

## 用于吸附重金属离子的磁性纳米伊/蒙黏土的制备

刘婷婷, 潘志东, 黎振源, 王燕民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

**摘要:** 采用化学共沉淀法原位制备了一种可便于磁性回收并吸附水中重金属离子(如  $Pb^{2+}$ )的磁性纳米伊/蒙黏土。通过 X 射线衍射技术、Fourier 变换红外光谱仪、场发射扫描电子显微镜、振动样品磁强计对样品进行了表征。结果表明, 合成的  $Fe_3O_4$  纳米颗粒可原位复合附着于纳米伊/蒙黏土颗粒表面, 使磁性纳米伊/蒙黏土的饱和磁化强度达到  $26.77 \text{ emu/g}$ , 并可有效地从浆体中磁分离出来。另外, 水中  $Pb^{2+}$  离子的吸附研究表明, 磁性纳米伊/蒙黏土吸附  $Pb^{2+}$  离子的动力学过程符合准二级动力学模型, 且 pH 值和磁性纳米伊/蒙黏土加入量对在浆料中吸附  $Pb^{2+}$  离子的效果有着显著的影响。其等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 其最大单层饱和吸附量为  $22.5 \text{ mg/g}$ 。当  $pH=6$  时,  $Pb^{2+}$  离子的去除率达  $97.79\%$ ; 当磁性纳米伊/蒙黏土加入量为  $1 \text{ g/L}$  时, 平衡吸附量为  $38.7 \text{ mg/g}$ 。

**关键词:** 磁铁矿; 伊/蒙黏土; 重金属离子; 吸附

中图分类号: TQ424.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)01-0029-08

网络出版时间: 网络出版地址:

## *In situ* Synthesis of Magnetic Nano-Size Illite-Smectite Clay for Adsorption of Heavy Metal Ions in Aqueous Solution

LIU Tingting, PAN Zhidong, LI Zhenyuan, WANG Yanmin

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Magnetic nano-sized illite/smectite (MN-I/S) clay composite was prepared by an *in situ* chemical co-precipitation method for the adsorption of heavy metal ions (i.e.,  $Pb^{2+}$ ) in aqueous solution. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. The results show that the as-synthesized magnetite nanoparticles can attach in situ onto the surface of illite/smectite (I/S) clay, resulting in the MN-I/S clay composite with a saturation magnetization of  $26.77 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  for subsequent magnetic separation after adsorption of heavy metallic ions in aqueous solution. Furthermore, the prepared MN-I/S clay composite was used to adsorb  $Pb^{2+}$  ions in aqueous solution. It is indicated that pH value and MN-I/S clay addition have dominant effects on the adsorption performance. When  $pH=6$ , the removal rate of  $Pb^{2+}$  ions is  $97.79\%$ . The equilibrium absorption capacity,  $q_e$ , is  $38.7 \text{ mg/g}$  at the MN-I/S clay addition of  $1 \text{ g/L}$ . In addition, the adsorption process follows the Langmuir isotherms model, and the maximum monolayer adsorption capacity is  $22.5 \text{ mg/g}$ . The results confirm that the kinetics of adsorbing  $Pb^{2+}$  ions onto the MN-I/S clay follows the pseudo-second order model.

**Keywords:** magnetite; illite/smectite clay; heavy metals; adsorption

来源于化工、电镀、染料、电解、采矿、农药、冶金等工业废水排放的重金属污染对生态环境的影

响已经成为倍受关注的环境问题<sup>[1-2]</sup>。目前脱除废水中重金属离子的方法主要有化学沉淀法、离子交换

收稿日期: 2016-08-26。 修订日期: 2016-09-12。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2015ZM102)资助项目。

第一作者: 刘婷婷(1991—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王燕民(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2016-08-26. Revised date: 2016-09-12.

First author: LIU Tingting (1991-), female, Master candidate.

