

张晓蕾, 陈静, 韩京龙, 等. 2013. 壳-核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 33(10): 2730-2736
Zhang X L, Chen J, Han J L, et al. 2013. Preparation and evaluation of shell-core structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(10): 2730-2736

壳-核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究

张晓蕾¹, 陈静², 韩京龙¹, 张高生^{2,*}

1. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264003

2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003

收稿日期: 2013-01-09 修回日期: 2013-03-01 录用日期: 2013-03-01

摘要: 采用共沉淀法制备了具有壳-核结构的磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$, 对其性质进行了系统表征, 并对其铅吸附行为进行了初步研究. 透射电镜(TEM)结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 为大小不规则的纳米级细小颗粒. X-射线衍射仪(XRD)表征结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 具有尖晶石的结构. 振动样品磁强计(VSM)测得比饱和磁化强度为 $54.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 吸附剂磁性较强, 易于磁分离; BET 比表面积为 $76.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 吸附试验结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅具有良好的去除效果(特别是在低平衡浓度情况下), 最大吸附量为 $142.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH=5.0); Langmuir 等温线能更好地拟合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对溶液中铅的吸附 ($R^2=0.852$); 吸附速率较快, 在初始 30 min 内可达到平衡吸附量的 80%, 准二级动力学模型 ($R^2=0.959$) 能较好地描述吸附过程; 溶液 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 吸附铅的影响较为明显, 随 pH 升高, 吸附量增大, 但离子强度变化对吸附影响不大.

关键词: 壳-核结构; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$; 磁性吸附剂; 铅; 吸附

文章编号: 0253-2468(2013)10-2730-07 中图分类号: X131.2, X703 文献标识码: A

Preparation and evaluation of shell-core structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions

ZHANG Xiaolei¹, CHEN Jing², HAN Jinglong¹, ZHANG Gaosheng^{2,*}

1. Environment and Material Engineering College, Yantai University, Yantai 264003

2. Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Chinese Academy of Sciences (CAS), Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai 264003

Received 9 January 2013; received in revised form 1 March 2013; accepted 1 March 2013

Abstract: An adsorbent with Fe_3O_4 as magnetic core and MnO_2 as shell was prepared by co-precipitation process. The adsorbent was characterized using multiple techniques and its performance for Pb(II) removal from aqueous solution was investigated. The TEM image indicated that the shape of nanosized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ particles was irregular. X-ray powder diffraction (XRD) analysis showed that the magnetic phase in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ was spinel magnetite. The adsorbent has a highly specific saturation magnetization of $54.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ and a specific surface area of $76.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The results of batch sorption experiments suggested that the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic adsorbent was effective for Pb(II) removal from water, particularly at low equilibrium concentration. The isotherm data was well fitted by Langmuir model ($R^2=0.852$) with a maximal Pb adsorption capacity of $142.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at pH 5.0. The adsorption of Pb(II) was very fast and over 80% of the equilibrium sorption capacity was achieved within 30 min. The pseudo-second order model ($R^2=0.959$) was more suitable to describe adsorption kinetic data. The Pb(II) adsorption increased with increasing values of solution pH and was not significantly affected by the change of ionic strength.

Keywords: core-shell structure; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$; magnetic adsorbent; Pb(II); adsorption

1 引言(Introduction)

水体铅污染主要来源于含铅汽油的大气沉降、

铅酸蓄电池生产、铅矿冶炼、石油加工等含铅废水的排放(杨亮等, 2012). 进入水环境的铅, 由于不能被生物降解, 可在生物体内长期积累, 并沿食物链

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 51178453); 烟台市科技发展计划(No. 2012132)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51178453) and the Science and Technology Project of Yantai (No. 2012132)

作者简介: 张晓蕾(1988—)女, E-mail: zxl20101120@126.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: gs Zhang@yic.ac.cn

Biography: ZHANG Xiaolei (1988—), female, E-mail: zxl20101120@126.com; * Corresponding author E-mail: gs Zhang@yic.ac.cn

