

羧甲基化沙柳木粉负载纳米零价铁吸附水中 Pb^{2+}

扈佳琪, 王 丽*

(内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要:以羧甲基化沙柳木粉(CMS)为载体,采用液相还原法制得羧甲基化沙柳木粉负载纳米零价铁(NZVI/CMS)吸附剂。采用 SEM、FTIR、XRD 和 TEM 对纳米零价铁(NZVI)和 NZVI/CMS 的微观结构进行了表征。考察了不同吸附条件对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb^{2+} 性能的影响。结果显示: NZVI 成功负载在 CMS 上,负载后的 NZVI 分散性明显提高,团聚现象得到有效解决, CMS 起到分散 NZVI 颗粒的作用。吸附结果显示:当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 和 0.01 g, Pb^{2+} 初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L, 吸附时间为 120 min, 吸附温度为 30 °C, Pb^{2+} 溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大, 分别为 390.3 和 535.5 mg/g。循环吸附实验表明,循环 3 次后, NZVI 的吸附量为 98.6 mg/g, 而 NZVI/CMS 的吸附量可达 469.7 mg/g, NZVI/CMS 呈现出比 NZVI 更优越的循环使用性能。

关键词:沙柳; 纳米零价铁; 吸附; 还原; Pb^{2+} ; 水处理技术

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1227-08

Carboxymethylated Salix Psammophila Powder Supported Nanoscale Zero-Valent Iron: Preparation and Adsorption Behavior toward Pb^{2+} in Aqueous Solution

HU Jia-qi, WANG Li*

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, Inner Mongolia, China)

Abstract: A new adsorption agent, carboxymethylated salix psammophila (CMS) powder supported nanoscale zero-valent iron (NZVI/CMS) was prepared by liquid phase reduction method with nanoscale zero-valent iron (NZVI) as a carrier. The micro structures of NZVI and NZVI/CMS were characterized by means of SEM, FTIR, XRD and TEM. The effects of different adsorption conditions on the adsorption capabilities of NZVI and NZVI/CMS for Pb^{2+} were studied. The results showed that NZVI was successfully loaded on CMS. In addition, the introduction of CMS efficiently resolved the reunion of NZVI particles and improved the dispersibility of NZVI particles. The adsorption results indicated that the maximum adsorption capacity of NZVI/CMS for Pb^{2+} reached 535.5 mg/g when the dosage of NZVI/CMS was 0.01 g, the initial mass concentration of Pb^{2+} was 400 mg/L, the adsorption time was 120 min, the adsorption temperature was 30 °C, and the pH value of Pb^{2+} solution was 4.0. However, the maximum adsorption capacity of NZVI for Pb^{2+} was only 390.3 mg/g under the optimum adsorption conditions of NZVI dosage 0.05 g, initial mass concentration of Pb^{2+} 600 mg/L, adsorption time 120 min, adsorption temperature 30 °C, pH value of Pb^{2+} solution 4.5. The cyclic adsorption experiments revealed that after recycling for three times, the adsorption capacity of NZVI was 98.6 mg/g, whereas that of NZVI/CMS was 469.7 mg/g, indicating that NZVI/CMS had better reusability than NZVI.

Key words: salix psammophila; nanoscale zero-valent iron; adsorption; reduction; Pb^{2+} ; water treatment technology

Foundation items: National Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2016MS0210); Outstanding Young Science Foundation of Inner Mongolia Agricultural University (2014XYQ-12)

重金属造成的水资源污染是一个全球性的环境问题,重金属的毒性持久,因为它们不可生物降解^[1]。废水中通常包括镉、铬、镍、铜、汞和铅等金属离子,其中,铅最具有潜在性威胁,其在饮用水的质量安全问题上更是备受关注^[2]。重金属离子大都来自工业生产活动,诸如采矿作业、金属电镀、纺织行业和化肥行业^[3-6]等,通过废弃物的排放重金属进入自然环境中。目前,控制重金属污染常用的方法有溶剂萃取法、化学沉淀法、植物提取法、反渗透法、超滤法、电渗析法、吸附法及离子交换法^[7]等。吸附法由于具有高效性和易操作性,因而是废水处理中应用最广的方法之一^[4]。