E-mail: 946306545@qq.com

Correspondent author: WANG Yanmin (1956-), male, Ph.D., Professor

E-mail: wangym@scut.edu.cn

法、膜分离法、絮凝法、浮选法、电化学处理法和吸附法等<sup>[3-4]</sup>。其中, 吸附法主要是采用多孔的或比表面积大的固体物质吸附废水中的重金属离子, 为一种常用而行之有效的方法<sup>[5-6]</sup>, 对于脱除重金属污染物及稀有贵金属等较为有效, 尤其对于含低浓度的重金属离子的情形<sup>[7]</sup>。微细的黏土矿物, 如高岭土<sup>[8]</sup>、蒙脱土<sup>[9]</sup>、膨润土<sup>[10]</sup>、伊利石<sup>[11]</sup>、沸石<sup>[12]</sup>、伊/蒙黏土<sup>[13]</sup>等, 是较为常用的去除重金属离子的无机吸附剂, 具有来源广、无毒性, 成本低、可持续性等优点<sup>[14]</sup>。

Li 等<sup>[15]</sup>研究表明, 高岭土中加入腐殖酸可提高其对 Cr(VI)的吸附效果: 在加入腐殖酸的情况下, 高岭土对 Cr(VI)的吸附量在 283 K、293 K 和 303 K 时分别为 0.14、0.16 和 0.20 mmol/g。Xu 等<sup>[16]</sup>研究了钠-蒙脱土吸附 Ni<sup>2+</sup>离子的影响因素。结果表明, pH 值和离子强度对吸附过程有较大的影响。在酸性环境下, 离子交换是钠-蒙脱土吸附 Ni<sup>2+</sup>离子的主要机制; 而在中性或碱性环境下, 表面络合是吸附的主要机制。潘志东等<sup>[17]</sup>制备了一种吸附重金属离子的纳米伊/蒙黏土吸附剂, 制备工艺简单、成本低, 同时该吸附剂对高低浓度重金属离子有好的吸附效果。袁姗姗等<sup>[18]</sup>研究表明, 在优化条件下, 所制备的纳米伊/蒙黏土对水中的 Cu<sup>2+</sup>离子和 Cd<sup>2+</sup>离子的吸附去除率分别可达 95.15%和 91.53%, 是一种能有效地吸附去除水中重金属离子的无机黏土吸附剂, 其吸附机理主要为离子交换吸附。

虽然微细的黏土矿物能有效地吸附重金属离子, 但是存在的主要问题是吸附重金属离子后黏土矿物难以有效地与液体分离, 影响到黏土矿物的重复利用及后续处理。近年来, 许多研究者采用化学载体技术将铁磁性或者亚铁磁性的微细颗粒负载在黏土吸附材料上, 制备出适用于磁分离的复合产物<sup>[7, 19-20]</sup>。Yan 等<sup>[21]</sup>用溶剂热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/膨润土复合物, 使其具有较高的饱和磁化强度, 表现超顺磁性特征, 并能通过磁分离技术从体系中分离。Oliveir 等<sup>[22]</sup>制备了不同质量比的膨润土/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合物, 用程序升温还原法将 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>还原成磁铁矿后, 复合物的磁性增强, 从而有助于提高磁分离效率。Feng 等<sup>[23]</sup>合成了斜发沸石-磁铁矿-Fe(OH)<sub>3</sub>聚合物, 能有效地吸附溶液中重金属离子(如 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>), 并能快速地磁分离。Marco-Brown 等<sup>[24]</sup>研究了采用一种铁氧化物和柱状黏土复合物吸附毒莠定除草剂的行为。

本工作是采用化学共沉淀法原位制备一种便于

磁分离的磁性纳米伊/蒙黏土, 探索其对水中重金属离子(如 Pb<sup>2+</sup>)的吸附特性。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

伊/蒙黏土(I/S), 产自广西防城港, 是蒙脱石和伊利石之间的一个过渡产物, 该特殊类型的层状硅酸盐矿物由伊利石晶层和蒙脱石晶层沿 C 轴或垂直于(001)方向组成<sup>[25]</sup>, 具有蒙脱石和伊利石的双重性质<sup>[26]</sup>。蒙脱石属于 2:1 型黏土矿物, 有晶格的替代, 替代主要是 Al-O 八面体中 Al<sup>3+</sup>离子被 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>离子取代, 所产生的负电荷由相同数量的 Na<sup>+</sup>或 Ca<sup>2+</sup>离子平衡, 是一种膨胀型黏土矿物, 其表面带有负电荷, 能够吸附较多阳离子在周围, 具有大量的可交换阳离子。伊利石也属于 2:1 型黏土矿物, 存在的晶格取代主要是发生在 Si-O 四面体中, 被取代的离子数大于蒙脱石中被取代的数目, 负电荷主要是由 K<sup>+</sup>离子来平衡<sup>[27]</sup>。