传递,进而危害人体健康(陈勇生等,1997),因此越来越受到重视。

如何去除水体中的铅是目前研究的热点之一。常用的除铅方法有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法和吸附法,其中,吸附法因其操作简单、有效、经济、可再生等优点被广泛关注(武荣成等,2003)。传统吸附剂如活性炭、氧化铝等存在价格昂贵、运行费用高、再生程序复杂、不易与水分离等缺点,使其广泛应用受到限制。因此,开发新型高效、经济、易于固液分离的吸附剂成为研究重点。以往大量研究表明,氧化锰矿物、二氧化锰等具有较低等电点、较大比表面积、丰富的表面羟基等特点,能够有效地吸附去除水中重金属污染物(O'Reilly *et al.*, 2003; McKenzie, 1980; Post, 1999; Tonkin *et al.*, 2004)。但由于其粒径较小,在实际应用中存在固液分离困难、易流失等问题(Mishra *et al.*, 2004)。与传统过滤分离方法相比,磁分离技术简单高效,能够方便快速地实现固液分离(张高生等,2006)。近年来,磁性细微颗粒在去除水中重金属方面的研究越来越广泛,武荣成等(2003)用磁性 CuFe_2O_4 粉末吸附去除水中砷;Ren 等(2012)利用磁性 MnFe_2O_4 颗粒去除水中的铅和铜。可以预见,把锰氧化物与磁性颗粒复合,形成具有壳-核结构的吸附剂,势必同时具有良好重金属吸附效能及磁分离性能。Warner 等(Warner *et al.*, 2012)合成负载锰氧化物的磁性铁氧化物颗粒,重点研究了其对水中镉的吸附去除,显示了优良的吸附性能。然而,到目前为止,利用铁氧化物负载二氧化锰磁性吸附去除水中铅污染物的研究未见报道。因此,本研究采用共沉淀法合成了具有壳-核结构的磁性纳米吸附剂- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$,对合成的吸附剂进行系统表征,并研究了其对水中铅离子的吸附去除效能。

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验试剂与仪器

试剂: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaOH 、 HNO_3 、聚乙二醇(PEG,平均相对分子质量为400)均为分析纯,实验用水均为去离子水。铅储备液用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配置, Pb 浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,使用时根据需要逐级稀释。

实验仪器:HZQ-C型空气恒温振荡器,DH-201型电热恒温干燥箱,OPTIMA7000DV电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),PHS-2F pH计(上海

雷磁)。

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 吸附剂的制备

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,配置 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 摩尔比为 2:1 的混合溶液 450 mL,将 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的混合溶液与 30 mL PEG 混合超声 10 min。然后将混合液加热到 75°C ,向其中缓慢加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,剧烈搅拌,直至混合液的 pH 为 11.5。混合液在 60°C 下剧烈搅拌 2 h,在 80°C 下陈化 30 min。把制得的 Fe_3O_4 晶体从溶液中分离出来,用蒸馏水洗涤, 80°C 下烘干,研磨密封保存。

将合成的 1.0 g Fe_3O_4 与 5% PEG 溶液混合超声 30 min,然后与 120 mL $0.036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnSO_4 溶液混合,使混合液保持在 60°C 环境下,向其中缓慢滴加 80 mL $0.036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液,剧烈搅拌直至滴加完成。把制得的物质从溶液中分离出来,用蒸馏水洗涤,磁选, 80°C 下烘干,研磨密封保存。该方法合成的吸附剂记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 。

2.3 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的表征

将保存的 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 粉末用水溶解,超声分散,然后挂膜(铜网),烘干后用于透射电子显微镜(TEM,日立 H-800,电压 200 kV) 的测试,观察吸附剂的形貌和粒径;用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500VPC, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 分析吸附剂的晶体结构;用振动样品磁强计(VSM, lakeshore 7307) 在 298 K 条件下测定吸附剂的比饱和和磁化强度;用 N_2 吸附-脱附等温线与 BET 方程结合(比表面和孔径分布分析仪, Quantachrome AsiQ) 计算吸附剂的比表面积、孔容和 BET 孔径等参数。用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Thermo VG ESCALAB 250, $\text{Al K}\alpha = 1486.6 \text{ eV}$, 功率为 150 W) 分析 Pb 在吸附剂表面化学结构。