近年来纳米零价铁(NZVI)作为一种新型吸附剂在国内外受到越来越多的关注。NZVI是指粒径在1~100 nm,比表面积在10~70 m²/g的Fe⁰粒子^[8]。与传统的铁基材料相比,NZVI具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等优点,其具有更大的比表面积、更好的反应活性、更强的还原性和吸附性^[9-10]。NZVI对重金属离子的作用主要包括:还原作用、吸附作用、共沉淀作用等^[11]。由于NZVI优越的对重金属离子的去除能力、高的去除效率,使其在去除水中重金属离子方面越来越受到重视。Efecan N^[12]等利用硼氢化钠水溶液为强还原剂制备NZVI,考察了NZVI对Ni²⁺的吸附效果,实验结果表明,NZVI对Ni²⁺的吸附量较大,且吸附速率较快,但NZVI在水中易团聚。这是由于NZVI颗粒细小且本身具有磁性,所以单独使用时极易发生团聚,从而影响使用效率。为了克服这一缺陷,国内外一些学者选择合适的载体作为支撑物制得负载型NZVI,这样不仅能保持NZVI固有的特性,还能降低NZVI的氧化速率,增加其稳定性,提高其对重金属离子的去除能力,并实现颗粒的重复利用^[13]。常用的载体材料有膨润土、铝土矿、树脂、活性炭、石墨烯、壳聚糖、纤维素^[14-16]等。何元渊^[17]等用核桃壳负载NZVI,吸附废水中Pb²⁺,吸附剂对Pb²⁺的最大吸附量为199.9 mg/g。高国振^[18]采用玉米淀粉负载纳米零价铁(NZVI/CS)去除溶液中Pb²⁺,结果表明,相比NZVI,NZVI/CS具有更好的去除Pb²⁺性能,在60 min时,NZVI/CS的Pb²⁺去除率可达到100%,NZVI和玉米淀粉去除率仅为83%和51%。因此,载体和NZVI的吸附以及还原协同作用是负载型NZVI的优势。

沙柳,属杨柳科柳属植物,在我国内蒙古、宁夏、甘肃、陕西等省区均有分布。沙柳枝干富含纤

维素、半纤维素、木质素,具有很高的生物质材料利用价值^[19]。沙柳木粉中纤维素的质量分数为36.95%、综合纤维素的质量分数为71.92%、木质素的质量分数为24.77%,并含有大量以羟基为代表的活性成分^[20],这些活性基团可与重金属离子发生交换或配位反应。纤维素作为一种天然可再生资源,对其改性一直是研究热点。羧甲基化反应是对纤维素改性中醚化技术的一种,其产物羧甲基纤维素是天然纤维素改性后生成的一种纤维素醚,由于其具有一定的吸附性能^[21],被广泛应用于废水处理中^[22]。宋庆平^[23]等制备了N-羧甲基壳聚糖,证明N-羧甲基壳聚糖对Pb²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺的吸附能力优于壳聚糖。曹向宇^[24]等采用改进的氧化沉淀法在羧甲基纤维素体系中制得以磁性纳米Fe₃O₄为核心,外层包覆羧甲基纤维素的复合磁性纳米材料,并考察了其Cu²⁺的吸附性能。迄今为止,鲜见对沙柳木粉进行羧甲基化改性,并用羧甲基化沙柳木粉负载纳米零价铁(NZVI/CMS)进行重金属吸附的报道。

因此,本文以沙柳木粉为原料,以无水乙醇、氢氧化钠、氯乙酸为反应试剂,制备羧甲基化沙柳木粉(CMS),以CMS为载体,采用液相还原法制备NZVI/CMS。采用SEM、FTIR、XRD和TEM等表征手段对NZVI和NZVI/CMS的微观结构进行了表征,考察了NZVI和NZVI/CMS投加量、Pb²⁺溶液初始质量浓度、吸附时间、吸附温度、Pb²⁺溶液pH对Pb²⁺吸附性能的影响。本文为NZVI的应用提供了参考依据,也为沙柳资源的利用开辟了一条新途径。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

沙柳:采购于内蒙古鄂尔多斯新街治沙站,将沙柳刨花粉碎过200目筛,120℃干燥得沙柳木粉,放置于密封袋备用;氢氧化钠、冰乙酸:AR,天津市风船化学试剂科技有限公司;氯乙酸、硼氢化钠:AR,天津市北联精细化学品开发有限公司;无水乙醇:AR,天津市河东区红岩试剂厂;六水合三氯化铁、硝酸铅、硝酸:AR,国药集团化学试剂有限公司;六次甲基四胺:AR,天津市盛奥化学试剂有限公司。

扫描电子显微镜:6701F型,日本JSM;傅里叶变换红外光谱仪:Tensor27型,德国Bruker公司;X射线衍射仪:XRD-6000型,日本Shimadzon公司;透射电子显微镜:JEM-2100型,日本电子;高速多

功能粉碎机: 浙江省永康市金穗机械制造有限公司;
双光束紫外-可见分光光度计: TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 方法

1.2.1 NZVI 的制备

称取 9.66 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于装有 40 mL 无水乙醇和 10 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 电动搅拌 20 min, 然后将配制好的 100 mL 浓度为 2 mol/L 的 NaBH_4 水溶液逐滴滴入三口烧瓶中, 待 NaBH_4 溶液滴加完毕, 再搅拌 30 min, 使溶液中的铁离子充分还原。在整个反应过程中一直通入氮气保护。反应完毕后进行抽滤分离, 并用无水乙醇进行洗涤, 分离出来的 NZVI 在 50 °C 真空干燥箱中干燥 6 h, 制得 NZVI 2.0 g, 装袋备用。反应方程式如下所示。