实验所用的纳米伊/蒙黏土是经过精细化加工制备的具有一定固含量的纳米粒级浆料<sup>[18]</sup>。经美国 Micromeritics 公司 Sedi Graph III 5120 型 X 光透射式沉降粒度分析仪测试, 其中粒径<100nm 的颗粒约占 55%, 其表面积采用美国 Micromeritics 公司 Sorb Flow type II 型比表面积测定仪测定为 55.29 m<sup>2</sup>/g。

化学共沉淀法原位制备磁性纳米伊/蒙黏土(MN-I/S)的具体过程如下: 将纳米伊/蒙黏土浆料稀释到固含量为 1%, 采用 SDF400 型介质搅拌磨(深圳叁星飞荣机械有限公司)在 1 000 rpm 转速下分散 30 min, 放入四口烧瓶, 配制 FeSO<sub>4</sub>和 FeCl<sub>3</sub>(Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>的摩尔比=1:2)混合溶液, 在通入氮气, 60 °C 水浴及 400 rpm 转速搅拌的情况下, 采用蠕动泵将混合溶液逐滴加入到烧瓶中。在滴加完铁盐混合溶液后, 再逐步滴入 NaOH 溶液(1mol/L)沉淀悬浮液, 滴加到 pH 为 10 左右时, 停止滴加。经反应后, 沉淀产物在 40 °C 静置 1.5 h, 再用钕铁硼稀土永磁体进行磁分离, 然后用去离子水和乙醇洗涤沉淀产物为中性, 将沉淀产物放在真空干燥箱中 60 °C 下真空干燥 12 h 后, 分散研磨得到一种磁性纳米伊/蒙黏土粉体。

同时, 采用化学共沉淀法还单独合成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒。

### 1.2 样品表征

采用美国 Micromeritics 公司 SorbFlowtypeII 型比表面积测定仪测定各样品产物的比表面积。采用

荷兰 Philips Analytical 公司 X-pertPro 型 X 射线衍射仪分析产物的物相组成。采用德国 Bruker 公司 Vertex33 型红外光谱仪测定产物的红外光谱, 测试范围为  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , KBr 压片。采用德国 Zeiss 公司 Merlin 型场发射扫描电镜观察产物的形貌。采用美国 QuantumDesign 公司 PPMS-9-VSM 型振动样品磁强计测试样品的磁滞回线。

### 1.3 吸附实验

$\text{Pb}^{2+}$  离子吸附实验是在恒温水浴中进行的。 $\text{Pb}^{2+}$  溶液是通过将  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶解于去离子水中所得, 采用  $0.1\ \text{mol/L}$  HCl 或者 NaOH 溶液调节其的 pH 值, pH 值通过德国 Sartorius 公司 PB-10 型 pH 计测量。实验至少重复两次并取平均值, 实验误差控制在 5.0% 以下。先将 50 mL 的浓度和 pH 值一定的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液加入到 100 mL 锥形瓶中, 再加入一定质量的磁性纳米伊/蒙黏土, 在恒温振荡器中震荡并进行吸附。吸附完成后, 通过钕铁硼稀土永磁体分离得到清液, 采用德国耶拿公司 ContraA700 型连续光源原子吸收光谱仪(AAS)测定清液中  $\text{Pb}^{2+}$  离子的浓度。

