ}^{-2}$), 由 $E = (2\beta)^{-1/2}$ 可计算出吸附平均自由能 (kJ/mol); ε 是波拉尼电位 (kJ/mol); R 为气体常数, $8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$; T 为温度 (K)。方程中涉及到的吸附平均自由能 E , 描述的是溶液中 1 摩尔浓度溶质自由转移到吸附剂表面的能量。如果 E 在 $8\sim 16\text{kJ/mol}$ 之间, 则说明吸附是由于离子交换引起的; 如果 $E < 8\text{kJ/mol}$, 则说明吸附是由诸如范德华力、氢键作用等物理作用引起的; 如果 $E > 16\text{kJ/mol}$, 则吸附是由化学作用引起的^[30]。实验数据拟合结果如表 1 所示。

从表 1 中可看出, 根据铁、锰、铝氧化物吸附亚硒酸盐的 4 种等温曲线的相关系数 R^2 来看, 其实用性遵循 $\text{Langmuir} > \text{Freundlich} > \text{Temkin} > \text{D-R}$ 模型。在 Langmuir 拟合曲线中, 拟合得出铁、锰、铝氧化物吸附亚硒酸盐的最大吸附量分别为 1.62×10^{-3} 、 0.33×10^{-3} 和 1.07×10^{-3} , 与实际的最大吸附量 1.95×10^{-3} 、 0.34×10^{-3} 和 0.75×10^{-3} 较为接近, 具有较高的参考价值。在 Freundlich 拟合曲线中, 铁、锰、铝氧化物求出的 n 值分别为 4.06、7.17、3.76, 介于 $2\sim 10$ 之间, 可见铁、锰、铝氧化物对于亚硒酸盐的吸附是优惠吸附, 说明铁、锰、铝氧化物对于亚硒酸盐的吸附具有选择吸附性。对于硒酸盐吸附, 其遵循 $\text{Freundlich} > \text{Langmuir} > \text{Temkin} > \text{D-R}$ 模型, 结论与前人相一致。由 Langmuir 等温曲线拟合得出铁、铝氧化物吸附硒酸盐的最大吸附量分别为 0.71×10^{-3} 和 $0.49 \times$

10^{-3} , 与实际得到的 1.0×10^{-3} 和 0.55×10^{-3} 较为接近, 表明 Langmuir 等温曲线同样适用于硒酸盐吸附。Freundlich 拟合曲线中, 铁、铝氧化物求出的 n 值分别为 0.59、0.62, 介于 $0.5\sim 1$ 之间, 可知, 铁、铝氧化物对于硒酸盐的吸附尽管不是优惠吸附, 但仍可以被吸附。

D-R 吸附等温方程中, 不论是亚硒酸盐还是硒酸盐, 计算得到的吸附平均自由能 E 如表 1 所示, 分别为 7.732kJ/mol 、 0.710kJ/mol 、 3.367kJ/mol 、 0.367kJ/mol 和 0.675kJ/mol , 均小于 8kJ/mol , 表明铁、锰、铝氧化物对硒的吸附是一个既有物理吸附也有化学吸附的复杂过程, 但以物理吸附为主。

为了确定铁、锰、铝氧化物是否为硒氧阴离子团的优惠型吸附剂, 用 $R_L = 1/(1+k_L \times C_i)$ 对 Langmuir 方程的吸附常数 k_L 进行分析, 并计算出各初始浓度的 R_L 值 (见表 2)。 R_L 是分离系数, 指示吸附类型, 与吸附质初始浓度相关。 $R_L < 1$ 表明吸附剂对吸附质的吸附较为容易, 属于优惠吸附; $R_L = 1$ 表明是线性吸附; $R_L > 1$ 表明吸附剂对吸附质的吸附为非优惠型^[36,37]。

