

新型磁性 Fe/Mn 纳米复合材料对水中 铅离子的去除

赵志伟, 何皎洁, 刘 杰

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

摘要: 为了有效去除水中的铅离子, 实验制备以 MnO_2 为吸附表面的磁性 Fe/Mn 纳米复合吸附剂, 并进行了吸附实验研究, 分析 pH、温度等参数对吸附的影响. 结果发现, 从 298 K Langmuir 等温吸附曲线可以计算出 Fe/Mn 复合吸附剂对 Pb^{2+} 的饱和吸附量 ($Q_0 = 118.06 \text{ mg/L}$). 复合吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附总量正比于 pH (1.5 ~ 5) 和温度 (303 ~ 323 K). 在研究纳米复合材料对铅离子的吸附动力学实验中发现, 纳米复合材料和铅离子之间的吸附动力学符合假二级模型, 通过相关热力学研究计算得到纳米材料和铅离子之间为吸热反应.

关键词: 磁性 Fe/Mn 纳米复合材料; 离子交换; Pb^{2+} ; 吸附

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)08-0027-04

Effect of magnetic Fe/Mn nanocomposites on the removal of lead ion in the aqueous solution

ZHAO Zhi-wei, HE Jiao-jie, LIU Jie

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: In this paper, magnetic Fe/Mn nanocomposites were synthesized for the removal of Pb^{2+} from solution. The adsorption capacity and the influence factors such as pH and temperature were analyzed. The results showed that the maximum adsorption capacity (Q_0) of the sorbents towards Pb^{2+} was 118.06 mg/L according to the Langmuir isotherms (298 K). The Pb^{2+} removal capacity of the adsorbents increased with the increase of pH (1.5 - 5) and temperature (303 - 323 K). In addition, the kinetic adsorption could be fitted by the pseudo-second-order model equation. At last, the thermodynamics of Pb^{2+} was studied at various temperature and the thermodynamic parameters were given which confirmed that the adsorption was endothermic reaction.

Key words: magnetic Fe/Mn nanocomposites; ion exchange; Pb^{2+} ; adsorption

铅是一种具有剧毒性质的重金属, 广泛用于电池生产、电镀加工、军火制造、印刷印染等工业生产. 铅离子惰性极强, 在环境中逐渐累积, 对环境和人体产生重大危害^[1]. 中国的水质标准对铅离子的质量浓度限制在 0.01 mg/L^[2] 之内, 而美国规定为零^[3]. 因此高效的铅离子去除工艺是各

国科研人员的研究重点. 针对铅的水处理方法包括混凝沉淀、反渗透、离子交换、胶结作用、活性炭吸附作用, 其中吸附作用由于其对低含量 Pb^{2+} 的高效吸附, 高经济效益和强可操作性一直备受关注, 进而研究开发出不同的吸附剂, 例如活性炭、铁氧化物、天然缩合单宁^[4]. 与此同时, 研究人员发现过渡金属氧化物的表面能够水解产生大量羟基, 通过离子交换的方式大量吸附水中的重金属离子^[5]. Fe、Al、Mn、Zn 等金属的氧化物均具有此性质. 但是和它们相比, MnO_2 与重金属离子尤其是铅的亲和力最强. 尽管如此, 但密度较低、在水中容易形成超细颗粒是 MnO_2 的主要缺点, 因此限制了它的应

收稿日期: 2011-03-26.

基金项目: 国家“十一五”水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421); 天津市水质科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目.

作者简介: 赵志伟(1976—), 男, 副教授.

通信作者: 赵志伟, hit_zzw@163.com.

用. 纳米 Fe_3O_4 颗粒对外加磁场具有灵敏的响应, 可实现良好的固液分离, 同时也是一个优良的吸附剂, 因此常常作为复合材料的载体.

在本研究中, 以常用的 FeSO_4 和 KMnO_4 等药品作为前驱物, 通过一锅法制得新型磁性铁锰复合纳米材料作为去除水中铅离子的吸附剂, 通过实验, 研究其对铅离子的去除效果, 同时, 还考察了影响铅吸附的相关因素.