在 pH 值对吸附影响的实验中,  $\text{Pb}^{2+}$  离子的初始浓度为  $40\ \text{mg/L}$ , pH 值从 2 变到 6, 实验温度为  $27\ ^\circ\text{C}$ , 磁性纳米伊/蒙黏土的添加量为  $5\ \text{g/L}$ 。同时, 作为对比, 在相同条件下进行了未负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纳米伊/蒙黏土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  离子的实验。在吸附剂加入量对吸附影响的实验中, 温度为  $27\ ^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  离子的初始浓度为  $80\ \text{mg/L}$ , pH 值为 5.6, 磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂的加入量分别为 1, 3, 5, 7 和  $9\ \text{g/L}$ 。在吸附等温线研究中, 在  $27\ ^\circ\text{C}$  时, 在 50 mL  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中加入  $0.25\ \text{g}$  磁性纳米伊/蒙黏土, 吸附 2 h;  $\text{Pb}^{2+}$  溶液的初始浓度从  $40\ \text{mg/L}$  到  $300\ \text{mg/L}$  变化中。在吸附动力学实验中, 在  $27\ ^\circ\text{C}$  下, 加入  $0.25\ \text{g}$  的磁性纳米伊/蒙黏土, 吸附时间分别为 5、15、30、60、90、120、150、180、300、600 min。磁性纳米伊/蒙黏土对  $\text{Pb}^{2+}$  离子的吸附效果通过单位质量平衡吸附容量  $q_e(\text{mg/g})$  和去除率  $R(\%)$  来表示, 计算公式如下<sup>[1]</sup>:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m_s} \quad (1)$$

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $c_0$  和  $c_e$  分别是溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  离子初始浓度和吸附平衡时的浓度( $\text{mg/L}$ );  $V$  为  $\text{Pb}^{2+}$  溶液的体积(L);  $m_s$  为磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂的质量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性纳米伊/蒙黏土的性质

测试表明, 纳米伊/蒙黏土和磁性纳米伊/蒙黏土的比表面积值分别为  $55.29$  和  $71.88\ \text{m}^2/\text{g}$ 。很明显, 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的附着, 磁性纳米伊/蒙黏土的比表面积大于纳米伊/蒙黏土。

图 1 为纳米伊/蒙黏土(I/S)、磁性纳米伊/蒙黏土(MN-I/S)及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 谱。在纳米伊/蒙黏土的特征谱中, 在  $5^\circ\sim 10^\circ$  间有一个特征峰<sup>[27]</sup>。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 谱上,  $2\theta$  为  $30.1^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $57.0^\circ$ ,  $62.6^\circ$  处出现磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面的衍射峰(JCPDS089-0691)表明其为立方相。在合成的磁性纳米伊/蒙黏土复合物的 XRD 谱中能分别观察到纳米伊/蒙黏土和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的特征衍射峰, 如图 1 中箭头所示, 表明磁铁矿颗粒在纳米伊/蒙黏土表面原位生成。但是,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和纳米伊/蒙黏土的峰强相对较弱, 这可能因为在纳米伊/蒙黏土表面合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 使得纳米伊/蒙黏土和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量较单一物质降低<sup>[1,28]</sup>, 或者是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒部分覆盖纳米伊/蒙黏土<sup>[29]</sup> 及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的结晶度降低所致<sup>[30]</sup>。

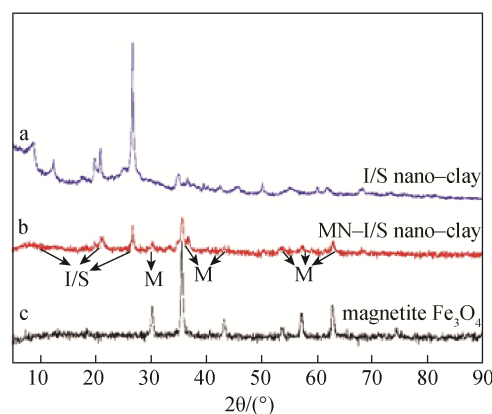


图1 纳米伊蒙黏土、磁性纳米伊蒙黏土、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns for illite/smectite (I/S) nano-clay, magnetic nano-size (MN-I/S) nano-clay, and magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

图 2 为纳米伊/蒙黏土、磁性纳米伊/蒙黏土、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的红外光谱。 $3\ 699$  和  $3\ 629\ \text{cm}^{-1}$  处吸收带对应的是一 OH 基团的特征振动<sup>[26]</sup>,  $3\ 434$  和  $1\ 641\ \text{cm}^{-1}$  处吸收带对应的是水分子的振动<sup>[31]</sup>,  $1\ 025$  和  $465\ \text{cm}^{-1}$  处吸收带对应的是 Si—O—Si 的振