从表 2 中的 R_L 值可知, 在不同的亚硒酸盐初始浓度下, 锰和铝氧化物的值 $R_L < 1.0$, 说明锰和铝氧化物容易吸附亚硒酸盐; 且表中 R_L 值与亚硒酸盐初始浓度呈反比, R_L 值随着亚硒酸盐的初始浓度的增加而递减。赤铁矿吸附亚硒酸盐, 低浓度时 $R_L \approx 1.0$, 随着亚硒酸盐初始浓度缓慢增

表 1 4 种等温吸附方程的参数

Table 1. Four isotherm models and their constants values for different types of adsorbents for Se oxyanions

吸附质		Se(IV)			Se(VI)		
吸附剂		赤铁矿	氧化锰	氧化铝	赤铁矿	氧化锰	氧化铝
Langmuir	$Q_{\text{实际}}/10^{-3}$	1.95	0.34	0.75	1.00		0.55
	$Q_m/10^{-3}$	1.62	0.33	1.07	0.71		0.49
	K	-0.0133	0.5957	0.1412	-3.7808		2.5292
	R^2	0.9973	0.9953	0.9798	0.7214		0.7843
Freundlich	n	4.065	7.1736	3.7552	0.594		0.6214
	K_f	258.27	0.3098	0.7434	1.007		6.272
	R^2	0.8888	0.9118	0.9237	0.9281		0.9456
Temkin	a	1.503	0.3757	0.7595	1.4885		0.3011
	b	0.1778	0.0733	0.126	1.1784		0.1031
	R^2	0.8197	0.8714	0.8837	0.6634		0.8737
D-R 模型	E	7.372	0.710	3.637	0.367		0.675
	β	0.009	0.992	0.038	3.704		1.097
	R^2	0.667	0.911	0.6973	0.5986		0.7091

表 2 不同初始浓度下铁、锰、铝氧化物吸附硒溶液的 R_L 值
Table 2. Values of R_L for different adsorbent types at various different concentrations of Se oxyanions

	初始浓度 / 10^{-6}	赤铁矿		氧化锰		氧化铝	
		K_L	R_L	K_L	R_L	K_L	R_L
Se(IV)	0.2		1.0027		0.8935		0.9725
	0.4		1.0054		0.8076		0.9465
	0.6		1.0080		0.7366		0.9218
	0.8	-0.0133	1.0108	0.5957	0.6772	0.1412	0.8985
	1.0		1.0134		0.6266		0.8762
	2.0		1.0273		0.4563		0.7797
Se(VI)	0.2		4.1009				0.6641
	0.4		-1.9519				0.4971
	0.6		-0.7883				0.3972
	0.8	-3.7807	-0.4939			2.5292	0.3308
	1.0		-0.3596				0.2834
	2.0		-0.1524				0.1651

注: $R_L = 1/(1+k_L \times C_i)$ k_L 为等温吸附常数.

加, 但均近似为 1.0, 表明赤铁矿对亚硒酸盐的吸附为线性吸附。对于硒酸盐的吸附, 尽管赤铁矿和氧化铝的 $R_L < 1.0$, 但高浓度时其 R_L 近似为 0, 表明高浓度时为非优惠型吸附, 低浓度时则为优惠型吸附。

2.6 硒吸附的动力学研究

分别用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程和颗粒内扩散方程对硒的吸附动力学进行探讨^[34-38]。准一级动力学方程:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - k_1 \times t / 2.303 \quad (8)$$

准二级动力学方程为:

$$t/Q_t = 1/(k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e \quad (9)$$

Elovich 方程为:

$$Q_t = a + b \ln t \quad (10)$$

颗粒内扩散方程为:

$$Q_t = k_p \times t^{1/2} + C \quad (11)$$

式中, Q_e 是平衡时的硒吸附量 (10^{-3}), Q_t 是 t 时

刻硒吸附量 (10^{-3}), t 为反应时间, k_1 (/min) 和 k_2 (g/mg·min) 分别为准一级和准二级速率参数, a 、 b 为常数, k_p 为颗粒扩散速率参数 ($\text{mg/g}^{1/2} \cdot \text{min}^{1/2}$), C 表征了边界层效应的程度。实验数据拟合结果见表 3 所示。