1 实验

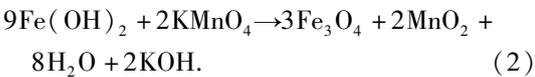
1.1 反应试剂及仪器

本实验所用七水合硫酸亚铁、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、氢氧化钠、高锰酸钾、硝酸钠皆为分析纯, 所用配水皆为去离子水. 微孔滤膜器为 $0.45\ \mu\text{m}$ 尼龙滤膜器. 振荡器为 HZQ-C 空气浴振荡器 (哈尔滨东联电子技术开发公司生产).

1.2 吸附剂的制备

称取 $1.25\ \text{g}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $1\ \text{g}$ PVP 溶于 $100\ \text{mL}$ 去离子水中, 然后加热溶液到 $363\ \text{K}$. 在此基础上, 加入 $5\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液 $2\ \text{mL}$, 出现蓝绿色沉淀后, 用玻璃棒迅速搅拌均匀, 同时倒入 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 KMnO_4 溶液 $10\ \text{mL}$, 沉淀迅速变为棕红色, 然后在 $363\ \text{K}$ 条件下放置 $6\ \text{h}$.

制备纳米复合材料的反应方程式为



将生成的混合溶液静沉 $1\ \text{h}$, 滤除溶液上清液, 对下部沉淀物用去离子水反复冲洗直至溶液成为中性, 将沉淀物在真空条件下烘干 $6\ \text{h}$.

1.3 铅溶液的制备

将 $1.598\ \text{g}$ 硝酸铅溶于 $1\ 000\ \text{mL}$ 去离子水中得到质量浓度为 $1.0\ \text{g/L}$ 的 Pb^{2+} 溶液. 同时为防止 Pb^{2+} 的沉淀和水解, 在溶液中滴加两滴浓硝酸. 试验所用溶液的初始 pH 用氢氧化钠调节至中性.

1.4 吸附实验

通过吸附实验测定 Pb^{2+} 的最大吸附量. 在锥形瓶中配制 $50\ \text{mg/L}$ 的 Pb^{2+} 溶液 $50\ \text{mL}$, 调节 $\text{pH}=6.0$, 加入 $0.02\ \text{g}$ 已超声 $10\ \text{min}$ 的吸附剂于空气浴摇床 $298\ \text{K}$ 条件下恒温振荡 $24\ \text{h}$, 分别于实验开始后的选定时间点 $5 \sim 1\ 440\ \text{min}$ (时间间隔由 $5\ \text{min}$ 至 $12\ \text{h}$ 阶梯变化) 取样, 然后用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜器分离去除水中的纳米颗粒, 用 ICP-MS 测定滤液中 Pb^{2+} 质量浓度, 得出吸附量随时间变化的动力学规律.

称取已制备好的、超声 $10\ \text{min}$ 的吸附剂 $0.02\ \text{g}$, 加入到 $\text{pH}=6.0$ 、质量浓度分别为 $10 \sim 300\ \text{mg/L}$ (间隔梯度由 $10 \sim 50\ \text{mg/L}$ 不等) 的 $50\ \text{mL}$ 的 Pb^{2+} 溶液锥形瓶中, 在空气浴摇床中分别进行 303 、 313 、 $323\ \text{K}$ 条件下的恒温振荡 $24\ \text{h}$, 分析得出不同质量浓度梯度下达到吸附平衡时的不同吸附量, 从而得出反应温度对吸附的影响规律.

分别取 $100\ \text{mg/L}$ 的 Pb^{2+} 溶液各 $50\ \text{mL}$, 用硝酸或氢氧化钠调节至不同 pH 值、浓度分别为 $0.05\ \text{mol/L}$ 与 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 NaNO_3 溶液, 再在溶液中加入 $0.02\ \text{g}$ 吸附剂, $298\ \text{K}$ 恒温下振荡 $24\ \text{h}$, 得出不同条件下吸附平衡时的不同吸附量, 从而分析出离子浓度、pH 的变化对吸附的影响.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂吸附等温线