2.4 铅吸附实验

吸附实验均在 100 mL 的塑料瓶中进行,其中蒸馏水配制的含铅溶液总体积为 50 mL,背景电解质为 NaNO_3 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),吸附剂的投加量均为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,使用 NaOH 或 HCl 调节 pH 值;将塑料瓶放入恒温振荡器振荡一定时间(25°C , $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,用 ICP-OES 分析上清液中残余铅浓度。吸附等温线是在一系列 50 mL 不同铅浓度($5 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液(pH: 5.0) 中进行的。动力学实验是在 1 L 铅浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中进行的,控制吸附时间为 240 min,溶液 pH 为 5.0。考察 pH 及离子强度对吸附的影响时,铅溶液

的浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 范围为 2.0 ~ 7.5 , 3 种不同离子强度 NaNO_3 分别为 0.001 、 0.01 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.5 分析方法

2.5.1 吸附等温线模型拟合 吸附等温线用于描述不同平衡浓度下的吸附容量,且通过对吸附过程的拟合可以得到吸附剂对吸附质的最大吸附容量. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅的吸附过程用 Langmuir 方程(1)和 Freundlich 方程(2)进行拟合.

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

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F \quad (2)$$

式中, C_e 是吸附达到平衡时的溶液中 Pb 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 是吸附达到平衡时的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_m 是最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_L 是与吸附能相关的吸附常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), k_F 和 n 是 Freundlich 常数.

2.5.2 吸附动力学模型拟合 吸附剂对重金属的吸附速率通过吸附动力学实验进行考察. 本研究选择一级动力学模型(3)、二级动力学模型(4)和内扩散模型(5)来描述此过程的吸附动力学.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_p t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中 q_t 是 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 是准一级吸附速率常数 (min^{-1}), k_2 是准二级吸附速率常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), k_p 为内扩散吸附速率常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$), C 为常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

3 结果和讨论(Results and discussion)

3.1 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的表征

Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的透射电镜(TEM)照片如图1所示. 由图可知, Fe_3O_4 为大小不规则的细小颗粒, 粒径在 $10 \sim 180 \text{ nm}$ 区间内. 包覆 MnO_2 之后, 颗粒粒径相应增大, 在 $10 \sim 230 \text{ nm}$ 区间内, 并出现 MnO_2 棒状纳米颗粒(Liang *et al.*, 2008). 两种材料均有一定的团聚, 一方面可能在制备过程中加入的 PEG 由于氢键的作用使链交联, 导致颗粒团聚在一起(李国亮等, 2012); 另一方面在透射电镜纳米粉末样品的制备过程中, 由于样品的表面效应大, 吸附能力强导致的团聚.

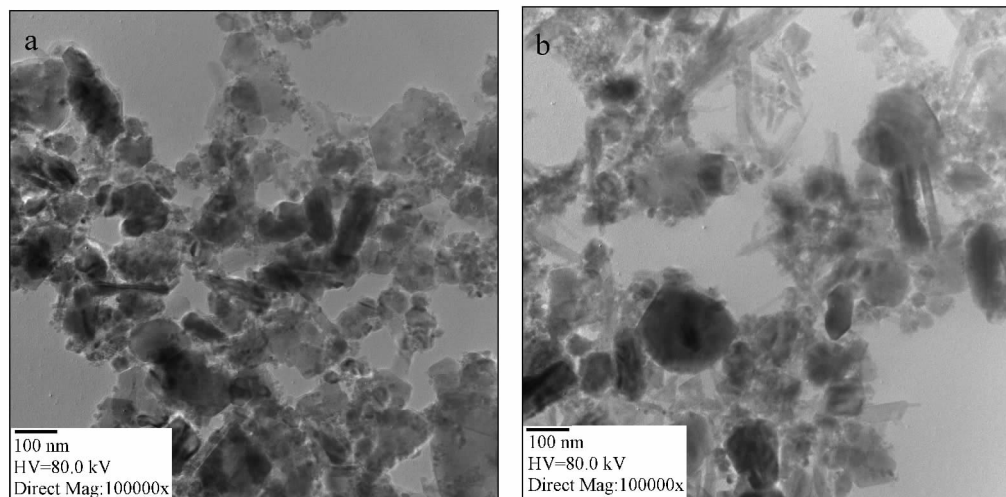


图1 吸附剂的 TEM 图谱(a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)