1.2.2 CMS 的制备

将 2.0 g 沙柳木粉浸泡在质量分数为 15% 的氢氧化钠水溶液中 12 h, 过滤抽干后移入三口烧瓶中, 向烧瓶中加入 20 mL 无水乙醇并搅拌均匀, 将 2.0 g 氯乙酸分三批加入 3 口烧瓶中, 室温下反应 30 min 后, 在 60 °C 下反应 2 h, 抽滤, 将产物溶于 10 mL 蒸馏水中, 用醋酸与水体积比为 1:1 的醋酸水溶液将体系 pH 调至 7.0 后, 将其倒入 100 mL 无水乙醇中, 在布氏漏斗中浸泡 15 min 后抽滤, 于 85 °C 真空干燥箱中干燥 2 h 后, 粉碎研磨, 得到 CMS 1.8 g。

1.2.3 NZVI/CMS 的制备

称取 9.66 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于装有 40 mL 无水乙醇和 10 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 加入 2.0 g 制备好的 CMS, 电动搅拌 30 min 使之混合均匀, 然后将配制好的 100 mL 浓度为 2 mol/L 的 NaBH_4 水溶液逐滴滴入三口烧瓶中, 待 NaBH_4 溶液滴加完毕, 再搅拌 30 min, 整个制备过程一直通入氮气保护。反应完毕后进行抽滤分离, 并用无水乙醇进行洗涤, 分离出来的 NZVI/CMS 在 50 °C 真空干燥箱中干燥 6 h, 制得 NZVI/CMS 3.8 g, 装袋备用。

1.2.4 吸附实验

Pb^{2+} 标准曲线的线性方程为: $\rho = 7.35802A + C$ (ρ 为 Pb^{2+} 的质量浓度, mg/L; A 为吸光度; C 为常数。线性相关系数为 0.9990)。

用移液管分别移取 50 mL 初始质量浓度为 600 和 400 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液于两个锥形瓶中, 分别将 pH 调至 4.5 和 4.0, 分别加入 0.05 g 的 NZVI 和 0.01 g 的 NZVI/CMS, 将锥形瓶盖紧后放入 30 °C 水浴恒温振荡器中 (120 r/min) 振荡 120 min, 吸附结束后用离心机 (4000 r/min) 将吸附剂和 Pb^{2+} 溶液分离, 用双光束紫外-可见分光光度计测量吸附后溶液中 Pb^{2+} 的质量浓度, 按下式计算吸附量 Q_e 。

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e) \times V/m$$

式中: Q_e —吸附量 (mg/g); ρ_0 — Pb^{2+} 溶液的初始质量浓度 (mg/L); ρ_e —吸附后溶液中剩余 Pb^{2+} 的质量浓度 (mg/L); V — Pb^{2+} 溶液的体积 (L); m —吸附剂的用量 (g)。

1.2.5 脱附实验

将吸附 Pb^{2+} 饱和的吸附剂置于 100 mL 锥形瓶中, 加入浓度为 0.05 mol/L 的 HNO_3 溶液 50 mL, 将锥形瓶盖紧后放入水浴恒温振荡器中 (30 °C, 120 r/min) 振荡 60 min, 进行脱附实验。

1.2.6 循环吸附实验

为了考察 NZVI 和 NZVI/CMS 的循环使用性, 对 NZVI 和 NZVI/CMS 进行循环吸附脱附实验。向两个含有 50 mL Pb^{2+} 初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L、溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 的 Pb^{2+} 溶液的锥形瓶中分别加入 0.05 g 的 NZVI 和 0.01 g 的 NZVI/CMS, 在 30 °C 下吸附 120 min。吸附结束后, 将吸附剂和 Pb^{2+} 溶液分离, 测定溶液中 Pb^{2+} 的质量浓度, 并计算吸附量。然后, 将吸附完成后的吸附剂干燥后分别进行脱附实验, 脱附结束后, 将吸附剂从溶液里分离出来并再次对其进行干燥, 干燥结束后进行下一次吸附-脱附实验, 吸附-脱附条件与第 1 次一致, 计算每一次吸附剂的吸附量。

1.3 表征

1.3.1 扫描电镜 (SEM) 分析

使用场发射扫描电子显微镜对 NZVI 和 NZVI/CMS 进行微观结构分析。将导电胶贴紧在样品台上, 取适量的 NZVI 和 NZVI/CMS 于导电胶上, 将未固定好的样品用吸耳球清理干净, 然后对样品做干燥、喷金处理。在加速电压为 5 kV, 放大倍数为 40000 的条件下进行观察。

1.3.2 红外光谱 (FTIR) 分析

使用傅里叶变换红外光谱仪对 NZVI 和 NZVI/CMS 进行红外光谱分析, 试样做 KBr 压片处理, 分辨率为 4 cm^{-1} , 波数范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 160 次。