根据两种常用的等温吸附曲线 Freundlich 和 Langmuir 模型, 得到铅离子在 $298\ \text{K}$ 、 $0.4\ \text{g/L}$ 条件下纳米复合吸附剂溶液中的吸附等温线非线性拟合曲线, 如图 1 所示, 并且由拟合曲线可知, Langmuir 模型中 $q_m = 118.06\ \text{mg/g}$, $K_a = 0.42$, $R^2 = 0.9728$, Freundlich 模型中 $K_f = 56.23$, $n = 6.76$, $R^2 = 0.7110$, 其中, q_e 为铅离子在吸附剂上的平衡吸附量, mg/g ; C_e 为平衡时铅离子在溶液中的质量浓度, mg/L ; q_m 为铅离子的饱和吸附量, mg/g ; K_a 为能量常数. Freundlich 模型中的 K_f 为一个特征常数, 与温度、吸附剂比表面积等因素有关; n 为与温度等因素有关的常数, 通常 $n > 1$ 说明吸附效果好.

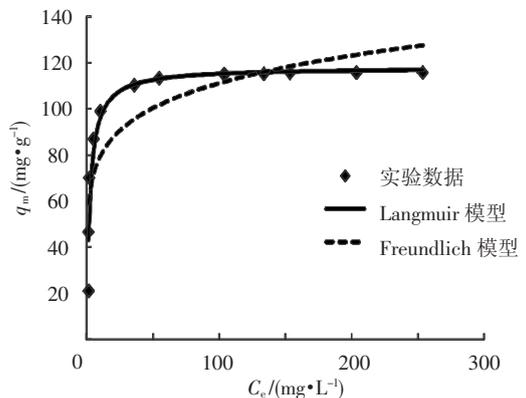


图1 纳米复合吸附剂溶液中的吸附等温线非线性拟合

从吸附等温线拟合可以看出本实验更适于 Langmuir 模型, 并且饱和吸附量 $q_m = 118.06\ \text{mg/L}$. 与表 1 中不同吸附剂的最大吸附量尤其是以其中的二氧化锰吸附剂作对比, 其最大吸附量为 $123.64\ \text{mg/L}$, 本实验吸附量与其基本接近.

表 1 部分吸附剂对铅的最大吸附量

吸附剂	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)
HMO-001	395.00 ^[6]
印尼泥炭土	80.00 ^[7]
活性炭	13.50 ^[8]
粘土聚合物复合材料	81.20 ^[9]
自然斑脱土	78.82 ^[10]
MX-80 斑脱土	68.58 ^[11]
蒙脱土	31.10 ^[12]

2.2 pH 与离子浓度对纳米吸附剂吸附性能的影响

试验进一步考察了溶液 pH、离子浓度对纳米吸附剂吸附性能的影响,结果如图 2 所示.从图中可以看出,吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附能力从 pH = 1.5 到 pH = 5.0 一直处于提高状态,这说明较高的溶液 pH 有助于 Pb²⁺ 的吸附.当 pH < 4.5 时,吸附剂的吸附能力不及 pH = 5.0 时的 50%.这是因为在 pH < 4.5 时,水中存在较高浓度的 H⁺,其与 Pb²⁺ 在吸附剂表面存在竞争吸附现象,导致低 pH 条件下,铅离子的吸附效果差.除此之外,铅离子的吸附量随离子浓度的上升而呈递减关系.

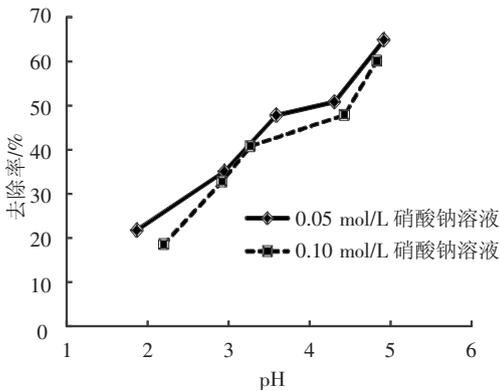


图 2 pH、离子浓度对吸附影响

2.3 吸附动力学分析

参考 Shu-Guang Wang 等^[1]与 Qing Su 等^[13]对吸附动力学的研究,运用假一级和假二级反应动力学模型分别对动力学实验所得数据进行拟合,实验结果见图 3.由图中可以看出,相对于假一级动力学模型,实验数据更符合假二级模型.