动, 1 081  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应的是 Si—O 的振动<sup>[32]</sup>, 909、800 和 533  $\text{cm}^{-1}$  处吸收带也均为 Si—O 的振动<sup>[31, 33]</sup>。559  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带是 Fe—O 的振动峰, 属于磁铁矿的特征振动<sup>[33]</sup>。另外, 在磁性纳米伊/蒙黏土的红外光谱图中, 628  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带表明了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的存在<sup>[33–34]</sup>。

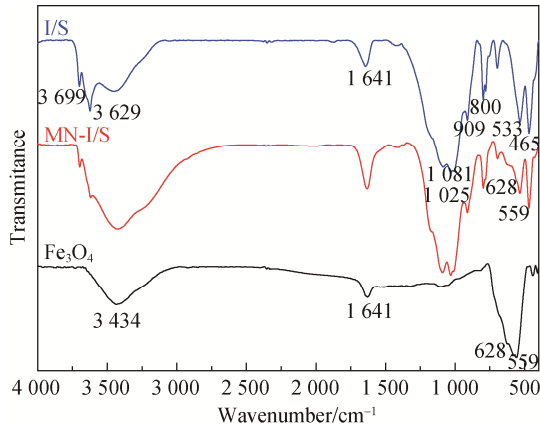


图2 纳米伊/蒙黏土、磁性纳米伊/蒙黏土和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of I/S nano-clay, MN-I/S nano-clay and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

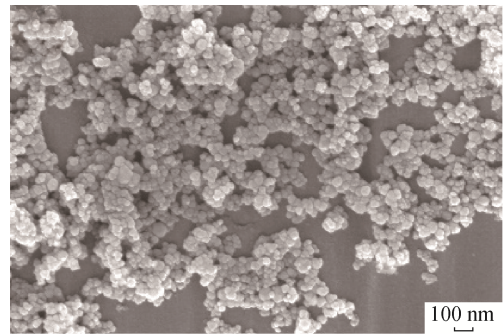
图3 分别为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒、纳米伊/蒙黏土和磁性纳米伊/蒙黏土的扫描电镜照片及磁性纳米伊/蒙黏土的EDS谱。由图3可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的形貌为类球形, 纳米伊/蒙黏土的形貌为片层状, 其表面较为光滑平整。由图3c和3d可见, 纳米伊/蒙黏土颗粒表面较为均匀地附着了一些类球形的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 粒径在 25~50 nm 之间。此外, EDS 分析表明(见图3e), 黏土表面的 Fe 元素含量较高, 这表明, 采用化学共沉淀法可原位合成磁性纳米伊/蒙黏土。

图4为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和磁性纳米伊/蒙黏土的磁滞回线。这2种物质的磁滞回线表现为重合的S型曲线, 呈类超顺磁性特征, 比饱和磁化强度分别为 70.61 和 26.77 emu/g。虽然, 磁性纳米伊/蒙黏土磁性较  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的磁性有所下降, 但是, 其磁性足以使它通过外加磁场从液体体系中磁分离出来。图5为吸附  $\text{Pb}^{2+}$  离子后的磁性纳米伊/蒙黏土溶液在磁分离前后的情形。很明显, 吸附  $\text{Pb}^{2+}$  离子后的磁性纳米伊/蒙黏土能快速地磁分离, 使得溶液澄清。

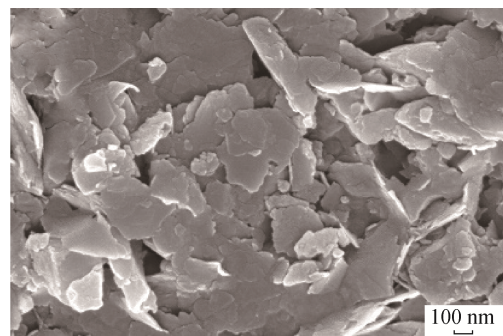
## 2.2 吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 离子的效果

2.2.1 pH 值的影响 图6为浆料的 pH 值对磁性纳米伊/蒙黏土和纳米伊/蒙黏土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  离子去除

