

树脂基水合氧化锰深度吸附水中铅的性能研究

李福勤^{1,2}, 杜佳², 任志宏³

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复工程技术研究中心, 河北 邯郸 056038;

2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 3. 山西职业技术学院 继续教育学院, 山西 太原 030006)

摘要: 将水合氧化锰(HMO)固载到大孔型强酸性阳离子交换树脂(D001)上,制备出HMO-D001复合材料,并通过静态—动态—再生试验,研究其对水溶液中微量Pb(Ⅱ)的去除效果。结果表明,HMO-D001在高浓度竞争离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+})存在的条件下,仍然对水溶液中微量Pb(Ⅱ)具有高效的专性吸附去除能力,且吸附过程符合Langmuir吸附模型,最佳吸附pH值约为4.40。采用16%的NaAc+20%的HAc和0.5 mol/L的NaOH进行分段再生,可以有效恢复已失效的HMO-D001吸附柱。

关键词: 树脂基水合氧化锰; Pb(Ⅱ); 专性吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0094-04

Advanced Adsorption of Lead from Aqueous Solution by Resin-supported Hydrrous Manganese Oxide

LI Fu-qin^{1,2}, DU Jia², REN Zhi-hong³

(1. Hebei Engineering Research Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Continue Education College, Shanxi Vocational Technical College, Taiyuan 030006, China)

Abstract: A kind of hybrid material (HMO-D001) was prepared by coating macroporous strong acid resin (D001) with hydrrous manganese oxide (HMO). The removal effect of Pb(Ⅱ) from aqueous solution by HMO-D001 was investigated by static, dynamic adsorption and regeneration experiments. The results showed that HMO-D001 could effectively remove lead while coexisting with Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^{+} in high concentration. The adsorption could appropriately be described by Langmuir model, and the best pH value was around 4.40. The exhausted HMO-D001 could effectively be regenerated by 16% NaAc + 20% HAc and 0.5 mol/L NaOH in turn.

Key words: resin-supported hydrrous manganese oxide; Pb(Ⅱ); specific adsorption

水体重金属污染一直是备受关注的环境问题,传统化学沉淀法已经不能满足对重金属深度处理的要求^[1],吸附法又存在选择性差、再生困难等问

题^[2,3]。将离子交换树脂与纳米材料结合构成纳米复合材料,可以同时兼具纳米微粒(可以与某些特定的重金属通过配位键的络合作用形成内层配合

物,不受竞争离子的干扰)和离子交换树脂(具有机械强度高、再生性能优良等特点)的优点,使其既能选择性吸附重金属,又具有良好的宏观性能。

笔者将水合氧化锰固载到 D001 树脂上,制备出 HMO-D001 复合材料。通过静态—动态—再生试验,研究 HMO-D001 对 Pb(Ⅱ)的去除效果,可为其工业化应用提供技术支持。

1 材料与方法

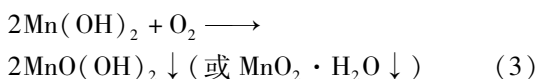
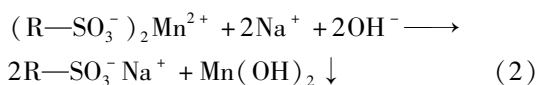
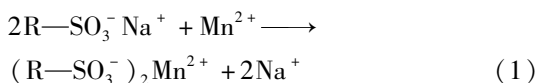
1.1 仪器与试剂