2.4 吸附热力学分析

图 4 为 Fe/Mn 纳米复合吸附剂分别在 303、313、323 K 温度对 Pb²⁺ 的等温吸附曲线.从图中可以看出 Pb²⁺ 的吸附量随着温度的上升而增加,证明本吸附为吸热反应.各种热力学参数可由不同温度的热力学平衡常数 K₀ 计算得到.

定义 $K_0 = a_s/a_e = v_s C_s/(v_e C_e)$. 其中: a_s 为 Pb(II) 吸附活度; a_e 为 Pb(II) 在平衡溶液中的

活度; v_s 为 Pb(II) 吸附活度系数; v_e 为溶解的活度系数.随着 Pb(II) 在溶液中的浓度降低接近于零,做 ln(q_e/C_e) - C_e 线性图,如图 5 所示,图中的垂直截距即为 K₀.

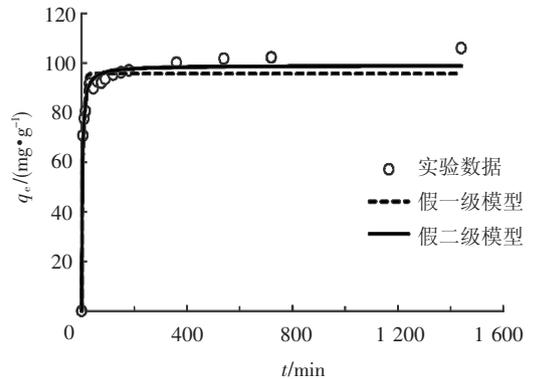


图 3 298 K 吸附动力学分析

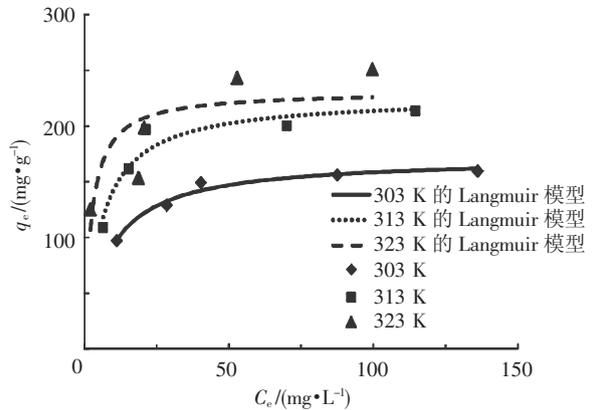


图 4 Fe/Mn 复合吸附剂不同温度的等温吸附曲线

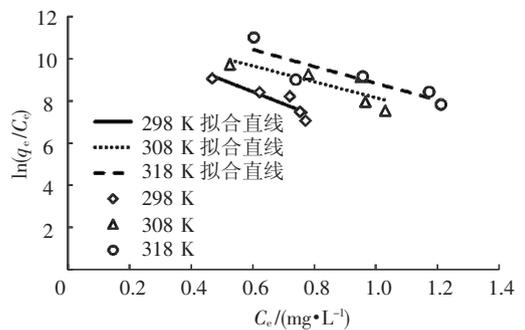


图 5 不同温度下 ln(q_e/C_e) 与 C_e 的关系

吸附标准吉布斯能 ΔG⁰ 可由热力学方程得到,即

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (1)$$

其中: ΔG⁰ 为吸附标准吉布斯能, kJ/mol; K₀ 为平衡常数.通过线性公式 ln K₀ = ΔS⁰/R - ΔH⁰/RT 做图,如图 6 所示,线性拟合线的斜率为 ΔH⁰,截距为 ΔS⁰.通过计算发现,3 种温度条件下的 ΔG⁰ 均小于零,说明铅离子在吸附剂表面为自发吸附.同时,通过直线斜率计算出的 ΔH⁰ 大于零,说明吸附是吸热反应,温度的提高会促进吸附反应的进行,同时也表明本吸附试验具有化学吸附的特点.