从图 4 及表 3 中可看出, 亚硒酸盐在铁、锰、铝氧化物表面的吸附动力学行为均符合以上 4 种动力学方程, 其拟合程度为, 准二级动力学方程 > Elovich 方程 > 准一级方程 > 颗粒扩散方程。然而, 硒酸盐在铁、锰、铝氧化物表面的吸附动力学行为, 由于其表面吸附平衡时间较短, Elovich 方程、准一级方程、颗粒扩散不能很好地拟合其动力学行为, 但准二级动力学方程则可以。这说明硒酸盐和亚硒酸盐在铁、锰、铝氧化物表面吸附的机制存在差别。Peak 等^[26] 认为硒酸盐在吸附剂表面倾向于形成外圈络合物, 亚硒酸盐则倾向于形成内圈络合物。

从图 2 可以看出, 在铁、锰、铝氧化物吸附亚硒酸盐的初期, 吸附量快速增加, 后期增加缓慢。结合吸附动力学方程拟合结果, 说明在吸附过程中硒氧阴离子团在颗粒内部的扩散不是唯一的控速阶段。Findon 等^[20] 认为吸附速率受 4 种因素影响: ①溶液中的溶质分子向吸附剂颗粒周围的液膜扩散; ②由液膜向颗粒表面扩散 (颗粒外部扩散); ③颗粒外部吸附位点向内部吸附点位扩散 (表面扩散或孔隙扩散) 和 ④一些涉及化学吸附、离子交换、沉淀 (共沉淀) 或络合的反应。因此, 可以认为吸附初期的控速阶段为液膜扩散和颗粒外部扩散, 而吸附后期为颗粒内部扩散和其他反应控制。同样地, Acharya 等^[38] 认为初期的吸附速率取决于边界层扩散, 而后期的吸附速率则由颗粒的内部扩散控制。但是, 要厘清吸附过程中硒氧阴离子团在铁、锰、铝氧化物表面确切的吸附机制, 还有待同步辐射精细结构谱的进一步研究。

表 3 金属氧化物吸附亚硒酸盐的动力学参数

Table 3. The parameters of kinetic models for selenite by different adsorbents

吸附剂	准一级方程		准二级方程			Elovich			颗粒扩散		
	R^2	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	a	b	R^2	I	k_p
赤铁矿	0.9033	0.009	0.9962	1.8662	0.0033	0.9642	1.3416	0.4049	0.9016	2.2138	0.0483
氧化锰	0.8881	0.0491	1	0.2772	5.0140	0.8158	0.2334	0.0078	0.8434	0.2251	0.0074
氧化铝	0.8916	0.0054	0.9997	0.7526	0.1573	0.9937	0.2318	0.0469	0.811	0.4976	0.0098

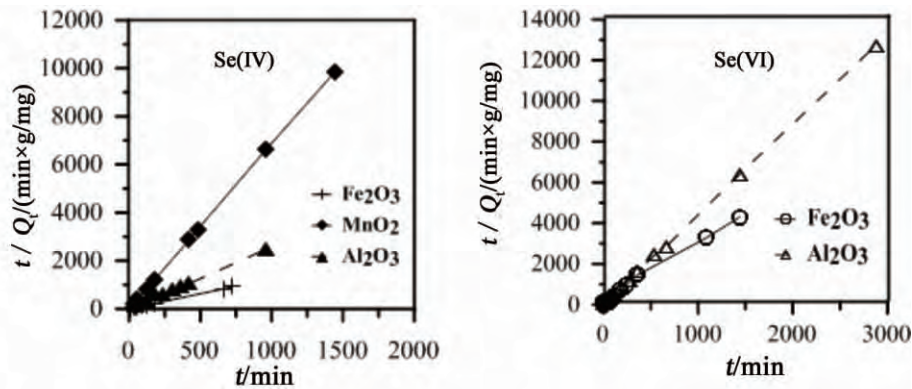


图4 准二级动力学方程对硒溶液吸附在不同类型氧化物表面的拟合曲线: (a) 亚硒酸盐, (b) 硒酸盐
Fig.4. Pseudo second order plots for adsorption of selenium onto different types of adsorbents: (a) Se(IV) (b) Se(VI).

