

超重力法制备 FeS 及其 Al₂O₃ 负载改性后 脱汞性能研究

吕俊辉^{1,2,3}, 栗秀萍^{1,2,3*}, 于洋^{1,2,3}, 王正恬^{1,2,3}

(1. 中北大学化学与化工学院, 山西 太原 030051;

2. 中北大学, 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051;

3. 中北大学, 煤与煤层气共采全国重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 采用撞击流-旋转填料床 (IS-RPB) 结合共沉淀法获取粒径小且分布均匀的 FeS 粉体, 利用浸渍法对其进行负载型改性得到复合材料 FeS/Al₂O₃, 并利用其进行脱汞性能探究。利用扫描电镜、X 射线衍射仪和能谱仪对复合材料的组成和形貌结构进行表征; 利用粒度分析仪测试 FeS 粉体的粒径分布; 利用原子吸收分光光度计测试脱汞率, 考察吸附剂用量、处理时间、pH、共存离子等对脱汞效果的影响。结果表明, 超重力法制备纳米 FeS 的最佳条件为: $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$, 超重力因子为 106.6, 撞击初速度为 9.43 m/s, 此时, 得到的 FeS 的粒径小 ($D_{50} = 91 \text{ nm}$) 且分布很窄 (68~114 nm)。FeS/Al₂O₃ 复合材料的脱汞最佳条件为: pH 为 6, 吸附材料质量浓度为 2.0 g/L, 处理时间为 240 min, 此时, 脱汞率可达 99.96%, 最大饱和吸附容量为 1 775.9 mg/g, 出水质量浓度为 0.04 mg/L。

关键词: 超重力技术; FeS/Al₂O₃; Hg(II); 废水

中图分类号: TQ138.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0148-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.028

Preparation of FeS by supergravity method and study on mercury-removal properties of Al₂O₃ loading modified FeS

LV Jun-hui^{1,2,3}, LI Xiu-ping^{1,2,3*}, YU Yang^{1,2,3}, WANG Zheng-tian^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China;

3. State Key Laboratory of Coal and CBM Co-Mining, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: FeS powder with small and uniformly distributed particle size is obtained through using the impinging stream-rotating packed bed (IS-RPB) combined with the coprecipitation method, and is supported and modified through impregnation to prepare FeS/Al₂O₃ composite material that is then used to evaluate mercury removal performance. The composition and morphology of the composite material are characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and energy dispersive spectroscopy. The particle size distribution of FeS powder is tested through using a particle size analyzer, and the mercury removal rate is detected by using an atomic absorption spectrophotometer, examining the effects of adsorbent dosage, treatment time, pH, and coexisting ions on mercury removal efficiency. Results indicate that the optimal conditions for preparing nano-FeS via supergravity method are as follows: $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, supergravity factor is 106.6, and initial impinging velocity is $9.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Under these conditions, the obtained FeS has a small particle size ($D_{50} = 91 \text{ nm}$) and a narrow particle size distribution (68–114 nm). The optimal conditions for mercury removal by FeS/Al₂O₃ composite material are as follows: pH = 6, the mass concentration of adsorbent is $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and treatment time is 240 minutes. Under these conditions, the mercury removal rate can reach 99.96%, with a maximum saturated adsorption capacity of $1 775.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and an effluent concentration of $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: supergravity technology; FeS/Al₂O₃; Hg(II); wastewater

汞(Hg)是一种广泛存在的、易传播的污染物, 毒性很高且易在生物体内富集。环境中的汞有 3 种来源: 自然排放、人为排放以及沉积的汞再排放^[1]。我国人为有意识的汞排放的主要来源是聚氯乙烯的生产和氯碱工业, 其中电石法生产聚氯乙烯行业中

的用汞量大约占总用汞量的 70%^[2], 其中会用到汞触媒催化剂, 随后氯化汞会进入到后续的各个流程中, 最后形成汞废水排出, 对生态环境保护造成了严峻挑战。目前处理汞废水的方法主要有电解法、离子交换法、微生物法、沉淀法、吸附法等^[3]。其中硫

收稿日期: 2024-01-05; 修回日期: 2024-07-10

基金项目: 山西省自然科学基金(201901D111136)

作者简介: 吕俊辉(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为材料与化工, 18236900358@163.com; 栗秀萍(1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为超重力技术、污水处理, 通讯联系人, lxpzhongxin@126.com。