所需试剂包括氯化锰、盐酸、氢氧化钠、氯化钠、硝酸铅、硝酸、硝酸钙、硝酸镁、硝酸钠、醋酸、醋酸钠等(均为分析纯),以及大孔型强酸性阳离子交换树脂。

试验仪器包括电子天平、恒温空气浴振荡器、pH 计、原子吸收分光光度计(AAS)、原子荧光分光光度计(AFS)等。

1.2 复合材料的制备

取 0.5 L 的 D001 树脂,使用 1 L 浓度为 4% 的盐酸溶液浸泡 8 h,再使用 2 L 浓度为 4% 的氢氧化钠溶液浸泡 8 h,使其转变为钠型树脂。将钠型树脂放入 1 mol/L 的氯化锰溶液中,用搅拌器搅拌 24 h,然后用去离子水反复清洗。将清洗后的树脂放入 10 L 浓度均为 7% 的氢氧化钠和氯化钠混合溶液中,曝气 24 h 后取出,再用去离子水冲洗至中性。最后将树脂放入烘箱中烘干,温度为 55 ℃,直至质量恒定,密封保存待用。制备过程中发生的化学反应可以用式(1)~(3)表示^[4]:



1.3 静态吸附试验

① pH 值对吸附的影响

用去离子水配制 10 mg/L 的 Pb(Ⅱ)溶液,准确量取 100 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,并用 HNO₃ 和 NaOH(浓度均为 0.1 mol/L)溶液调节 pH 值分别为 2.52、3.50、4.40、5.53、6.53。再加入 50 mg 相应的吸附剂(HMO-D001、D001),之后放入恒温空气浴振荡器中,温度为 25 ℃,转速为 140 r/min,吸附时间为 24 h。吸附完成后取样,用 AAS 测定 Pb(Ⅱ)浓

度,并按式(4)计算吸附容量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (4)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为溶液中 Pb(Ⅱ)的起始浓度和平衡浓度,mg/L; m 为树脂质量,g; V 为溶液体积,L; q_e 为吸附剂对 Pb(Ⅱ)的吸附容量,mg/g。

② 吸附等温线

设置铅溶液的浓度梯度分别为 100、150、200、250、300 mg/L,其他条件同①,试验温度分别为 303、313 K。

1.4 动态吸附试验

将 D001、HMO-D001 两种吸附剂分别装入直径为 39 mm、高为 1 m 的自制有机玻璃管吸附柱中,树脂填装高度为 0.6 m。模拟某有色金属矿废水,其中 Pb(Ⅱ)浓度为 1 mg/L,使用 HNO₃ 调节 pH 值至 6.33,流速为 21.5 m/h。每隔一定时间取样一次,使用 AFS 测定出水中 Pb(Ⅱ)浓度,直至大于 50 μg/L(地表水Ⅲ类水质标准),作出穿透曲线。

1.5 再生试验

为了加快失效时间,再生试验原水 Pb(Ⅱ)浓度为 10 mg/L,采用逆流再生方法,第一阶段使用 16% 的 NaAc + 20% 的 HAc 作为再生剂,下进液 1 BV/h,持续 3 h,静置 1 h 后打开出水阀,使柱内再生液流出;再用去离子水逆向冲洗,流速为 3 BV/h,直至接近中性;第二阶段使用 0.5 mol/L 的 NaOH 作为再生剂,方法同上。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附试验

2.1.1 吸附等温线

Langmuir 吸附公式见式(5)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

式中, q_e 和 q_m 分别为吸附剂的平衡吸附量与饱和吸附容量,mg/g; C_e 为溶液中 Pb(Ⅱ)的平衡浓度,mg/L; b 为吸附系数,与温度及吸附热有关,其大小反映了吸附质与吸附剂之间的结合力,L/mg。

HMO-D001、D001 在不同温度下对 Pb(Ⅱ)吸附等温线的 Langmuir 模型参数如表 1 所示。可知,当温度由 303 K 升高到 313 K 时,HMO-D001、D001 对 Pb(Ⅱ)的饱和吸附容量分别由 312.50、303.03 mg/g 增加到 370.37、357.14 mg/g,说明对 Pb(Ⅱ)的吸附是吸热过程,且 Langmuir 吸附模型拟合的回归系

数都大于0.99。

表1 吸附等温线的 Langmuir 模型参数

Tab.1 Isotherms parameters of Langmuir model

项 目	温度/K	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
HMO-D001	313	370.37	3.375	0.997 8
	303	312.50	0.405	0.993 7
D001	313	357.14	0.778	0.997 2
	303	303.03	0.458	0.993 2