Fig. 1 TEM images of the as-manufactured two samples (a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)

图2 中曲线 a 和 b 分别为 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的 XRD 图, 曲线 a 中出现 Fe_3O_4 的 6 个特征峰 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440), 与 Fe_3O_4 的标准图谱一致(Zhou *et al.*, 2001), 表明本

研究中合成的 Fe_3O_4 纯度较高, 呈反尖晶石型. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 两种物质峰的位置基本相同, 无新峰产生, 说明在包覆 MnO_2 之后, Fe_3O_4 的晶体结构没有改变. 但是, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 特征峰的强度明显

变弱,说明 MnO_2 包覆在 Fe_3O_4 表面,导致晶体形状不那么明显。

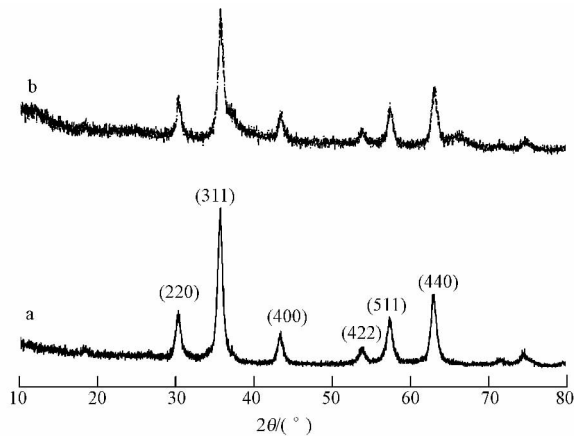


图2 吸附剂的XRD图谱(a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)

Fig. 2 XRD patterns of the as-manufactured two samples (a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)

图3是 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 颗粒在 298 K 下的磁滞回线。由图3可以看出, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 颗粒的饱和磁化强度分别为 57.4 、 $54.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。相对于 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 颗粒的饱和磁化强度降低,这主要是因为 MnO_2 包覆层的存在,无磁性的 MnO_2 减弱了磁性粒子之间的相互作用,但 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 颗粒的饱和磁化强度仍然很高,对外加磁场响应能力强,可以方便快速地进行磁分离。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 剩余磁化强度和矫顽力都很低,分别为 $1.8 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1217.9 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$,因此,当外加磁场撤离,颗粒能在水中重新分散。

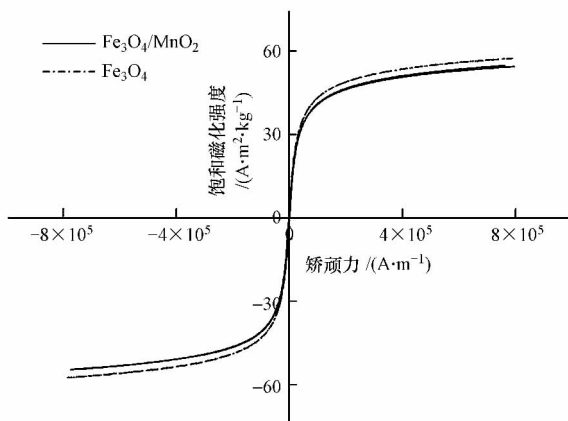


图3 吸附剂的磁滞回线

Fig. 3 Magnetization curves of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$

通过 N_2 吸附 BET 法分析了 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的比表面积、孔容及孔径分布,结果见图4和

表1。从表1中可以看出,相比 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的总比表面积和总孔体积都有升高,这是因为 MnO_2 粒径较小,包覆在 Fe_3O_4 表面,形成了更多的孔结构。与 Fe_3O_4 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的孔分布没有发生明显的变化(图4b),表明包覆 MnO_2 颗粒后,并未明显堵塞 Fe_3O_4 颗粒的孔隙。

表1 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的结构性质

| Table 1 Structural character of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ | | | |
|--|---|--------------------|--|
| 吸附剂 | 比表面积 $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | 孔径 $/\text{nm}$ | 孔容 $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ |
| Fe_3O_4 | 44.9 | 26.5 | 0.30 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ | 76.5 | 29.7 | 0.57 |