化物沉淀法操作简单、处理速度快、工艺成熟,应用最为广泛。然而,硫化物的用量难以准确把控,往往为了达到处理标准而加入过量的硫化物,从而造成二次硫污染。

铁基纳米材料 FeS 具有比表面积大、表面反应活性强、成本低廉和易于回收等优点,广泛应用于重金属的脱除中,同时可以很大程度上解决二次硫污染的问题^[5]。随着纳米技术的发展,研究出多种制备纳米 FeS 的方法,主要有生物法、高能机械研磨法、溶剂热法和共沉淀法等^[6]。用传统方法制备的纳米材料往往粒径大且不稳定、容易团聚,大大降低了比表面积,除汞效率也比较低。针对该问题,在撞击流-旋转填料床中制备纳米 FeS,利用超重力技术强化传质和反应过程,同时选取具有多孔、化学性质稳定等特点的 Al₂O₃ 作为负载材料,采用浸渍法合成 FeS/Al₂O₃ 复合材料,通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线能谱仪(EDS)等手段对吸附材料进行表征,通过恒温水浴振荡器研究不同实验条件下吸附剂对 Hg(II) 的吸附效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

试剂:九水合硫化钠(Na₂S·9H₂O)、七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O),均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;γ-氧化铝(γ-Al₂O₃),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司生产;硫化亚铁(FeS,化学纯)、氯化汞(HgCl₂,分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:纳米粒度电位仪(Nano-ZS90),英国马尔文(Malvern)生产;原子吸收分光光谱仪(AA-6300),日本岛津(SHIMADZU)制作所生产;X-射线衍射仪(D8 Advance),布鲁克仪器有限公司生产;扫描电镜(GeminiSEM 300),德国蔡司仪器有限公司生产。

1.2 材料的制备

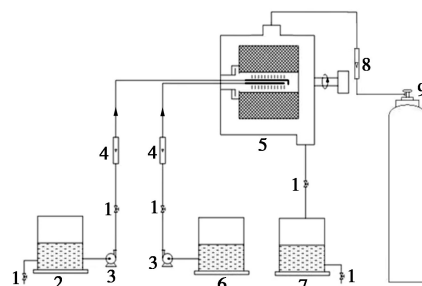
1.2.1 超重力法 FeS 的制备

FeS 最常用的合成方法是共沉淀法,其反应机理为:



以 FeSO₄·7H₂O 和 Na₂S·9H₂O 为原料,用无氧水配制浓度 $c = 0.10 \text{ mol/L}$ 的 Fe²⁺ 和 S²⁻ 溶液。氮气保护下在如图 1 的装置中进行整个反应。将配制好的溶液分别加入到撞击流-旋转填料床的 2 个储槽内,调节流量(60 L/h)和电动机转速(800 r/min),

两股液体经泵获得一定初速度相向撞击,进行初次混合和反应,然后在离心力的作用下被切割成微小的单元,反复碰撞,进行第 2 次混合反应,之后在重力作用下由填料层外壳流入成品收集槽中。反应结束后将收集到的悬浊液沉降富集,然后洗涤、离心,直至溶液为中性,最后经真空冷冻干燥 12 h 后得到黑色纳米 FeS 粉末。



1—阀门;2、6—原料罐;3—泵;4—转子流量计;
5—IS-RPB 主体(内径:90 mm,外径:195 mm,填料轴向高度:
60 mm,喷嘴直径:1.5 mm);7—成品罐;8—气体流量计;
9—氮气钢瓶

图 1 超重力法制备纳米 FeS 工艺流程

1.2.2 FeS/Al₂O₃ 复合材料制备

在 250 mL 锥形瓶中加入一定量制备好的 FeS 和 100 mL 无氧水,确定理论负载比(30%),加入一定量的 Al₂O₃,水浴加热并超声搅拌 1 h。以无氧水和无水乙醇为溶剂反复洗涤、离心,直至溶液为中性,最后将 FeS/Al₂O₃ 真空冷冻干燥 12 h 后,得到干燥的 FeS/Al₂O₃ 复合材料,保存备用。

1.2.3 吸附剂性能评价

在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL(pH=6,初始质量浓度为 100 mg/L)模拟含汞废水,并加入一定量的 FeS/Al₂O₃ 复合材料,在恒温水浴振荡器中进行反应,室温,转速为 180 r/min,反应 4 h。震荡完毕后立即取样,经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,采用火焰原子吸收分光光度法测定 Hg²⁺ 浓度。为考察 FeS/Al₂O₃ 复合材料对 Hg(II) 吸附性能的指标,计算 Hg(II) 脱除率:

$$\eta = [(c_0 - c_t) / c_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中: η 为去除率; c_0 为 Hg(II) 初始浓度; c_t 为 t 时刻 Hg(II) 残余浓度。

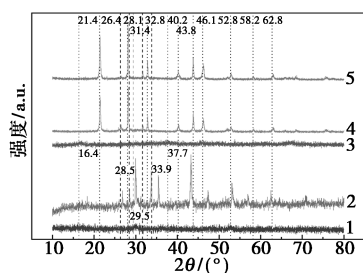
2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 X 射线衍射(XRD)分析