3 结 论

(1) 随着 pH 的增加,铁、锰、铝氧化物对硒阴离子团的吸附率降低,这可能是 pH 改变了氧化物表面的电荷。为了达到理想的吸附效果,溶液中的 pH 应该控制在 4~6 之间。

(2) 溶液中的离子强度会对某些氧化物的吸附行为造成影响。通过实验,发现离子介质强度对于赤铁矿吸附亚硒酸盐的影响较小,但对于二氧化锰对亚硒酸盐的吸附则会造较大的影响,适宜的介质浓度应该在 0.01 mol/L。

(3) 在 pH=5、0.1 mol/L NaCl、硒浓度为 0~8 mg/L 时,赤铁矿吸附亚硒酸盐/硒酸盐的饱和吸附量均为最大,分别为 1.95×10^{-3} 和 1.0×10^{-3} ,氧化铝次之,分别达到 0.75×10^{-3} 和 0.55×10^{-3} ;二氧化锰最小,且只吸附亚硒酸盐,其饱和吸附量为 0.34×10^{-3} 。通过等温吸附方程拟合发现,对于亚硒酸盐,4 种等温方程遵循 Langmuir >

Freundlich > Temkin > D-R 模型;而对于硒酸盐,其实用性遵循 Freundlich > Langmuir > Temkin > D-R 模型。其中,通过 Langmuir 等温方程计算得出的铁、锰、铝氧化物对亚硒酸盐的最大吸附量分别为 1.62×10^{-3} 、 0.33×10^{-3} 和 1.07×10^{-3} ,铁、铝氧化物对硒酸盐的最大吸附量为 0.71×10^{-3} 和 0.49×10^{-3} ,与实际得出的最大吸附量基本一致。由 D-R 等温方程拟合可知,铁、锰、铝氧化物对硒的吸附涉及物理、化学吸附,但以物理吸附为主。

(4) 赤铁矿吸附硒的平衡时间大约为 0.5 h,二氧化锰吸附亚硒酸盐的平衡时间为 45 min,氧化铝吸附亚硒酸盐的平衡时间约为 4 h,吸附硒酸盐的平衡时间约为 15 min,其吸附动力学方程均符合准二级动力学方程 ($R^2 > 0.99$)。

致 谢: 本实验的样品准备以及浓度测定,得到了课题组路凯硕士、戴余优硕士等的帮助,谨此致谢。

参 考 文 献:

- [1] Wilber, C G. Toxicology of selenium a review. *Clinical Toxicology*, 1980, 17, 171-230.
- [2] Foster, L H, Sumar, S. Selenium in health and disease: A review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37, 1997, 211-228.
- [3] Combs Jr, G F. Selenium in global food systems [J]. *British Journal of Nutrition*, 2001, 85, 517-547.
- [4] Navarro-Alarcón, M, Lopez-Marín, M C. Selenium in food and the human body A review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 249, 347-371.
- [5] Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, et al. Selenium in soil and endemic diseases in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 284(1-3): 227-235.
- [6] Zhu J M, Zuo W, Liang X B, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(3): 461-467.
- [7] Zhu J M, Wang N, Li S H, et al. Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 392(2-3): 252-261.