而对于熵变结果的分析说明,尽管吸附使得铅被固定于吸附剂表面,导致其自由度减小,但由于存在表面化学吸附,故铅离子和二氧化锰表面的羟基形成了新的化学键,导致熵增加^[14].

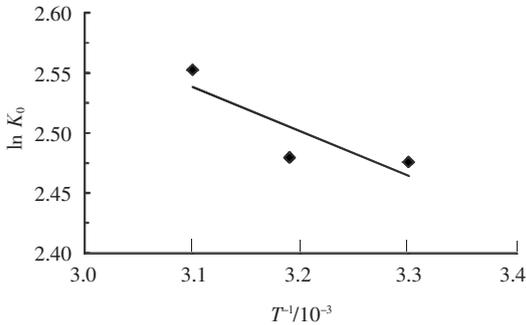


图6 温度303、313、323 K下 $\ln K_0$ 与 $1/T$ 的关系

3 结 论

1) 由吸附结果可知,本实验利用共沉淀法成功配置了 Fe/Mn 复合吸附剂,并且吸附剂对水中铅离子有良好的去除效果。

2) 根据 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温曲线拟合模型参数可知,Langmuir 模型拟合更优,并且与其他参考文献中吸附剂的吸附效果比较,尤其与锰氧化物对铅离子的吸附效果比较,可知新型磁性 Fe/Mn 纳米复合材料吸附剂对铅离子具有较高的吸附量。

3) 由 pH 和离子浓度影响实验可知,吸附量随着 pH 的上升而上升,随着离子浓度的增加而下降。

4) 由动力学分析可知,本实验遵循假二级动力学模型;通过热力学参数分析吸附随温度的变化,可知3种温度条件下得出的 ΔG^0 均小于零,说明铅离子在吸附剂表面的吸附能够自发进行. 而通过拟合直线斜率得出的 ΔH^0 大于零,说明铅离子的吸附是吸热反应。

参考文献:

[1] SHU G W, WEN X G, XIAN W L, *et al.* Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58 (1): 17-23.

[2] AGRAWAL A, SAHU K K, PANDEY B D. Systematic studies on adsorption of lead on sea nodule residues [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281 (2): 291-298.

[3] GB 5749—2006. 饮用水质量标准[S]. 北京:中华人民共和国卫生部,2006.

[4] EPA 822-R-06-013. 2006 edition of the drinkingwater standards and health advisories [S]. Washington DC: Office of Water US Environmental Protection Agency, 2006.

[5] LI Y H, DI Z C, DING J, *et al.* Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes[J]. Water Research, 2005, 39 (4): 605-609.

[6] SU Q, PAN B C, PAN B J, *et al.* Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) for enhanced lead removal from waters [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407 (21): 5471-5477.

[7] BALASUBRAMANIAN R, PERUMAL S V, VIJAYARAGHAVAN K. Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian peat [J]. Industrial Engineering Chemical Res, 2009, 48 (4): 2093-2099.

[8] IMAMOGLU M, TEKIR O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks [J]. Desalination, 2008, 228(1/2/3):108-113.

[9] SOLENER M, TUNALI S, OZCAN A, *et al.* Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions [J]. Desalination, 2008, 223 (1/2/3):308-322.

[10] ZHU S, HOU H, XUE Y. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite [J]. Applied Clay Science, 2008, 40 (1/2/3/4): 171-178.

[11] XU D, TAN X L, CHEN C L, *et al.* Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite; effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature [J]. Applied Clay Science, 2008, 41 (1/2): 37-46.

[12] GUPTA S S, BHATTACHARYYA K G. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium [J]. Journal of Environmental Management, 2008, 87 (1): 46-58.

[13] SU Q, PAN B C, PAN B J, *et al.* Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) for enhanced lead removal from waters [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(21): 5471-5477.

[14] 何建玲. 新型吸附树脂对苯乙酸的吸附热力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(2): 131-137.

(编辑 魏希柱)