通过 XRD 对制备的吸附剂及其吸附过 Hg(II)

后的材料进行晶型分析,结果如图 2 所示。从图 2 谱线 1 中可以看出,传统搅拌釜(CSTR)制备的 FeS 没有明显的特征峰,峰型比较杂乱,只在 2θ 为 29.5° 处出现 1 个较弱的特征峰,说明其结晶度差,以玻璃态为主^[8],这是传统搅拌釜混合不均匀导致。从图 2 谱线 2 中可以看出,IS-RPB 制备的 FeS 在 2θ 为 28.5° 和 33.9° 处出现了明显的特征峰且峰型尖锐,对应 PDF 卡片 FeS 的(111)和(101)晶面,说明超重力条件下制备的 FeS 结晶度更好。从图 2 谱线 3 中可以看出,FeS/Al₂O₃ 复合材料峰型杂乱,且仅在 2θ 为 16.4° 和 37.7° 处出现不明显的 2 个峰,分别对应 FeS₂ 的(010)和 Al₂O₃ 的(213)晶面,说明 FeS 成功地负载在 Al₂O₃ 表面。从图 2 谱线 4、谱线 5 中可以看出,IS-RPB 制备的 FeS 吸附后和 FeS/Al₂O₃ 复合材料吸附后,在 2θ 为 21.4° 、 28.1° 和 32.8° 等处出现了明显的特征峰,其与 HgCl₂ 的 PDF 卡片相吻合,是溶液里残留的 HgCl₂,干燥后混在材料中所致,而在 2θ 为 26.4° 和 31.4° 处出现 2 个相对较弱的峰,且 2d 峰型相对尖锐,对应 PDF 卡片 HgS 的(101)和(012)晶面,说明吸附过程中有 HgS 沉淀产生,与 Gong 等^[9] 研究结果一致,且负载后 HgS 的结晶度略降低。



1—CSTR 制备的 FeS;2—IS-RPB 制备的 FeS;
3—FeS/Al₂O₃ 复合材料;4—IS-RPB 制备的 FeS 吸附后;
5—FeS/Al₂O₃ 复合材料吸附后

图 2 X 射线衍射图

2.1.2 扫描电镜(SEM)分析

通过 SEM 对所制备的吸附剂及其吸附 Hg(II) 后的材料的表面形貌的变化进行表征,结果如图 3 所示。IS-RPB 制备的 FeS 表面粗糙多孔,吸附后表面出现明显的改变,结构被破坏,其表面呈现银白色。同时复合材料 FeS/Al₂O₃ 表面相对光滑,存在空隙,空隙中负载有小颗粒,说明 FeS 成功负载在 Al₂O₃ 表面。而复合材料 FeS/Al₂O₃ 吸附后,形貌出现了明显的变化。