- [8] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 王明仕, 汪福顺, 刘世荣. 环境中硒存在形式的研究现状 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22, 75-81.
- [9] 秦海波, 朱建明, 李社红, 雷磊, 尚林波. 环境中硒形态分析方法的研究进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27, 181-185.
- [10] 魏显有, 刘云惠, 王秀敏, 檀建新. 土壤中硒的形态分布及有效态研究 [J]. 河北农业大学学报, 1999, 22, 20-23.
- [11] Zhu, J M, Johnson, T M, Clark, S K, Zhu, X K, Wang, X L. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126, 228-249.
- [12] Manceau, A, Charlet, L. The Mechanism of Selenate Adsorption on Goethite and Hydrated Ferric Oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 168, 87-93.
- [13] Kuan, W H, Lo, S L, Wang, M K, Lin, C F. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand [J]. *Water Research*, 1998, 32, 915-923.
- [14] Peak, D, Saha, U K, Huang, P M. Selenite Adsorption Mechanisms on Pure and Coated Montmorillonite: An EXAFS and XANES Spectroscopic Study [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70, 192-203.
- [15] Kamei-Ishikawa, N, Tagami, K, Uchida, S. Sorption kinetics of selenium on humic acid [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 274, 555-561.
- [16] Balistrieri, L S, Chao, T T. Selenite Adsorption by Goethite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51, 1145-1151.
- [17] Balistrieri, L S, Chao, T T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54, 739-751.
- [18] Catalano, J G, Zhang, Z, Fenter, P, Bedzyk, M J. Inner-sphere adsorption geometry of Se(IV) at the hematite(100)-water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297, 665-671.
- [19] Das, S, Jim Hendry, M, Essilfie-Dughan, J. Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 28, 185-193.
- [20] Findon, A, McKay, G, Blair, H S. Transport studies for the sorption of copper ions by Chitosan [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 1993, 28, 173-185.
- [21] Zhang, P, Sparks, D L. Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption/Desorption at the Goethite Water Interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24, 1848-1856.
- [22] Manceau, A. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH)₆ edges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 3647-3653.
- [23] Foster, A L, Brown, G E, Parks, G A. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67, 1937-1953.
- [24] Szlachta, M, Gerda, V, Chubar, N. Adsorption of arsenite and selenite using an inorganic ion exchanger based on Fe-Mn hydrous oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 365, 213-221.
- [25] Wijnja, H, Schulthess, C P. Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al(Hydr) oxide Surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229, 286-297.
- [26] Peak, D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 303, 337-345.
- [27] Rovira, M, Gimenez, J, Martinez, M, Martinez-Llado, X, de Pablo, J, Marti, V, Duro, L. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150, 279-284.
- [28] 朱建明, 李璐, 秦海波, 李社红. 高压密闭罐溶样-氢化物原子荧光法测定环境样品中的硒 [J]. *矿物学报*, 2008, 28, 187-190.
- [29] Hayes, K F, Papelis, C, Leckie, J O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 125, 717-726.
- [30] Ahmad, S, Khalid, N, Daud, M. Adsorption studies of lead on lateritic minerals from aqueous media [J]. *Separation Science and Technology*, 2002, 37, 343-362.
- [31] El-Ashtoukhy, E-S Z, Amin, N K, Abdelwahab, O. Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent [J]. *Desalination*, 2008, 223, 162-173.
- [32] Acharya, J, Sahu, J N, Mohanty, C R, et al. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149, 249-262.
- [33] Goh, K H, Lim, T T, Banas, A, Dong, Z. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, 818-827.
- [34] 孙媛媛, 曾希柏, 白玲玉. Mg/Al 双金属氧化物对 As(V) 吸附性能的研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31, 1377-1385.
- [35] Azizian, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276, 47-52.
- [36] Saha, U K, Liu, C, Kozak, L M. Kinetics of selenite adsorption on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68, 1197-1204.
- [37] Wu, X M, Wang, Y L, Xu, L L, et al. Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: Equilibrium, kinetics and column studies [J]. *Desalination*, 2010, 256: 136-140.
- [38] Trivedi, P, Axe, L A. Comparison of Strontium Sorption to Hydrous Aluminum, Iron, and Manganese Oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 218, 554-563.