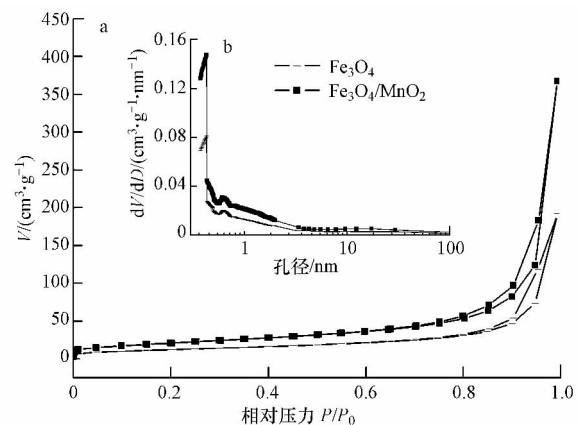


图4 BET比表面积(a. 氮气吸附/解吸等温线; b. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 孔径微分布对比图)

Fig. 4 Changes in the BET surface area of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (a. N_2 gas adsorption/desorption isotherm; b. Pore differential distribution of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)

3.2 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅的吸附等温线

图5分别为 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的铅吸附等温线。显然,包覆 MnO_2 后吸附剂的铅吸附容量增大,对铅去除能力显著增强,特别是在低平衡浓度下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅的吸附容量远高于 Fe_3O_4 ,如在平衡浓度为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其吸附容量高达 $70 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右(图5b和d)。

分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的铅吸附等温线数据进行拟合,结果见表2。相比较而言,Langmuir 方程能较好地拟合 Fe_3O_4 ($R^2 = 0.986$) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ ($R^2 = 0.852$) 吸附等温线数据。基于 Langmuir 方程的假定条件推断,两种吸附剂对铅的吸附均为单分子吸附。通过 Langmuir 方程拟合得到的 Pb 最大吸附容

量分别为 69.8、142.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,说明包覆 MnO_2 后 吸附量明显增加,包覆之后的吸附量大约是包覆之前的两倍. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 吸附量大的主要原因可归结于

包覆的 MnO_2 表面具有丰富的表面羟基,对铅的吸附容量高(杨威等 2007).

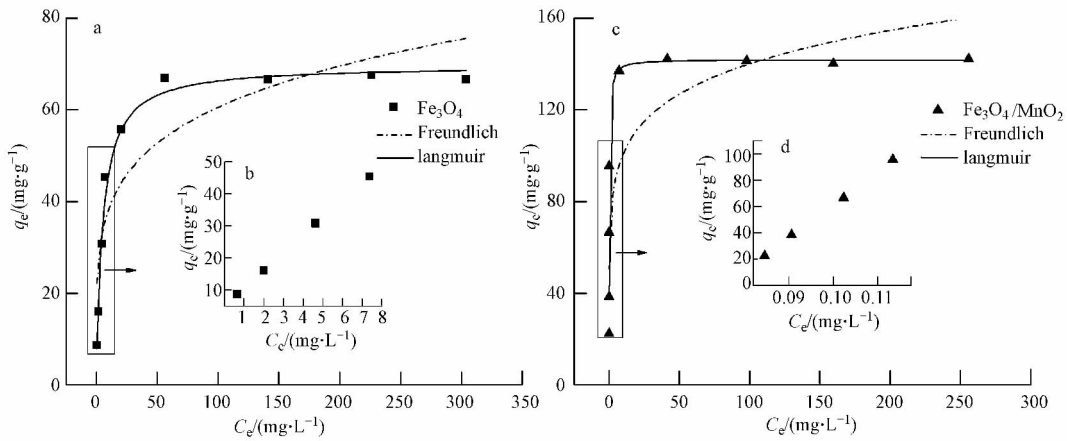


图 5 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅的吸附等温线(b, d 低平衡浓度)

Fig. 5 Adsorption isotherms of Pb(II) on Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (b , d at low concentration)

表 2 吸附等温线拟合结果

Table 2 Isotherm constants for Pb(II) adsorption

| 吸附剂 | Langmuir 吸附等温式 | | | Freundlich 吸附等温式 | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|------------------|-------|-------|
| | $q_m / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $k_L / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | R^2 | k_F | $1/n$ | R^2 |
| Fe_3O_4 | 69.8 | 0.19 | 0.986 | 24.14 | 0.19 | 0.788 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ | 142.0 | 4.64 | 0.852 | 72.69 | 0.14 | 0.695 |

3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅的吸附动力学

由图 6 可以看出,初始阶段,吸附速度很快,吸附量迅速增加,在最初 30 min 内吸附已超过平衡吸

附量的 80%. 30 min 以后,随着时间的延长,吸附速率逐渐减小,吸附过程在 4 h 足够达到平衡.