1.3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

使用 X 射线衍射仪对 NZVI 和 NZVI/CMS 进行 XRD 分析, 将样品置于空白的载玻片上, 压实后送入样品室, 入射波长为 0.514 nm, 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $4(^\circ)/\text{min}$, 扫描间隔为 0.02° , Cu 靶 $K\alpha$ 射线。

1.3.4 透射电镜 (TEM) 分析

使用透射电镜对 NZVI 和 NZVI/CMS 进行形貌分析, 将样品固定于样品室中, 在加速电压 100 kV 下对样品形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 NZVI 和 NZVI/CMS 的微观结构分析

2.1.1 SEM 分析

NZVI (a) 和 NZVI/CMS (b) 的 SEM 照片见图 1。由图 1a 可以看出, NZVI 颗粒呈球状或椭球状且大量的颗粒聚集成堆;由图 1b 可以看出, NZVI 负载在 CMS 上后, NZVI 颗粒的分散性较好, 团聚现象明显降低, 表明 CMS 能够有效阻止 NZVI 的团聚。

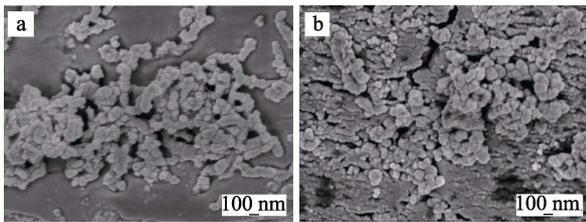


图 1 NZVI (a) 和 NZVI/CMS (b) 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of NZVI (a) and NZVI/CMS (b)

2.1.2 FTIR 分析

NZVI(a)与 NZVI/CMS(b)的红外光谱图见图 2。由图 2 可以看出, NZVI 在 3400 cm^{-1} 处是羟基的伸缩振动峰^[17], 1643 cm^{-1} 处是表面吸附水 O—H 的弯曲振动吸收峰^[25], 1410 cm^{-1} 处是制备过程中加入 B 元素而产生的 B—O 的伸缩振动峰^[26], 1021 cm^{-1} 处是 Fe_2O_3 的特征吸收峰^[26]。NZVI/CMS 中, 3400 cm^{-1} 处羟基的伸缩振动峰变宽变大, 并向高波数 3500 cm^{-1} 处移动, 说明 NZVI/CMS 上羟基数目明显增多, 3190 ^[27]及 1685 cm^{-1} ^[28]处分别出现 CMS 中— CH_2 —和— $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1643 cm^{-1} 处的表面吸附水 O—H 的弯曲振动吸收峰较 NZVI 有所增强, 1130 、 946 、 823 cm^{-1} 处出现氢氧化铁中羟基的特征吸收峰^[29], 618 cm^{-1} 处为 Fe_2O_3 的特征峰^[26]。上述分析表明, NZVI 和 NZVI/CMS 都受到了不同程度的氧化, 且 NZVI 成功负载在了 CMS 上。

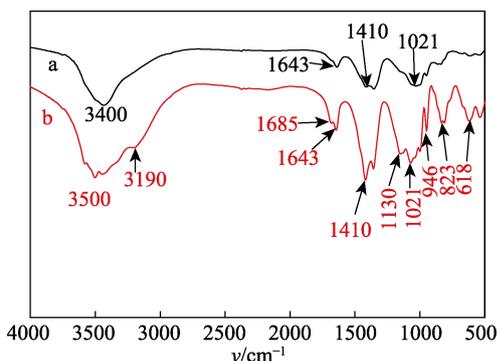


图 2 NZVI (a) 和 NZVI/CMS (b) 的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of NZVI (a) and NZVI/CMS (b)

2.1.3 XRD 分析

NZVI(a)与 NZVI/CMS(b)的 XRD 谱图见图 3。由图 3 可以看出, NZVI 和 NZVI/CMS 在 $2\theta=44.7^\circ$ 处均有一个衍射峰, 对应于 $\alpha\text{-Fe}$ 特征衍射峰^[30-31], 即合成样品中铁的主要形式为 $\alpha\text{-Fe}$ 。与 NZVI 相比, NZVI/CMS 在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 18.0° 、 31.5° 、 35.0° 等处出现了一些较强的衍射峰, 它们归属于 CMS, 说明 NZVI 成功负载在 CMS 上。

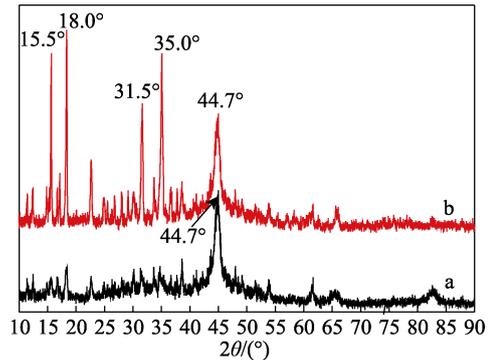


图 3 NZVI (a) 和 NZVI/CMS (b) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of NZVI (a) and NZVI/CMS (b)

