

纳米四氧化三铁吸附水中汞离子的研究

成翠兰¹ 毋伟¹ 沈淑玲¹ 陈建峰^{2*}

(北京化工大学 1. 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室; 2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 以纳米 Fe_3O_4 颗粒作吸附剂, 研究其用量、粒径、吸附温度以及 pH 值等因素对 Hg^{2+} 吸附效果的影响, 考察了纳米 Fe_3O_4 颗粒对水中 Hg^{2+} 的吸附性能, 并对吸附结果的重现性和吸附机理进行了研究。结果表明: 纳米 Fe_3O_4 颗粒对水中 Hg^{2+} 的吸附去除率随其用量的增加、粒径的减小而增大; 对 Hg^{2+} 吸附的最佳温度为 19°C 、最佳 pH 值为 3.5, 此 pH 值不需要经过酸或碱调节, 便于控制; 实验的重现性良好; 纳米 Fe_3O_4 颗粒吸附水中 Hg^{2+} 以物理吸附为主。纳米 Fe_3O_4 颗粒对 Hg^{2+} 的吸附符合 Freundlich 吸附方程, 显示了很强的纳米效应, 是一种具有较好应用前景的 Hg^{2+} 吸附剂。

关键词: 纳米四氧化三铁; 汞离子; 吸附; 纳米效应

中图分类号: X703.1

引 言

重金属是一类危害特别严重的污染物, 这些重金属通过食物链而生物富集, 严重危害生物和人体健康, 其中汞毒性最大, 被人们称为“五毒”之首。汞作为一种剧毒、高挥发性、在生物体内易于沉积且迟滞性特别长的物质, 在环保领域越来越受到重视^[1]。

汞污染排放的主要附存方式包括 3 种形态^[2-3]: 气态汞元素单质, 二价离子汞和固态颗粒附着汞。常用的处理方法有化学沉淀法包括凝聚沉淀法^[4]、金属还原法^[5]、微电解-混凝沉淀法^[6]等, 还有目前研究的热点-吸附法。用吸附法处理水中的汞离子等重金属离子, 是由于吸附剂分子中存在各种活性基团, 如羟基、巯基、羧基、氨基等, 这些活性基团通过与吸附的重金属离子形成离子键或共价键, 可对许多金属离子进行螯合, 达到吸附金属离子的目的, 因此能有效的吸附溶液中的金属离子。目前采用吸附法处理含汞废水使用的吸附剂有天然物质以及合成聚合物两大类。

采用纳米 Fe_3O_4 颗粒作吸附剂去除汞离子尚未

见有系统研究。纳米材料本身具有较高的比表面积和表面活性, 增加了与重金属离子的接触机会, 因此, 是较有研究价值的一类吸附剂, 而 Fe_3O_4 具有磁性, 有利于回收再利用。基于此, 本文研究了纳米 Fe_3O_4 的用量、粒径、吸附温度及 pH 值等因素对 Hg^{2+} 吸附效果的影响, 对纳米 Fe_3O_4 颗粒吸附 Hg^{2+} 的机理进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

纳米 Fe_3O_4 , 自制; HgSO_4 , 氯化亚铁, 分析纯, 广东汕头西陇化工厂; 氯化高铁, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺四乙酸二钠, 分析纯, 北京化工厂; 双硫脲, 分析纯, 瀛海精细化工厂; 十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

UV2501PC 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津; LD5-2A 型离心机, 北京医用离心机厂; DZF-3 真空干燥箱, 上海福玛设备有限公司; BT00-100M 型蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司。

1.2 纳米 Fe_3O_4 的制备

在三口烧瓶中加入 100 mL 去离子水、2.7 g Fe^{3+} 、2.0 g Fe^{2+} , 通 N_2 , 完全溶解后, 用蠕动泵转入盛有 120 mL、0.5 mol/L NaOH 的四口烧瓶中, 剧烈搅拌。反应完毕后, 停止通 N_2 , 加 0.06 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性 20 min 后, 离心 20 min, 制得实验所需的纳米 Fe_3O_4 颗粒, 转入 80°C 真空干燥箱, 3 h 后取出并过筛, 装入密封袋, 以备吸附实验

收稿日期: 2007-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(20671010)

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

时。实验过程中,调节温度,以制备不同粒径的纳米 Fe_3O_4 颗粒。

1.3 吸附实验

取一定量的纳米 Fe_3O_4 颗粒、150 mL 的 10 mg/L HgSO_4 于 250 mL 三口烧瓶中,控制搅拌速度,每隔一定时间取吸附清液 8 mL,用医用离心机离心 10 min,取离心后的上层清液 4 mL,测试汞离子的质量浓度。