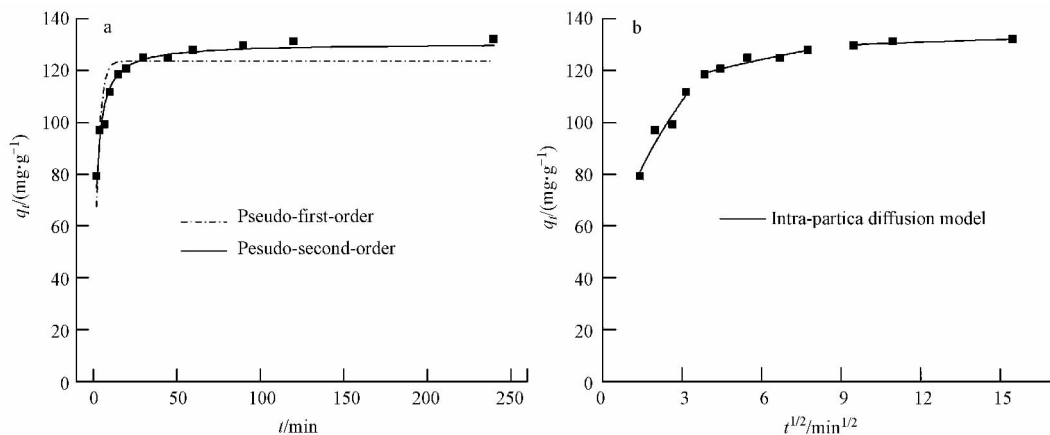


图 6 准一级动力学、准二级动力学模型和内扩散模型对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 铅吸附过程拟合

Fig. 6 Pseudo-first-order , pseudo-second-order model of Pb(II) on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ and intra-particle diffusion plots of Pb(II) on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$

对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 铅吸附动力学数据采用准一级和准二级进行拟合,结果见图 6a 与表 3 可知. 准二级动力学能更好地拟合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ ($R^2 = 0.959$)

铅吸附过程,说明吸附速率是由吸附剂和吸附质的表面反应过程控制,而不是单纯地由吸附质的扩散过程控制.此外,还用内扩散模型进行了拟合,结果

见图 6b. 可以看出, Fe₃O₄/MnO₂ 对铅吸附很明显地分为 3 个阶段. 第一个阶段(0~20 min) 为表面反应过程, 吸附瞬间发生, 因为在吸附初期, Fe₃O₄/MnO₂ 表面存在大量的吸附位点, 固液界面离子浓度梯度较大, 大量的铅在 Fe₃O₄/MnO₂ 表面结合. 第二个阶

段(20~90 min) 是逐步发生的, 反应速率较慢, 是铅向 Fe₃O₄/MnO₂ 的孔内部扩散过程. 第三个阶段(90 min 以后) 是吸附平衡过程, 铅逐渐向 Fe₃O₄/MnO₂ 微孔扩散, 但由于微孔孔容很小, 扩散速度很慢, 对吸附量的增加影响不大(Long *et al.*, 2011).

表 3 吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of Pb(II) on Fe₃O₄/MnO₂

| 吸附剂 | 准一级动力学方程 | | | 准二级动力学方程 | | | 内扩散方程 | | |
|--|---------------------------------|-----------------------------|-------|---------------------------------|--|-------|---------------------------------|--|-------|
| | q_e /(mg·g ⁻¹) | k_1 /min ⁻¹ | R^2 | q_e /(mg·g ⁻¹) | K_2 /(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹) | R^2 | q_e /(mg·g ⁻¹) | k_p /(mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5}) | R^2 |
| Fe ₃ O ₄ /MnO ₂ | 123.8 | 0.39 | 0.738 | 130.5 | 0.0051 | 0.959 | 131.3 | 3.06 | 0.813 |