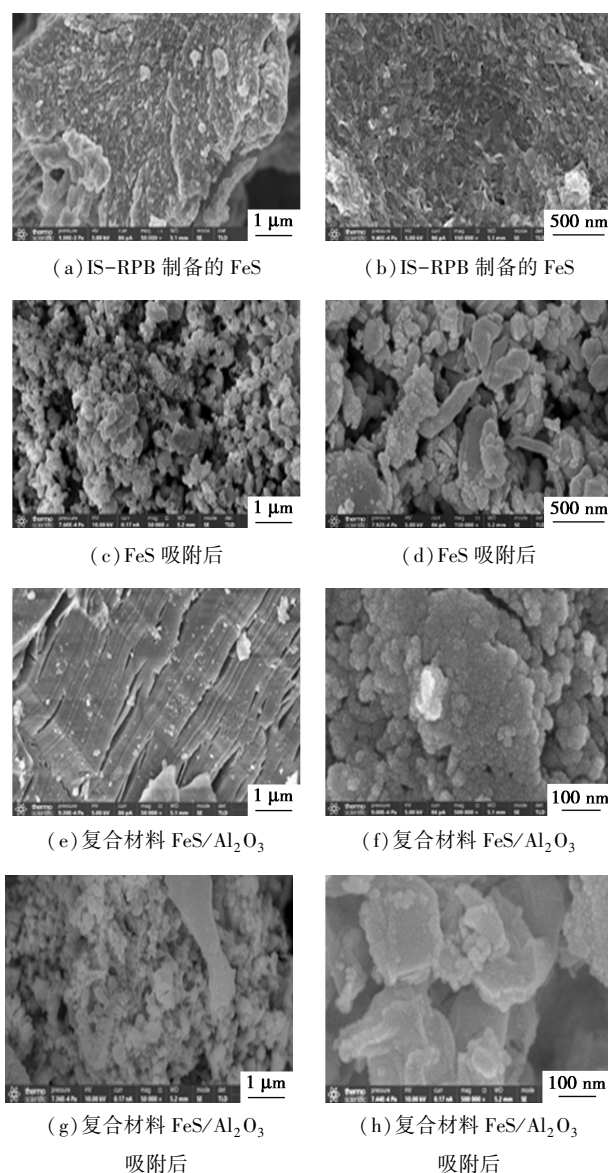


图 3 所制备的吸附剂及其吸附 Hg(II) 后的材料的 SEM 图

2.1.3 面扫描(mapping)分析

复合材料 FeS/Al₂O₃ 吸附 Hg(II) 后的 mapping 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,Al₂O₃ 的 Al 和

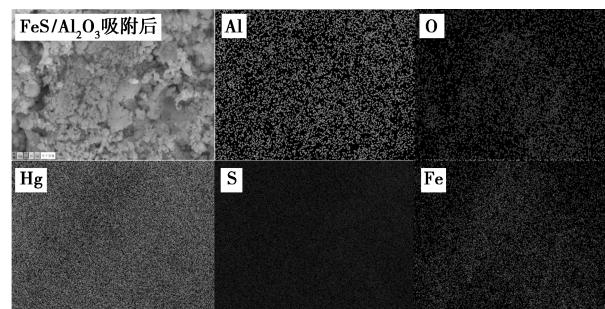


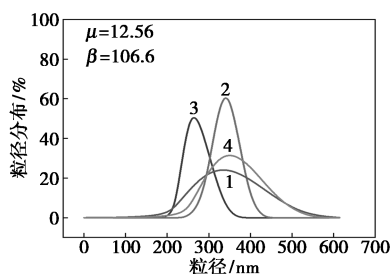
图 4 FeS/Al₂O₃ 复合材料吸附 Hg(II) 后的 mapping 图

O 分布相对一致且密集, Al 和 O 的质量分数也较低, 说明材料表面 Al₂O₃ 质量分数较低, 复合材料中 Al₂O₃ 是作为载体存在。FeS 的 Fe 和 S 分布却不相同, 而 HgS 的 Hg 和 S 却分布一致, 且 Fe 的质量分数明显低于 S 的质量分数, 而 Hg 和 S 的质量分数最高, 进一步证实吸附过程中 Fe 溶出进入到水体中, 而 Hg 和 S 共沉淀在材料的表面。根据元素的位置可以看出, 银白色物质即为 HgS 沉淀, 这与 Sun 等^[10]的研究结果相一致。

2.2 超重力法制备纳米 FeS 工艺探究

2.2.1 初始浓度对纳米 FeS 粒径分布的影响

固定超重力因子 β 为 106.6、撞击初速度 μ 为 12.56 m/s, 对反应物的初始浓度进行探究, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 纳米 FeS 的粒径随反应物初始浓度的增大呈现先减小后增大的趋势。这是因为晶粒大小与成核速率和生长速率的比值有关, 比值越大, 晶粒尺寸越小^[11]。当反应物浓度较小时, 溶液的过饱和度较小, 不利于晶核的形成。而随着反应物浓度的不断提高, 在形成新的晶核的过程中, 又容易聚集成更大的粒子, 从而导致粒径分布变宽。当 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 时, 纳米 FeS 的粒径小且分布很窄。



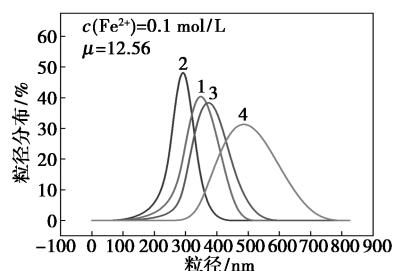
1— $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.02 \text{ mol/L}$; 2— $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L}$;
3— $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$; 4— $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.50 \text{ mol/L}$

图 5 反应物初始浓度与 FeS 粒径分布的关系

2.2.2 超重力因子对纳米 FeS 粒径分布的影响

控制反应物的初始浓度 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 、撞击初速度 $\mu = 12.56 \text{ m/s}$, 改变超重力因子进行实验, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 随着超重力因子的增大, FeS 的粒径呈现先减小后增大的趋势, 其粒径分布则由宽到窄再变宽。这是由于超重力因子较小时, 液体混合作用较弱; 增加后, 混合效果变强, 提高了传质效率, 加速过高饱和溶液的形成, 有利于生成粒径更小、更均匀纳米 FeS^[12]; 而超重力因子继续增大, 得到的纳米 FeS 的粒径更小, 但是其具有更大的表面能, 易发生团聚, 得到的纳米 FeS 的粒径分布较宽。当超重力因子为 106.6 (转子