2.1.2 pH 值对吸附去除 Pb(II) 的影响

pH 值对 D001、HMO-D001 吸附去除 Pb(II) 的影响如图1所示。

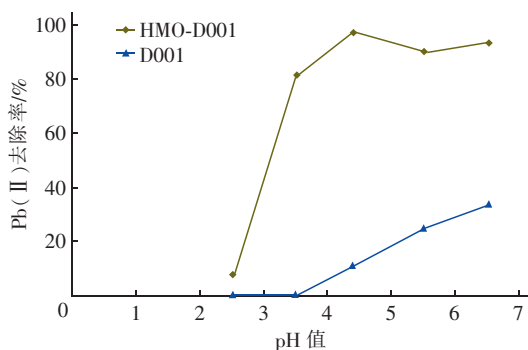


图1 pH 值对吸附去除 Pb(II) 的影响

Fig.1 Effect of pH on Pb(II) removal

由图1可知,随着 pH 值的增加,HMO-D001 和 D001 对 Pb(II) 的去除率总体上均增大,且 HMO-D001 对 Pb(II) 的去除率明显高于 D001 的。HMO-D001 对 Pb(II) 的去除率在 pH 值 = 4.40 时最大,此结果与 Han 等^[5]的研究结果一致。这是由于当 pH 值在 4 附近时,HMO 电位低,有利于吸附阳离子^[6]。当 pH 值为 4.40 ~ 6.53 时,随着 pH 值的增加,HMO-D001 对 Pb(II) 的去除率基本保持在 90% 以上,且变化幅度不大。可以看出,在较大的酸性范围内,HMO-D001 对 Pb(II) 的去除率均较高。

2.1.3 竞争性阳离子对吸附去除 Pb(II) 的影响

重金属废水中经常含有其他阳离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+}),这些阳离子会在一定程度上与 Pb(II) 竞争吸附剂上的吸附位点,从而干扰吸附剂对水溶液中 Pb(II) 的去除效果。图2为阳离子对吸附剂去除 Pb(II) 的影响。可知,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 浓度的升高,HMO-D001、D001 对 Pb(II) 的去除率均有所下降,但与 D001 不同的是,HMO-D001 对 Pb(II) 的去除率仍然较高。产生这种现象的原因是 D001 去除水中阳离子是通过其上的磺酸基与阳

离子发生离子交换作用,高浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 占据了 D001 上大量的磺酸基吸附位点,随着竞争离子浓度的增大,D001 对 Pb(II) 的去除率快速降低。而 HMO-D001 对 Pb(II) 的去除机理除了载体上磺酸基的离子交换作用之外,还有其上固载的水合氧化锰对 Pb(II) 的选择性吸附作用^[7~9],并且载体上的磺酸基带负电,可以预先聚集水中带正电的 Pb(II),使 Pb(II) 加速从溶液中向吸附剂的表面和内部扩散,从而有助于吸附剂与 Pb(II) 的结合。

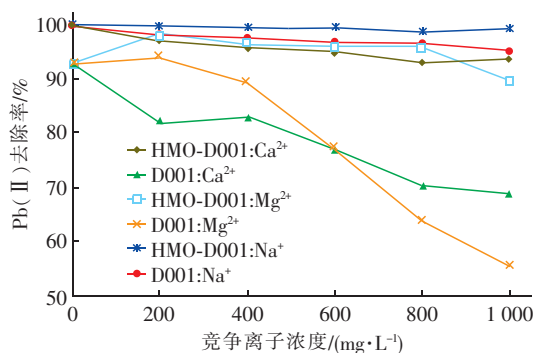


图2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 对吸附去除 Pb(II) 的影响

Fig.2 Effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^{+} on Pb(II) removal