1.4 分析方法

汞离子的质量浓度测定采用 Hg^{2+} -二苯硫卡巴肼-TritonX-100 体系,利用 UV2501PC 型紫外-可见分光光度计测定吸光度,内差法换算出汞离子的质量浓度。

取吸附后的上层清液 4 mL 置于盛有一定量的 EDTA-2Na、NaOH、TritonX-100 及双硫脲的 25 mL 容量瓶中,然后用去离子水稀释至刻度,以试剂空白为参比,于波长 556.5 nm 处用紫外-可见分光光度计测量吸光度。

1.5 吸附等温线的测定

取不同质量的纳米 Fe_3O_4 颗粒(粒径相同)于三口烧瓶,同时加入 150 mL 的 10 mg/L 的 HgSO_4 溶液,调节至相同的搅拌速度、温度、pH 值,取样步骤同吸附实验,用分光光度计测其吸光度,吸附量随着清液中 Hg^{2+} 质量浓度的增加而增加,其吸附曲线与 Freundlich 等温吸附曲线相类似。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe_3O_4 的 TEM 表征

纳米 Fe_3O_4 颗粒的比表面积为 $62.2606 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其透射电镜照片如图 1 所示,制备的 Fe_3O_4 颗粒粒度较均匀,分散性良好。

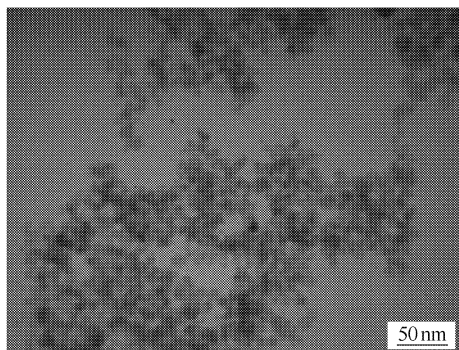


图 1 纳米 Fe_3O_4 颗粒的透射电镜照片

Fig.1 TEM micrograph of the nano- Fe_3O_4 particles

2.2 纳米 Fe_3O_4 用量对其吸附 Hg^{2+} 的影响

图 2 为纳米四氧化三铁的用量与水中 Hg^{2+} 吸附效果的关系曲线。由图 2 可知,纳米 Fe_3O_4 颗粒对 Hg^{2+} 的吸附去除率随纳米 Fe_3O_4 用量的增加而增大。这是因为当纳米 Fe_3O_4 颗粒的大小一定时,其吸附能力一定,因此其吸附能力与吸附剂的用量成正比。

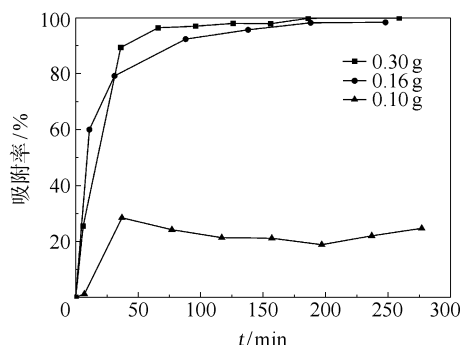


图 2 纳米 Fe_3O_4 用量对其吸附 Hg^{2+} 的影响

Fig.2 Effects of varying nano- Fe_3O_4 dosages on the adsorption of Hg^{2+}

2.3 纳米 Fe_3O_4 的粒径对其吸附 Hg^{2+} 的影响

按照吸附实验的步骤,把温度控制在 19°C 、pH 3.5 时,取 0.06 g 不同粒径的纳米 Fe_3O_4 进行吸附实验。所得的实验结果如图 3 所示,4 种不同粒径的 Fe_3O_4 吸附处理 Hg^{2+} 时,均在 50 min 之内就基本达到吸附平衡。其中 6 nm 的 Fe_3O_4 颗粒的吸附去除率可达 60%,吸附速度最快,而 12 nm 的只吸附了 10%左右。因此,纳米 Fe_3O_4 的粒径越小,其吸附速率越快,达到平衡时的吸附去除率也越大。

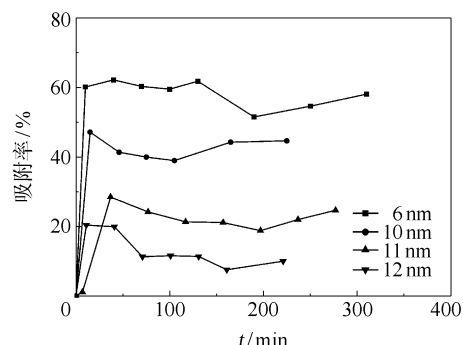


图 3 纳米 Fe_3O_4 的粒径对其吸附 Hg^{2+} 的影响

Fig.3 Effects of varying the particle size of nano- Fe_3O_4 on the adsorption of Hg^{2+}