转速为 800 r/min) 时, 得到的纳米 FeS 粒径较小且分布较窄。

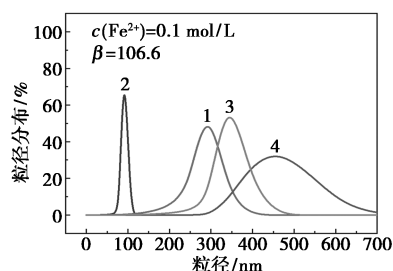


1— $\beta = 26.7$; 2— $\beta = 106.6$; 3— $\beta = 239.8$; 4— $\beta = 426.2$

图 6 超重力因子与 FeS 粒径分布的关系

2.2.3 撞击初速度对纳米 FeS 粒径分布的影响

控制反应物的初始浓度 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 、超重力因子为 106.6, 改变撞击初速度进行实验, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 撞击初速度增大, 纳米 FeS 的粒径先减小后增大。撞击初速度的增大使两股液体能最大程度湍动混合, 液滴的破碎程度也越大, 能够使液滴分布得更加均匀。流量越大, 液体在填料层的停留时间越短, 更利于粒径较小的纳米粉体的形成。但流量过大, 粒径变大, 且粒径分布变宽, 这是因为流量过大时虽然会使液体被填料剪切成更小的微元, 但填料的空间是一定的, 会导致液体微元分布紧凑, 从而发生团聚, 形成粒径大的产物, 且粒径分布不均匀。当撞击初速度为 9.43 m/s 时, 得到的纳米 FeS 粒径较小 ($D_{50} = 91 \text{ nm}$) 且分布较窄 (68~114 nm)。



1— $\mu = 6.29 \text{ m/s}$; 2— $\mu = 9.43 \text{ m/s}$; 3— $\mu = 12.56 \text{ m/s}$;
4— $\mu = 15.72 \text{ m/s}$

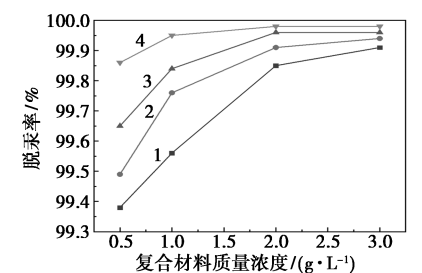
图 7 撞击初速度与 FeS 粒径分布的关系

2.3 脱汞性能

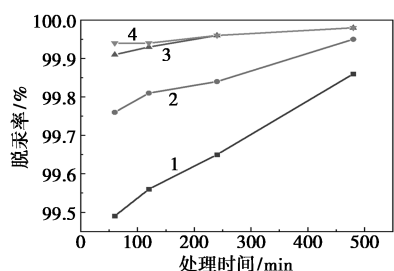
2.3.1 复合材料的投加质量浓度和处理时间对脱汞性能的影响

复合材料的投加质量浓度对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响如图 8(a) 所示。从图 8(a) 中可以看出, 当处理时间为 30 min 时, 随着复合材料质量浓度从 0.5 g/L 增加到 3.0 g/L, 对汞离子的脱离

率也从 99.38% 增加到 99.91%。这是由于当复合材料投加质量浓度增加时,活性吸附位点的数量也随之增加,汞的脱除率也增加。当投加质量浓度增加到 2.0 g/L 时,增加减缓,投加质量浓度增加到 3.0 g/L 时仍不能实现达标排放的目的,进而增加吸附剂的停留时间。处理时间对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出,随着时间的增加,脱汞率也随之增加,当复合材料投加质量浓度为 2.0 g/L 和 3.0 g/L 时,处理时间 480 min 相较于 240 min,脱汞率并没有大幅度的增长,且投加质量浓度为 2.0 g/L,处理时间为 240 min 时即可以实现达标排放,所以处理时间为 240 min 为宜。FeS 吸附 Hg²⁺ 一般分为 2 个过程:第 1 步是快速可逆反应,是水相和吸附剂外表面作用的结果,属于物理吸附过程;第 2 步是缓慢的过程, Hg²⁺ 由表面慢慢扩散到吸附剂内部的过程^[13]。从 Gong 等^[14]、Xiong 等^[15] 和 Sun 等^[10] 的研究中均可以得出,在吸附的早期阶段,吸附剂表面有许多吸附位点,所以吸附速率非常快,随着反应的进行,吸附速率开始下降,慢慢趋于平衡。综上所述,FeS/Al₂O₃ 吸附剂质量浓度为 2.0 g/L、处理时间为 240 min 为最佳处理条件,此时脱汞率可以达到 99.96%,出水质量浓度为 0.04 mg/L,可以实现达标排放的目的。