2.2 动态吸附试验

HMO-D001 和 D001 对 Pb(II) 的动态吸附试验结果如图3所示。

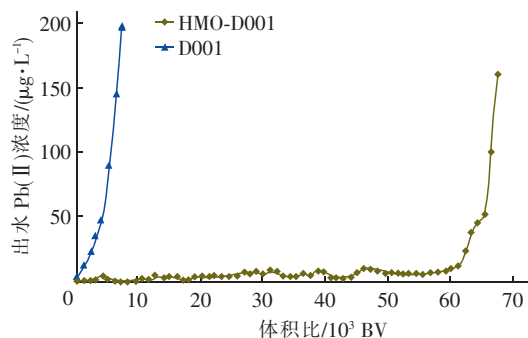


图3 动态穿透曲线

Fig.3 Dynamic breakthrough curves

由图3可知,HMO-D001 对 Pb(II) 的稳定处理出水量为 65 500 BV,吸附容量为 62 225 mg/L,远高于 D001 对 Pb(II) 的处理出水量。

2.3 再生试验

对失效的 HMO-D001 吸附柱进行三次动态吸附-脱附试验,结果表明,三次试验的穿透曲线几乎重合,说明这种方法可以对失效的 HMO-D001 吸附柱进行有效再生。

3 结论

① 采用原位沉淀—空气氧化法将水合氧化锰(HMO)成功固载在大孔型强酸性阳离子交换树脂D001上,制备出了HMO-D001复合材料,在高浓度竞争离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+})存在的条件下,其仍然对水溶液中微量 $\text{Pb}(\text{II})$ 具有高效的专性吸附去除能力。

② 在酸性环境中,HMO-D001对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率较大。当pH值在4.40附近时,去除率最高。

③ HMO-D001对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附去除过程符合Langmuir吸附模型,并且 R^2 大于0.99,吸附是吸热过程。

④ 模拟某有色金属矿废水,HMO-D001吸附柱对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的稳定处理出水量为65 500 BV,吸附容量为62 225 mg/L,远优于D001。采用16%的NaAc+20%的HAc作为第一阶段再生剂,0.5 mol/L的NaOH作为第二阶段再生剂,可以对HMO-D001吸附柱进行有效再生。

参考文献:

- [1] 深圳自来水(集团)有限公司. 国际饮用水水质标准汇编[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2001.
- [2] 陈锦绣,李辉辉. 离子交换树脂处理重金属废水的研究进展[J]. 广州化工,2013,41(9):44-45.
- [3] Sahu S K, Meshram P, Pandey B D, *et al.* Removal of chromium(Ⅲ) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4):170-174.
- [4] 鲁雪梅,熊鹰,张广之,等. 锰氧化物-阳离子交换树脂复合材料的制备及其对水中重金属的吸附性能[J]. 环境化学,2012,31(10):1580-1589.
- [5] Han R P, Lu Z, Zou W H, *et al.* Removal of copper(Ⅱ) and lead(Ⅱ) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: Ⅱ. Equilibrium study and competitive adsorption[J]. J Hazard Mater, 2006, 137(1):480-488.
- [6] 徐萌. 水合二氧化锰吸附除 $\text{Pb}(\text{II})$ 行为及机理研究[D]. 北京:北京林业大学,2013.
- [7] Qin Q D, Wang Q Q, Fu D F, *et al.* An efficient approach for $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ removal using manganese dioxide formed in situ[J]. Chem Eng J, 2011, 172(1):68-74.
- [8] 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]. Sci Total Environ, 2009, 407(2):5471-5477.
- [9] 苏庆. 载纳米水合二氧化锰复合树脂的研制及其选择性去除重金属的性能研究[D]. 南京:南京大学,2011.



作者简介:李福勤(1966—),男,山西吕梁人,博士,教授,主要从事水污染控制方面的研究工作。

E-mail: lifuqin2003@163.com

收稿日期:2016-07-08

浪费和污染水是人类对水资源的最大侵害