纳米 Fe_3O_4 的粒径越小,其比表面积就越大,表面能越高,表面的不饱和键越多,提高了纳米 Fe_3O_4

与水中的 Hg^{2+} 的接触机会和作用强度,从而增大了 Hg^{2+} 被吸附的可能性。突出显示了纳米 Fe_3O_4 颗粒的纳米效应在吸附水中 Hg^{2+} 方面的应用。同时也说明纳米作用力在该吸附过程中起着重要的作用。

2.4 温度对纳米 Fe_3O_4 吸附 Hg^{2+} 的影响

用 6 nm 的 Fe_3O_4 分别在不同温度下吸附水中 Hg^{2+} 的结果如图 4 所示,由图 4 可知,19℃ 与 33℃ 的吸附速率最快,在 40 min 就可以达到吸附平衡,19℃ 时吸附去除率可达 97%,而 33℃ 时仅达到 60%。由此可知,在实验中的几个温度下,19℃ 时吸附汞离子的效果最好,低温有利于纳米 Fe_3O_4 的吸附。

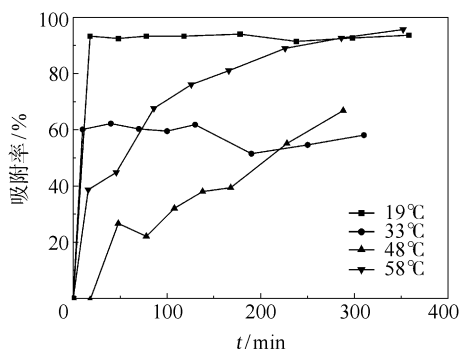


图4 温度对吸附 Hg^{2+} 的影响

Fig.4 Effects of varying temperature on the adsorption of Hg^{2+}

由实验结果分析,纳米 Fe_3O_4 吸附水中的 Hg^{2+} 在很大程度上为物理吸附,在温度较低的时候,两者的静电引力比较强,使得有较高的吸附去除率,但当温度升高时,破坏了部分引力,增大了解吸的可能性,吸附与脱附竞争进行,从而使最终的吸附去除率较低。

2.5 pH 值对纳米 Fe_3O_4 吸附 Hg^{2+} 的影响

用 6 nm 的四氧化三铁,将温度控制在 19℃,用 NaOH 溶液、稀 H_2SO_4 调节至不同的 pH 值,pH 值对纳米 Fe_3O_4 吸附 Hg^{2+} 的影响的结果如图 5 所示。

由图 5 可知:pH 值为 3.5 时的吸附速率最快,40 min 即可达到吸附平衡,吸附去除率可达到 97%。pH 值为 2 时,吸附去除率最低,pH 值为 5.5、8.5 时的达到平衡所需的时间较长。综上,pH 值为 3.5 时的吸附效果最好。

pH 值是影响吸附作用的最主要因素之一。研究表明:在 pH 值较低时,溶液中的重金属离子呈阳离子状态,由于 H^+ 离子浓度较高, H^+ 离子对重金

属离子存在竞争吸附,影响重金属离子的吸附效果,因此,在 pH 值较低时,吸附剂对重金属离子的去除效果较差;当溶液的 pH 值升高时,且重金属离子仍以离子形式存在时, H^+ 离子的影响减弱,这时主要体现为重金属离子的吸附;当 pH 值进一步升高时,重金属离子发生水解,形成金属离子与一个 OH^- 结合的离子状态,同时溶液中的重金属离子还会形成难溶氢氧化物,此时,吸附剂对重金属离子不仅起到交换吸附的作用,而且还起到晶种作用,加速氢氧化物沉淀的沉降,并在沉降过程中发生共沉淀作用,进一步吸附重金属离子沉降下来。当进一步提高 pH 值到碱性条件时,由于重金属离子已生成氢氧化物沉淀,其吸附剂的晶种作用增强,吸附能力减弱。

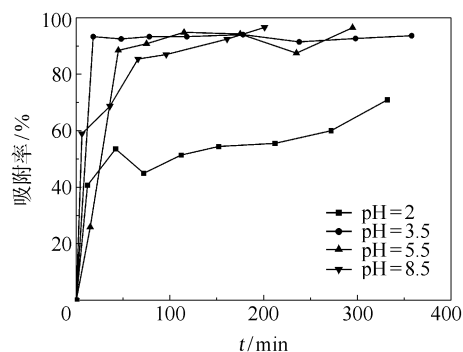


图5 pH 值对吸附 Hg^{2+} 的影响

Fig.5 Effects of varying pH on the adsorption of Hg^{2+}

2.6 纳米 Fe_3O_4 吸附 Hg^{2+} 的重复性研究

在实验得出的最佳吸附条件下,进行两次重复实验,结果如图 6 所示。由图可知,纳米 Fe_3O_4 对 Hg^{2+} 的吸附去除率均在 97% 左右,因此,该吸附过程在最佳条件下具有良好的重复性。