1—30 min; 2—60 min; 3—240 min; 4—480 min
(a) 复合材料质量浓度的影响



1—0.5 g/L; 2—1.0 g/L; 3—2.0 g/L; 4—3.0 g/L
(b) 处理时间的影响

图 8 复合材料质量浓度和处理时间对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响

2.3.2 初始 pH 对除汞性能的影响

模拟废水的初始 pH 对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响如表 1 所示。由表 1 可知,当 pH 小于 6 时,脱汞率明显降低,此时 HgCl₂ 是溶液中汞的主要存在形式,也有少量的 HgCl⁺,极少量的 Hg²⁺ 和 HgCl³⁻ 等^[9],这些 Hg(II) 能够与 S²⁻ 形成 HgS 沉淀 (HgS 的 $K_{sp} = 1 \times 10^{-47}$),为吸附提供了有利条件,但 pH 过小时,Al₂O₃ 载体和 FeS 颗粒都会出现腐蚀现象,释放出 S²⁻ 和 H₂S,从而导致吸附性能降低。当 pH 大于 8 时,溶液中的 OH⁻ 会和 S²⁻ 竞争,与 Hg²⁺ 生成 Hg(OH)₂^[16],存在于水体中,主要由吸附作用除去,而碱性条件下 FeS/Al₂O₃ 复合材料的表面会形成 Fe(OH)₃ 钝化层,不利于吸附导致脱汞率的下降。综上所述,当模拟含汞废水的初始 pH 在 5.0~8.0 时,脱汞率均在 99.7% 以上,而在强酸和强碱条件的下,脱汞率出现明显的下降。

表 1 模拟废水的初始 pH 对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响

| 初始 pH | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 脱汞率/% | 68.7 | 78.1 | 97.2 | 99.0 | 99.6 | 99.6 | 90.2 | 76.1 | 77.3 |

2.3.3 氯离子和共存阳离子对除汞性能的影响

Cl⁻ 对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 Cl⁻ 浓度的增加,FeS/Al₂O₃ 复合材料除汞性能逐渐降低,说明 Cl⁻ 的存在对吸附过程产生抑制作用。这是由于 Cl⁻ 能够与 Hg(II) 络合形成 HgCl_x^{2-x} (x=1,2,3,4),这种络合物与 FeS/Al₂O₃ 复合材料的亲和力较弱,不如络合前的 Hg-OH^[9],因此不利于材料对 Hg(II) 的去除。工业废水中普遍存在各种金属离子,其中 Mn²⁺、Mg²⁺、Pt²⁺ 和 Cu²⁺ 尤为常见,其会与 Hg(II) 竞争 FeS/Al₂O₃ 复合材料上的活性位点,抑制 Hg(II) 的脱除。共存阳离子对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出,10 mmol/L 的共存阳离子 Mn²⁺、Mg²⁺、Pt²⁺ 对复合材料 FeS/Al₂O₃ 除汞效率的影响不大,脱汞率均能保持在 99% 以上,符合沉淀平衡常数 K_{sp} 的规律: $\lg K_{sp}(\text{HgS}) < \lg K_{sp}(\text{PtS}) < \lg K_{sp}(\text{MnS}) < \lg K_{sp}(\text{MgS})$,而 Cu²⁺ 存在会一定程度上降低复合材料 FeS/Al₂O₃ 的除汞效率,这是由于 pH=6 的条件下 Cu²⁺ 会形成 Cu(OH)₂ 等胶体和沉积物,包裹在 FeS/Al₂O₃ 复合材料的表面,阻碍其与 Hg(II) 的接触。

表 2 Cl⁻对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响

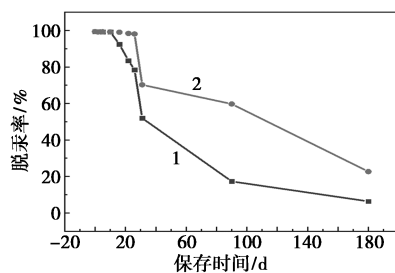
| Cl ⁻ 浓度/(mmol·L ⁻¹) | 0 | 0.1 | 1 | 10 | 100 | 900 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| 脱汞率/% | 98.2 | 97.7 | 94.3 | 89.0 | 89.5 | 57.5 |

表 3 共存阳离子对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响

| 离子类别 | 无 | Mn | Cu | Mg | Pt |
|-------|------|------|------|------|------|
| 脱汞率/% | 99.5 | 99.4 | 78.2 | 99.4 | 99.4 |