2.1.4 TEM 分析

NZVI (a) 与 NZVI/CMS (b) 的 TEM 照片见图 4。由图 4 可以看出, NZVI 颗粒呈链状, 且团聚在一起, 这是由于颗粒之间相互吸引造成的^[32], 而 NZVI/CMS 的分散性明显优于 NZVI, 说明 CMS 起到分散 NZVI 颗粒的作用。

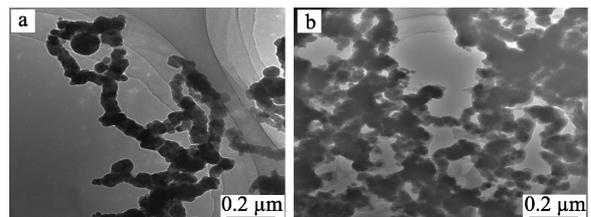


图 4 NZVI (a) 和 NZVI/CMS (b) 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of NZVI (a) and NZVI/CMS (b)

2.2 吸附条件对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb^{2+} 性能的影响

2.2.1 吸附剂的投加量对吸附量的影响

在 Pb^{2+} 溶液初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L , 吸附时间为 120 min , 温度为 30°C , Pb^{2+} 溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 条件下, NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量对吸附 Pb^{2+} 性能的影响见图 5, 实验方法同 1.2.4 节。由图 5 可见, 随着投加量的增加, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量都呈现先上升后下降的趋势。当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 和 0.01 g 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量达到最大, 分别为 390.3 和 535.5 mg/g 。

这是由于,随着 NZVI 和 NZVI/CMS 投加量的增加, NZVI 和 NZVI/CMS 的有效比表面积也相对增大, Pb²⁺与 NZVI 和 NZVI/CMS 上的吸附位点能够充分接触,有助于 Pb²⁺被 NZVI 还原^[33],但是溶液中 Pb²⁺的质量浓度是一定的,达到吸附平衡后,由吸附量的计算公式可知,吸附剂投加量的增大必然会导致吸附量持续下降。NZVI/CMS 的投加量为 0.01 g 时吸附量最大,而 NZVI 投加量为 0.05 g 时吸附量最大,这也说明将 NZVI 负载在 CMS 上吸附效率提高,有效减弱了 NZVI 的团聚现象。

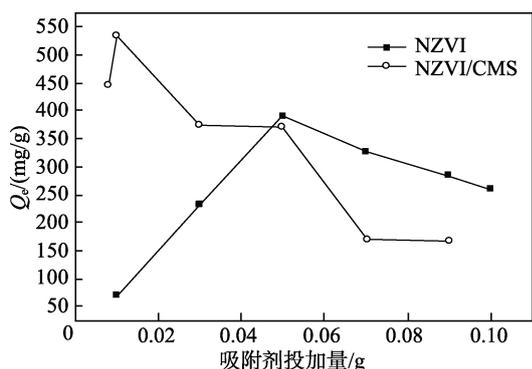


图 5 吸附剂投加量对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺吸附量的影响

Fig. 5 Effect of dosage of NZVI 和 NZVI/CMS on the adsorption capacity for Pb²⁺

2.2.2 Pb²⁺溶液初始质量浓度对吸附量的影响

当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 和 0.01 g、吸附时间为 120 min、温度为 30 °C、Pb²⁺溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 时, Pb²⁺溶液的初始质量浓度对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺性能的影响见图 6, 实验方法同 1.2.4 节。由图 6 可见,随着 Pb²⁺溶液初始质量浓度的增大, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺的吸附量均呈现先增大后略有下降的趋势。当 Pb²⁺溶液初始质量浓度达到 600 和 400 mg/L 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺的吸附量达到最大,分别为 390.3 和 535.5 mg/g。最初吸附量上升是因为,随着溶液中 Pb²⁺的增多,与 NZVI 和 NZVI/CMS 表面吸附位点接触的 Pb²⁺相应增多,而且随着 Pb²⁺质量浓度的增加,增大了金属离子的传质推动力,减少了吸附阻力^[34]。当 Pb²⁺质量浓度过高时,溶液中的金属离子会发生水解,与 H₂O 形成配合,所以吸附量会略有下降^[35]。

2.2.3 吸附时间对吸附量的影响

当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 和 0.01 g、Pb²⁺溶液初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L、温度为 30 °C、Pb²⁺溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 时,吸附时间对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺性能的影响见图 7, 实验方法同 1.2.4 节。由图 7 可

见,随着吸附时间的延长, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺的吸附量均呈现先增加后趋于稳定的趋势。在 120 min 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺的吸附量均达到最大,分别为 390.3 和 535.5 mg/g。由于在吸附初期 Pb²⁺可以在 NZVI 表面、CMS 表面以及 CMS 的内部被吸附,而且 NZVI 的还原作用也能极大提高吸附量,所以,随着吸附时间的延长,吸附达到饱和后,吸附量逐渐趋于平衡。