3.4 pH 及离子强度对吸附能力的影响

图 7 为 pH 和离子强度对 Fe₃O₄/MnO₂ 吸附去除铅的影响. 由图可知, Pb(II) 去除率明显受溶液 pH 影响, 酸性条件下, 去除率较低, Pb(II) 吸附量比较小, 随着溶液 pH 值的升高, 去除率随之升高, Pb(II) 吸附量逐渐增大. 在酸性条件下, Fe₃O₄/MnO₂ 表面存在大量的 H⁺, 吸附剂表面显正电性, 且此条件下铅在水中主要的存在形态为 Pb²⁺, 此时吸附剂表面与 Pb²⁺ 之间存在较强的排斥力, 不利于吸附反应, 导致吸附量较小. 随着溶液 pH 的升高, 吸附剂表面正电荷逐渐减少, 此时吸附剂对 Pb²⁺ 的斥力减小, 有利于 Pb²⁺ 与吸附剂的结合, 故吸附量升高. 当溶液 pH 继续增大, 吸附剂表面电性由正变负, 吸附剂对 Pb²⁺ 的斥力变为引力, 更有利于吸附.

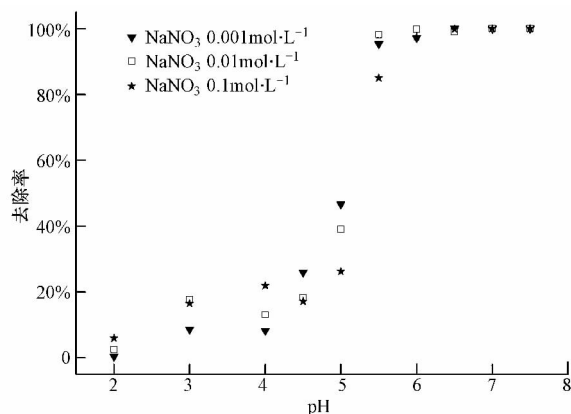
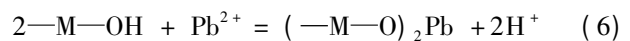


图 7 pH 及离子强度对吸附铅的影响(吸附剂浓度 0.5 g·L⁻¹, 初始浓度 Pb(II) 100 mg·L⁻¹, 溶液体积 50 mL)

Fig. 7 Effect of pH and ionic strength on the adsorption of Pb(II) on Fe₃O₄/MnO₂ (Dose 0.5 g·L⁻¹, initial concentration Pb(II) 100 mg·L⁻¹, total volume 50 mL)

离子强度的变化对内层吸附的影响不大, 而外

层吸附则会受到其他吸附阳离子(如 Na⁺) 的影响. 当溶液离子强度由 0.001 mol·L⁻¹ 增加到 0.1 mol·L⁻¹, Fe₃O₄/MnO₂ 对铅的吸附没有显著改变, 因此, 可推断 Fe₃O₄/MnO₂ 对铅的吸附为特性吸附, 可能形成了内层络合物(Ren *et al.*, 2012):



3.5 X 射线光电子能谱分析

将吸附 Pb²⁺ 前后的 Fe₃O₄/MnO₂ 试样进行 XPS 分析, 结果分别见图 8 中 a 和 b. 由图 8a 可以看到铁、锰氧化物的电子结合能特征峰. 图 8b 中吸附铅的 Fe₃O₄/MnO₂ 除含有铁、锰氧化物的结合能特征峰外, 新出现了 Pb_{4f} 与 Pb_{4d} 结合能特征峰, 表明 Pb 已吸附在 Fe₃O₄/MnO₂ 的表面.