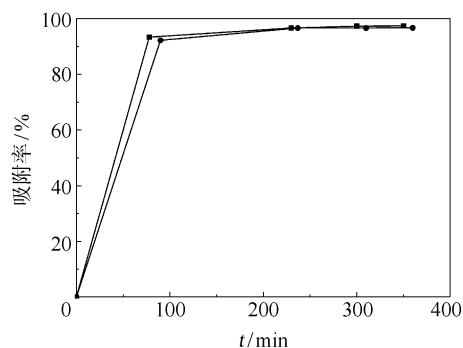


图6 纳米 Fe_3O_4 吸附 Hg^{2+} 的重复实验

Fig.6 Repeated experiments of the adsorption of Hg^{2+} by Fe_3O_4

2.7 等温吸附模型

Freundlich 吸附机理中的等温吸附方程可写为

$\lg Q = (1/n) \lg c + \lg K$, 其中 n 和 K 为 Freundlich 常数, Q 为汞离子吸附量, mg/L ; c 为汞离子质量浓度, mg/L 。实验所得吸附机理曲线如图 7 所示, 拟合后得方程为 $\lg Q = 1.07681 - 1.19803 \lg c$, 其相关系数 R 为 0.99908, 线性相关性较好, 说明纳米 Fe_3O_4 颗粒处理水中的汞离子符合 Freundlich 等温吸附模型。

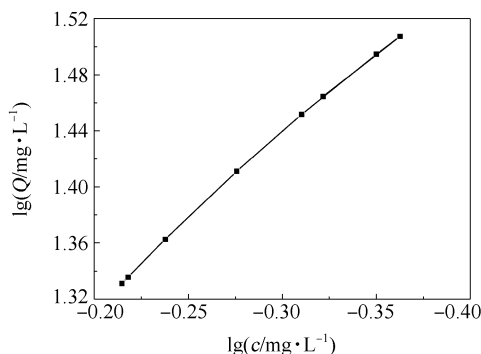


图 7 吸附等温曲线

Fig. 7 Adsorption isotherm for Hg^{2+} on nano- Fe_3O_4

3 结论

采用粒径 6 nm、0.06 g 的纳米 Fe_3O_4 , 在 $\text{pH} =$

3.5、温度为 19°C 时, 纳米 Fe_3O_4 对 Hg^{2+} 的吸附效果最佳, 且吸附结果具有良好的重现性。该吸附很大程度上属于物理吸附, 吸附等温线符合 Freundlich 模型, 其中的纳米作用力起了很重要的作用。

参考文献:

- [1] Pacyna E G, Pacyna J M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995[J]. Water, Air and Soil Pollut, 2002, 137(1-4): 149–165.
- [2] Tan Y, Mortazayi R, Dureau B, et al. An investigation of mercury distribution and speciation during coal combustion[J]. Fuel, 2004, 83(16): 2229–2236.
- [3] Galbreath K C, Zygarlicke C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66(3): 289–310.
- [4] 吴秀英, 吴农忠. 硫化钠处理含汞废水[J]. 中国环境科学, 1995, 15(2): 128–130.
- [5] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 222–224.
- [6] 朱又春, 林建民. 电池厂含汞废水微电解处理[J]. 环境保护, 1999(3): 12–14.

Adsorption of Hg^{2+} from water by nano- Fe_3O_4 particles

CHENG CuiLan¹ WU Wei¹ SHEN ShuLing¹ CHEN JianFeng²

(1. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The adsorption properties of Hg^{2+} on nano- Fe_3O_4 particles have been studied and the effects of varying the dosage, particle size, temperature and pH on the adsorption process investigated. The reproducibility of the adsorption process and the adsorption mechanism were also studied. It was found that the removal ratio of Hg^{2+} increased with increasing dosage of nano- Fe_3O_4 particles. The adsorption effects also increased with decreasing particle size, and were enhanced at low temperature, showing that physical adsorption was involved. The optimal pH value was found to be 3.5, which is conveniently obtained without adjustment by addition of acid or alkali being required. The adsorption showed good reproducibility and was consistent with the Freundlich equation. The significant nano-effects observed suggest that the nano- Fe_3O_4 is a promising adsorbent for Hg^{2+} .

Key words: nano- Fe_3O_4 ; Hg^{2+} ; adsorption; nano effect