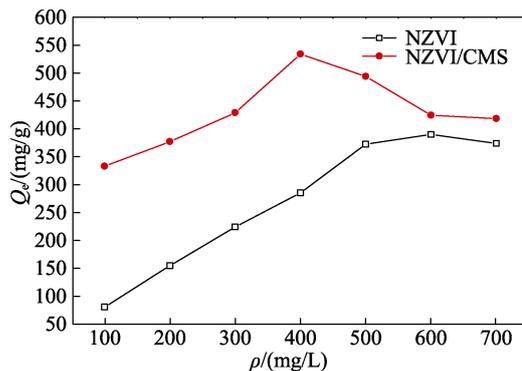


图 6 Pb²⁺溶液初始质量浓度对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺吸附量的影响

Fig. 6 Effect of initial mass concentration of Pb²⁺ on the adsorption capacity of NZVI and NZVI/CMS for Pb²⁺

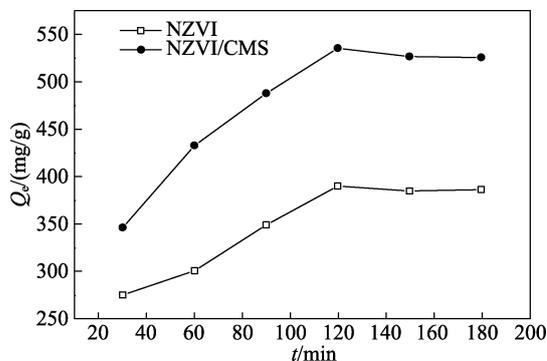


图 7 吸附时间对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺吸附量的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on the adsorption capacity of NZVI and NZVI/CMS for Pb²⁺

2.2.4 吸附温度对吸附量的影响

当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 和 0.01 g、Pb²⁺溶液初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L、吸附时间为 120 min、Pb²⁺溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 时,吸附温度对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺性能的影响见图 8, 实验方法同 1.2.4 节。由图 8 可见,吸附温度从 20 °C 上升至 30 °C 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺的吸附量明显提高,这表明在一定温度范围内 NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺的吸附和还原为吸热过程,温度升高有助于吸附和还原的进行^[36]。当温度大于 30 °C 后, NZVI 对 Pb²⁺的

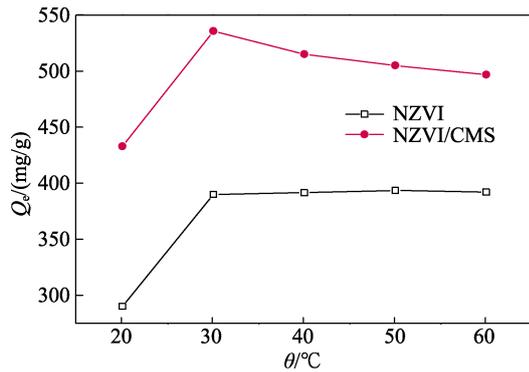


图 8 吸附温度对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 吸附量的影响

Fig. 8 Effect of adsorption temperature on the adsorption capacity of NZVI and NZVI/CMS for Pb²⁺

吸附量逐渐趋于平衡,说明升至一定温度后, NZVI 对 Pb²⁺ 的吸附受温度影响很小^[37]。当温度大于 30 °C 后, NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量略有下降,这可能是因为吸附在 CMS 及 CMS 内部孔径的 Pb²⁺ 随着温度升高热运动会加快,有可能导致脱附的加剧,致使吸附量略有下降。所以,最佳吸附温度为 30 °C。

2.2.5 Pb²⁺ 溶液 pH 值对吸附量的影响

当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 和 0.01 g、Pb²⁺ 溶液初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L、吸附时间为 120 min、吸附温度为 30 °C 时, Pb²⁺ 溶液 pH 对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 性能的影响见图 9, 实验方法同 1.2.4 节。由图 9 可见,在所选取的 pH 范围内, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量均呈现先上升后下降的趋势,当 Pb²⁺ 溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量最大,分别为 390.3 和 535.5 mg/g。当 Pb²⁺ 溶液 pH 过低时,零价铁与水会在强酸条件下发生反应,从而影响其吸附能力^[38];随着 Pb²⁺ 溶液 pH 增大,溶液中 OH⁻ 增多,会有氢氧化铁或碳酸铁钝化层在 NZVI 表面生成,降低 NZVI 反应活性^[39],吸附量也会随之下降。

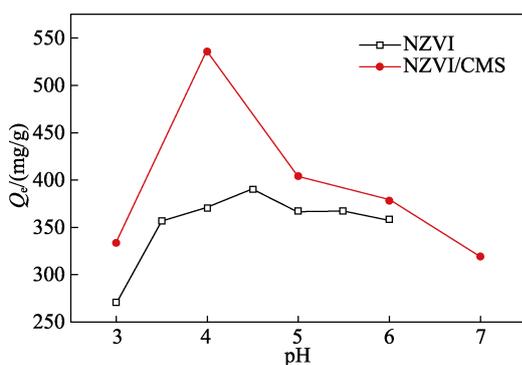


图 9 pH 对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 吸附量的影响

Fig. 9 Effect of pH value on the adsorption capacity of NZVI and NZVI/CMS for Pb²⁺