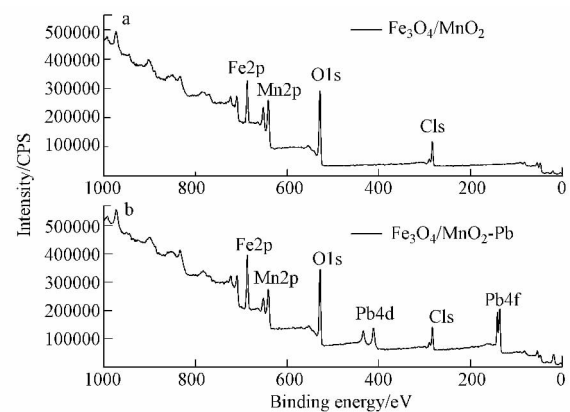


图 8 XPS 全谱图(a. Fe₃O₄/MnO₂; b. 吸附铅的 Fe₃O₄/MnO₂)

Fig. 8 XPS spectra of Fe₃O₄/MnO₂ (a. Fe₃O₄/MnO₂; b. Fe₃O₄/MnO₂ after adsorption of Pb)

4 结论(Conclusions)

1) 本研究制备的 Fe₃O₄/MnO₂ 兼具 Fe₃O₄ 的磁

性和 MnO_2 优异的重金属吸附性能,克服了传统吸附剂粒径小、吸附容量有限的缺点。

2) 合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性颗粒具有反尖晶石结构,比饱和磁化强度为 $54.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$,具有良好的磁性,可以方便快速地进行磁分离回收。

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对铅具有优良的吸附去除能力,在 $\text{pH} = 5.0$ 时最大吸附量为 $142.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 吸附速度很快,在初始 30 min 内可达到平衡吸附量的 80%; 准二级动力学模型 ($R^2 = 0.959$) 能较好地描述吸附过程,该过程为化学吸附; 溶液 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 铅吸附影响较为明显,但离子强度变化对吸附影响不大。

责任作者简介: 张高生(1977—),男,副研究员,硕士生导师,主要研究内容包括环境微界面过程,新型复合吸附材料的开发及其净水效能和机理,物化生物组合技术在水体污染修复中的应用。

参考文献(References):

- 陈勇生,孙启俊,陈钧,等. 1997. 重金属的生物吸附技术研究[J]. 环境科学进展, 5(6): 34-43
- 李国亮,张高生,陈静,等. 2012. 纳米结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 磁性颗粒的制备、表征及磷吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 32(9): 2167-2175
- Liang S H, Teng F, Bulang G, *et al.* 2008. Effect of phase structure of MnO_2 nanorod catalyst on the catalytic activity for CO oxidation [J]. J Phys Chem C, 112: 5307-5315
- Long F, Gong J L, Zeng G M. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 171: 448-455
- McKenzie R M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron [J]. Aust J Soil Res, 18(1): 61-73
- Mishra S P, Dubey S S, Tiwari D. 2004. Inorganic particulates in removal of heavy metal toxic ions IX. Rapid and efficient removal of Hg(II) by hydrous manganese and tin oxides [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 279(1): 61-67
- O'Reilly S E, Hochella M F. 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides [J]. Geochim Cosmochim Acta, 67(23): 4471-4487
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. P Natl Acad Sci USA, 96(7): 3447-3454
- Ren Y M, Li N, Feng J, *et al.* 2012. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinopel MnFe_2O_4 [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 367: 415-421
- Tonkin J W, Balistrieti L S, Murry J W. 2004. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model [J]. Applied Geochemistry, 19(1): 29-53
- Warner C L, Chouyyok W, Mackie K E. 2012. Manganese doping of magnetic iron oxide nanoparticles: Tailoring surface reactivity for a regenerable heavy metal sorbent [J]. Langmuir, 28: 3931-3937
- 武荣成,曲久辉,吴成强. 2003. 磁性吸附材料 CuFe_2O_4 吸附砷的性能[J]. 环境科学, 24(5): 60-64
- 杨亮,郝瑞霞,吴津,等. 2012. 耐受铅真菌的筛选及其对 Pb^{2+} 吸附的初步研究[J]. 环境科学学报, 32(10): 2366-2374
- 杨威,杨艳玲,李星,等. 2007. 胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构形貌及其混凝机理[J]. 环境科学, 28(5): 1050-1055
- 张高生,曲久辉,刘会娟,等. 2006. 活性炭/铁氧化物磁性复合吸附材料的制备及去除水中酸性橙 II 的研究[J]. 环境科学学报, 26(11): 1763-1768
- Zhou Z H, Wang J, Liu X, *et al.* 2001. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions [J]. J Mater Chem, 11: 1704-1709