2.3.4 长效稳定性实验研究

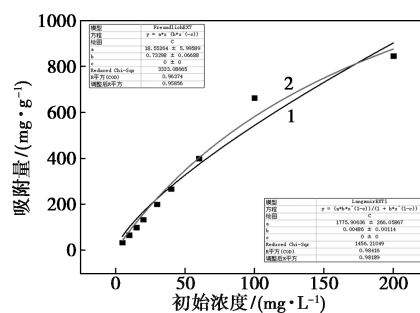
保存时间对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响如图 9 所示。从图 9 可知,前 10 d, FeS 和 FeS/Al₂O₃ 复合材料的脱汞效果没有明显的改变,脱汞率均能保持在 99.2% 以上,从第 16 d 开始 FeS 的脱汞率出现明显的降低,180 d 后脱汞率仅剩 6.32%。材料发生氧化变质是脱汞率下降的主要原因。而氧化后的 FeS 溶于水会形成 Fe(OH)₃ 胶体包裹在吸附剂的表面,阻碍吸附过程,进一步降低材料的吸附性能。同时,FeS/Al₂O₃ 复合材料在第 26 d 脱汞率才出现降低,31 d 出现明显的降低,180 d 降低到 22.64%,但降低程度明显比纯 FeS 低。这是由于 Al₂O₃ 具有吸潮的特性,使 FeS/Al₂O₃ 复合材料周围保持相对干燥的环境,减缓了其氧化进程,但随时间的增加,Al₂O₃ 的吸湿能力逐渐饱和,脱汞率也慢慢出现了一定程度的降低。

1—FeS; 2—FeS/Al₂O₃图 9 保存时间对 FeS/Al₂O₃ 复合材料脱汞性能的影响

2.3.5 复合材料脱汞机理探究

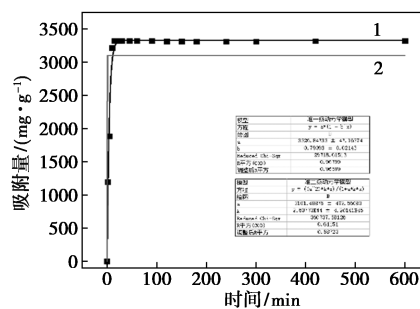
为了进一步确定复合材料的脱汞机理,对其进行吸附热力学拟合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型,结果如图 10(a) 所示。从图 10(a) 中可以看出,由相关系数(R^2)可知,FeS/Al₂O₃ 复合材料更适合用 Langmuir 模型($R^2=0.9842$),最大吸附容量为 1 775.9 mg/g (实验实际吸附容量 845.07 mg/g)。Sun 等^[10]在常重力条件下制备的 FeS/Al₂O₃ 复合材料提高了 99.3%。而在 Freundlich 模型中, n 的

越大代表吸附剂与吸附材料的亲和力更强^[17],复合材料的 n 值为 1.4,说明吸附效果相对较好。为了进一步探究吸附过程,对其进行准一级和准二级动力学模型拟合,结果如图 10(b) 所示。拟合结果可以看出,准一级动力学模型相关系数 $R^2=0.9680$,大于准二级动力学模型 $R^2=0.6115$,显然 FeS/Al₂O₃ 复合材料吸附 Hg(II) 的过程更符合准一级动力学模型。因此,在吸附材料过量的情况下,制约吸附速率的步骤是物质传递,而不是化学吸附。



1—Freundlich 拟合; 2—Langmuir 拟合

(a) 吸附热力学模拟图



1—准一级动力学拟合; 2—准二级动力学拟合

(b) 吸附动力学模拟图

图 10 FeS/Al₂O₃ 复合材料吸附热力学和吸附动力学模拟图

3 结论

利用超重力旋转填料床 (IS-RPB) 合成 FeS, 利用浸渍法制备出 FeS/Al₂O₃ 复合材料吸附剂, 通过恒温水浴振荡器研究不同实验条件下对 Hg(II) 的吸附效果, 得出以下结论。

(1) 确定了常温下超重力法制备 FeS 的最佳条件, 制备出了粒径小且分布均匀的纳米 FeS, 解决了传统搅拌釜粒径分布不均、批量间有差异的问题, 且降低了生产成本。

(2) 将超重力法制备的 FeS 负载在 γ -Al₂O₃ 上, 解决了其易团聚和易氧化的问题, 用于脱除水中的 Hg(II)。FeS/Al₂O₃ 复合材料的脱汞最佳条件

为:pH 为 6、吸附材料质量浓度为 2.0 g/L、处理时间为 240 min,此时,脱汞率可达 99.96%,出水质量浓度为 0.04 mg/L,可以实现达标排放的目的。