2.3 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 的机理考察

实验表明, CMS、NZVI 和 NZVI/CMS 在相同的吸附条件下,即吸附剂的投加量为 0.01 g、Pb²⁺ 初始质量浓度为 400 mg/L、吸附时间为 120 min、吸附温度为 30 °C、Pb²⁺ 溶液 pH 为 4.0 时, CMS、NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量分别为 35.2、150.1 和 535.5 mg/g。由此可见,载体 CMS 对 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 吸附量的提升是有一定作用的,主要为载体 CMS 表面的吸附位点的吸附及所带活性基团的配位吸附。NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量最大的最主要原因是, NZVI 负载到 CMS 上后,有效阻止了 NZVI 的团聚现象, NZVI 的分散性有了明显的提高,使得 NZVI 的比表面增大, NZVI 的吸附能力和反应活性增强,从而导致 Pb²⁺ 被还原的效率提高,所以 NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附既有吸附作用也有还原作用。综上所述, NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附为载体 CMS 的吸附、NZVI 的吸附和还原的共同作用,其中,载体 CMS 的吸附所做的贡献相对较小。

2.4 NZVI 和 NZVI/CMS 的循环使用性能测定

按 1.3.6 节的方法对 NZVI 和 NZVI/CMS 进行吸附-脱附实验。循环吸附次数对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 性能的影响见图 10。由图 10 可见,在 3 次循环吸附实验中, NZVI 对 Pb²⁺ 的吸附量从第 1 次的 390.3 mg/g 下降到第 4 次的 98.6 mg/g, NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量从第 1 次的 535.5 mg/g 下降到第 4 次的 469.7 mg/g。由此可见, NZVI/CMS 对 Pb²⁺ 的吸附量的下降幅度明显小于 NZVI, NZVI/CMS 的循环使用性能要优于 NZVI。这是由于 CMS 作为载体,能够增强 NZVI 的稳定性, NZVI 还原 Pb²⁺ 的产物能从 NZVI 表面转移到载体上,延缓了 NZVI 的钝化进程^[40]。因此, NZVI/CMS 较 NZVI 具有更优越的循环使用性能。

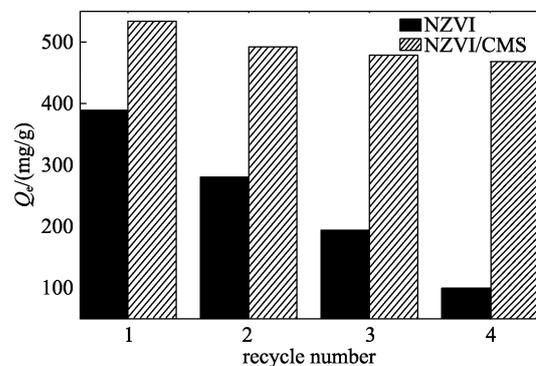


图 10 循环吸附次数对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb²⁺ 吸附量的影响

Fig. 10 Effect of recycle times on the adsorption capacity of NZVI and NZVI/CMS for Pb²⁺

3 结论

(1) 采用 SEM、FTIR、XRD 和 TEM 对 NZVI 和 NZVI/CMS 的微观结构进行了表征。结果显示, NZVI 成功负载在 CMS 上, 负载后的 NZVI 分散性明显提高, 团聚现象得到有效解决, CMS 起到分散 NZVI 颗粒的作用。

(2) 考察了不同吸附条件(吸附剂投加量、 Pb^{2+} 初始质量浓度、吸附时间、吸附温度、 Pb^{2+} 溶液 pH) 对 NZVI 和 NZVI/CMS 吸附 Pb^{2+} 性能的影响。结果显示: 当 NZVI 和 NZVI/CMS 的投加量分别为 0.05 g 和 0.01 g、 Pb^{2+} 初始质量浓度分别为 600 和 400 mg/L、吸附时间为 120 min、吸附温度为 30 °C、 Pb^{2+} 溶液 pH 分别为 4.5 和 4.0 时, NZVI 和 NZVI/CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大, 分别为 390.3 和 535.5 mg/g。

(3) NZVI/CMS 对 Pb^{2+} 的吸附依靠载体 CMS 的吸附、NZVI 的吸附以及 NZVI 还原 Pb^{2+} 的共同作用, 载体 CMS 的吸附所做的贡献相对较小。

(4) 将 NZVI 负载在 CMS 上, 重复使用效率提高, 增强了 NZVI 在处理重金属废水过程中的循环使用性能。

(5) 本文在进行吸附实验时, 并未完全模拟受污染的重金属废水, 而实际环境中的重金属废水成分肯定会更复杂, 可能会对吸附剂的吸附能力有一定影响, 下一步实验中可采用含 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 的工业废水作为研究对象。

参考文献:

[1] Acheampong M A, Meulepas R J W, Lens P N L. Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 85(5): 590-613.