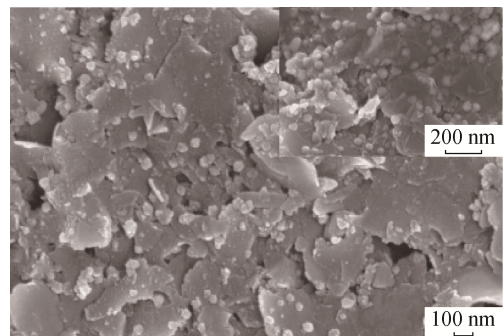
率的影响。如图6所示, 在磁性纳米伊/蒙黏土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  离子的过程中, 当浆料的 pH 值从 2 变到 4 时,



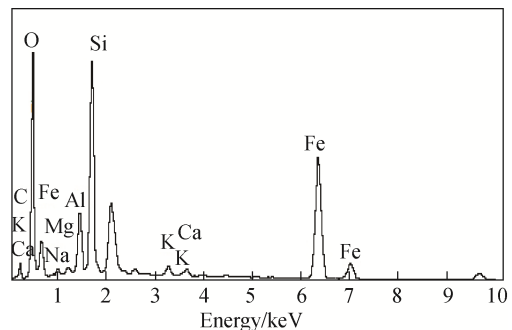
(a) SEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles



(b) SEM image of I/S nano-clay



(c) SEM image of MN-I/S clay



(d) EDS spectrum of D place in Fig. 3c

图3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒、纳米伊/蒙黏土、磁性纳米伊/蒙黏土的扫描电镜照片及磁性纳米伊/蒙黏土的EDS谱

Fig. 3 SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, I/S nano-clay, MN-I/S clay and EDS spectrum of MN-I/S clay

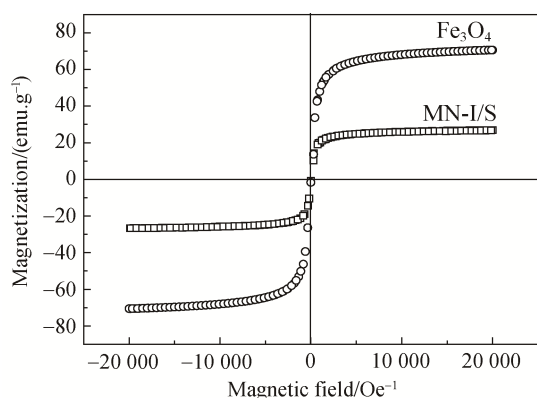


图4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒和磁性纳米伊/蒙黏土在室温下的磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and MN-I/S clay at room temperature



图 5 吸附完 Pb<sup>2+</sup>离子的磁性纳米伊/蒙黏土浆料未经过和经过磁分离的情形

Fig. 5 MN-I/S clay suspensions adsorbed Pb<sup>2+</sup> ions before and after magnetic separation

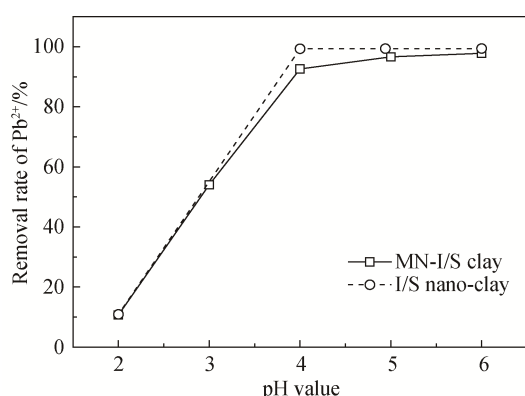


图 6 pH 值对 Pb<sup>2+</sup>离子去除率的影响

Fig. 6 Effect of pH value on removal efficiency of Pb<sup>2+</sup> ions

Pb<sup>2+</sup>离子的吸附去除率从 10.71%增加到 92.59%。当 pH 值为 6 时，去除率达到了 97.79%。这是由于，在低的 pH 值下，溶液中 H<sup>+</sup>离子与 Pb<sup>2+</sup>离子形成了