(3)模拟废水 pH 在 5~9 的范围内 FeS/Al₂O₃ 复合材料能保持 90%以上的脱汞率,100 mmol/L 以下浓度的 Cl⁻ 复合材料 FeS/Al₂O₃ 的脱汞率能保持在 88.9%以上,高浓度 Cl⁻ 对脱汞率有明显抑制效果,此外,10 mmol/L 共存阳离子 Cu²⁺ 对脱汞过程的抑制效果明显,Mn²⁺、Mg²⁺、Pt²⁺ 的存在对脱汞过程影响不大,脱汞率仍能保持在 99%以上,为解决工业化生产中存在的问题提供了一定的参考。

(4)以 Al₂O₃ 作为载体进行负载后,明显减缓了 FeS 的变质过程,前 26 d 均能保持 97.3%的脱除率,证明了其长效稳定性。

参考文献

- [1] Qin X F, Zhou S Q, Li H, *et al.* Enhanced natural releases of mercury in response to the reduction in anthropogenic emissions during the COVID-19 lockdown by explainable machine learning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22 (24): 15851-15865.
- [2] 王小强.电石法聚氯乙烯生产中的汞污染治理[J].石油石化物资采购,2020,(19):78.
- [3] 姬红.氯乙烯生产过程中含汞废水处理工艺技术研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [4] 常青.FeS 处理电镀重金属废水的研究[D].西安:西安科技大学,2006.
- [5] 孙悦,周晓馨,楼子墨,等.铁基纳米材料功能化及对水中汞离子的去除[J].化学进展,2016,(8):1156-1169.
- [6] 李雪晴.金属硫化物催化剂的制备及其去除水体中 Cr(VI) 的性能研究[D].苏州:苏州大学,2021.
- [7] 何旺.超重力法制备硫化亚铁及其除铬性能研究[D].太原:中北大学,2021.
- [8] Wolthers M, Gaast S J V D, Rickard D. The structure of disordered mackinawite[J]. *American Mineralogist*, 2003, 88 (11/12): 2007-2015.
- [9] Gong Y Y, Liu Y Y, Xiong Z, *et al.* Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: Reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (7): 3986-3994.
- [10] Sun Yue, Lv Dan, Zhou Jiasheng, *et al.* Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 452-461.
- [11] Yang P Z, Luo S, Liu H Y. Aqueous ozone decomposition kinetics in a rotating packed bed [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 11-17.
- [12] 张卫凤,周武,王秋华.相变吸收捕集烟气中 CO₂ 技术的发展现状[J].化工进展,2022,41(4):2090-2101.
- [13] Axe L, Anderson P R. Sr diffusion and reaction within Fe oxides: Evaluation of the rate-limiting mechanism for sorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 175 (1): 157-165.
- [14] Gong Y, Tang J, Zhao D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review [J]. *Water Research*, 2016, 89: 309-320.
- [15] Xiong Z, He F, Zhao D, *et al.* Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles [J]. *Water Res*, 2009, 43 (20): 5171-5179.
- [16] Boutsika L G, Karapanagioti H K, Manariotis I D. Aqueous mercury sorption by biochar from malt spent rootlets [J]. *Water Ail & Soil Pollution*, 2014, 225 (1): 1-10.
- [17] Zhu J, Lou Z M, Liu Y, *et al.* Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic on graphene modified by iron-manganese binary oxide (FeMnOx/RGO) from aqueous solutions [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (83): 67951-67961. ■
- [15] Song L, Zhu S, Liu C, *et al.* Baicalin triggers apoptosis, inhibits migration, and enhances anti-tumor immunity in colorectal cancer via TLR4/NF-κB signaling pathway [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2022, 46 (3): 13703-13703.
- [16] Zhou B R, Jin S L, Chen X E, *et al.* Protective effect of the Baicalin against DNA damage induced by ultraviolet B irradiation to mouse epidermis [J]. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 2008, 24 (4): 175-182.
- [17] Woźniak D, Dryś A, Matkowski A. Antiradical and antioxidant activity of flavones from *Scutellariae baicalensis radix* [J]. *Natural Product Research*, 2015, 29 (16): 1567-1570.
- [18] Miocinovic R, McCabe N P, Keck R W, *et al.* In vivo and in vitro effect of baicalin on human prostate cancer cells [J]. *International Journal of Oncology*, 2005, 26 (1): 241-246.
- [19] Blois M S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical [J]. *Nature*, 1958, 181 (4617): 1199-1200.
- [20] Smirnoff N, Cumbes Q J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28 (4): 1057-1060.
- [21] Jian J J, Hui R D. Preparation of high-purity baicalin from *Scutellaria baicalensis* Georgi [J]. *Natural Product Research*, 2008, 22 (16): 1410-1412.
- [22] Lim H W, Kohli I, Ruvolo E, *et al.* Impact of visible light on skin health: The role of antioxidants and free radical quenchers in skin protection [J]. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2022, 86 (3): 27-37. ■

(上接第 147 页)