[2] Gao Bo (高博), Li Qiang (李强), Zhou Huaidong (周怀东), *et al.* Application of ICP-MS in the health risk assessment of heavy metals for drinking water sources in reservoirs[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2014, 34(5): 1398-1402.

[3] Sharma G, Pathania D, Naushad M, *et al.* Fabrication, characterization and antimicrobial activity of polyaniline Th(IV) tungstomolybdophosphate nanocomposite material: Efficient removal of toxic metal ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251(5): 413-421.

[4] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004, 279(2): 307-313.

[5] Al-Othman Z A, Inamuddin, Naushad M. Determination of ion-exchange kinetic parameters for the poly-*o*-methoxyaniline Zr(IV) molybdate composite cation-exchanger[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 639-645.

[6] Nabi S A, Bushra R, Naushad M, *et al.* Synthesis, characterization and analytical applications of a new composite cation exchange material poly-*o*-toluidine stannic molybdate for the separation of toxic metal ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(2): 529-536.

[7] Allothman Z A, Alam M M, Naushad M. Heavy toxic metal ion

exchange kinetics: Validation of ion exchange process on composite cation exchanger nylon 66 Zr(IV) phosphate[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2013, 19(3): 956-960.

[8] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview[J]. *J Nanopart Res*, 2003, 5(3/4): 323-332.

[9] Kuiken T. Cleaning up contaminated waste sites: Is nano- technology the answer[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 6-8.

[10] Liu Junfeng (刘俊峰), Zhu Yibin (祝怡斌), Li Qing (李青), *et al.* Study on adsorption of Ci^{2+} by chitosan nanoscale zero-valent iron[C]//Chinese Society for Environmental Science (中国环境科学学会学术年会). Beijing (北京): China Environmental Press (中国环境出版社), 2015: 4425-4429.

[11] Zhang Xin (张鑫). Research progress on removal of heavy metal ions from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Research (化学研究)*, 2010, 21(3): 97-100.

[12] Efecan N, Shahwan T, Eroglu A E, *et al.* Characterization of the uptake of aqueous Ni^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron (NZVI)[J]. *Desalination*, 2009, 249(3): 1048-1054.

[13] Yan Changcheng (晏长成), Chen Weifang (陈维芳), Pan Ling (潘玲), *et al.* Removal of lead in water by nano zero valent iron loaded on bentonite[J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering (水资源与水工程学报)*, 2013, 24(6): 20-24.

[14] Zhang Yuling (张玉岭). Study on the removal of Cr(II) by zero-valent iron enhanced by pillared bentonite[D]. Hangzhou (杭州): Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2011.

[15] Xiao R, Wazne M. Assessment of aged biodegradable polymer-coated nano-zero-valent iron for degradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine(RDX)[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(4): 711-718.

[16] Yang Lingfang (杨灵芳). Research status of U(VI) removal by supported nanoscale zero-valent iron composite material[J]. *Jiangxi Chemical Industry (江西化工)*, 2016, 32(3): 20-25.

[17] He Yuanyuan (何元渊), Qi Caiju (祁彩菊), Zhong Wanjun (仲万军), *et al.* A study on the adsorption of Pb^{2+} in wastewater by walnut shell supported-Fe⁰[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(4): 480-485.

[18] Gao Guozhen (高国振). Research on performance and mechanism of removing Pb(II) from aqueous solution by loaded nanoscale zero-valent iron[D]. Shanghai (上海): East China Institute of Technology (东华理工大学), 2014.

[19] Zhou Fengli (周锋利). Research on salix psammophila sawdust cultivation of pleurotus eryngii and utilization of fungus chaff[D]. Yangling (杨凌): Northwest A & F University (西北农林科技大学), 2013.

[20] Huang Mingxing (黄明星). Study on the preparation process of microcrystalline cellulose from salix psammophila[D]. Zhengzhou (郑州): Zhengzhou University (郑州大学), 2014.

[21] Crini G, Morin N, Rouland J C, *et al.* Adsorption de béta- naphtholsur des gels de cyclodextrine-carboxyméthylcelluloseréticulés[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(6): 1095-1103.

[22] Feng-Guo M A. The preparation of anionic super absorbent resin and its absorbing ability to copper ion[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008, 24(6): 46-49.

[23] Song Qingping (宋庆平), Wang Chongxia (王崇侠), Gao Jiangang (高建纲). Study on preparation of *N*-carboxymethyl chitosan and its adsorption to heavy metal ions[J]. *Ion Exchange and adsorption (离子交换与吸附)*, 2010, 26(6): 559-564.

[24] Cao Xiangyu (曹向宇), Li Lei (李垒), Chen Hao (陈灏). Preparation, characterization and adsorbability of magnetic carboxymethyl cellulose/Fe₃O₄ nano-composite particles[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2010, 68(15): 1461-1466.

(下转第 1239 页)