竞争吸附，同时，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒会部分地发生溶解产生 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>离子，抑制 Pb<sup>2+</sup>离子的吸附<sup>[32]</sup>。随着 pH 值的升高，H<sup>+</sup>离子的数量减少，与 Pb<sup>2+</sup>离子的竞争吸附效应变弱，同时 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的溶解也减少，因此，随着 pH 的增大，磁性纳米伊/蒙黏土对浆料中的 Pb<sup>2+</sup>离子吸附去除率提高。当 pH 值在 4~6 时，Pb<sup>2+</sup>离子的去除率增加缓慢，这是由于 pH 为 4 时，吸附去除率已达到 92.59%，再增加 pH 值，不能明显地提高磁性纳米伊/蒙黏土吸附 Pb<sup>2+</sup>离子的去除率。然而，当 pH 值大于 7.4 时，会生成 Pb(OH)<sub>2</sub> 沉淀，直接减少了浆料中 Pb<sup>2+</sup>离子的浓度，影响了磁性纳米伊/蒙黏土吸附浆料中 Pb<sup>2+</sup>离子的效果，因此，浆料 pH 值不宜超过 7。另外，图 6 还给出了纳米伊/蒙黏土在不同 pH 值下吸附 Pb<sup>2+</sup>离子的实验结果，与磁性纳米伊/蒙黏土的吸附效果基本一致。这说明，附着在纳米伊/蒙黏土颗粒表面的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒并未影响从浆体吸附 Pb<sup>2+</sup>离子的效果。

2.2.2 磁性纳米伊/蒙黏土加入量的影响 图 7 为磁性纳米伊/蒙黏土加入量对 Pb<sup>2+</sup>离子去除率的影响。由图 7 所示，随着磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂加入量的增加，Pb<sup>2+</sup>离子的吸附去除率从 48.3%增加到 95.9%。这是因为，随着磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂加入量的增加，有效吸附位点增多，从而吸附去除率增加。然而，单位质量磁性纳米伊/蒙黏土的平衡吸附容量 q<sub>e</sub> 从 38.7 mg/g 降低到 8.5 mg/g。这可能是当 Pb<sup>2+</sup>离子浓度一定时，磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂加入量增加导致单位质量的磁性纳米伊/蒙黏土未吸附饱和位点增加<sup>[35]</sup>。同时，随着吸附剂加入量的增加，溶液中的吸附剂颗粒发生聚集，减少了吸附剂的总表面积，增加了 Pb<sup>2+</sup>离子在磁性纳米伊/蒙黏土上的扩散路径<sup>[18, 36]</sup>。因此，随着磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂加入量增加，q<sub>e</sub> 减小。

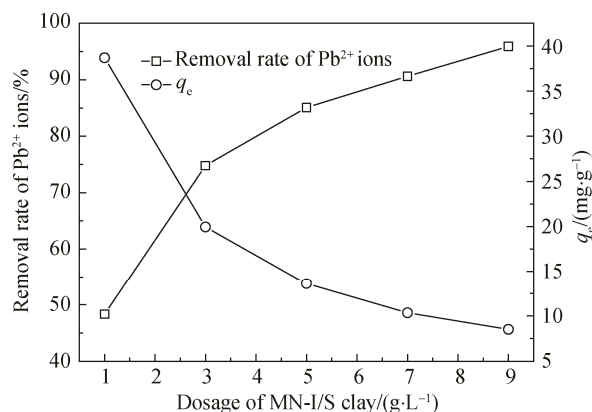


图7 磁性纳米伊/蒙黏土加入量对Pb<sup>2+</sup>离子去除率的影响

Fig. 7 Effect of addition amounts (q<sub>e</sub>) of MN-I/S clay on removal efficiency of Pb<sup>2+</sup> ions

2.2.3 吸附等温线

为了研究磁性纳米伊/蒙黏土对Pb<sup>2+</sup>离子的吸附行为，在水浴温度为27℃，Pb<sup>2+</sup>溶液的pH值为5.8的条件下开展了等温吸附试验，并分别采用Langmuir等温线模型和Freundlich等温线模型<sup>[37]</sup>对实验数据进行拟合。

Langmuir等温线模型所描述被吸附物在吸附剂上是单层吸附，且吸附剂上的位点是有限数的均质位点。其等温线方程为：

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{QK_L} + \frac{c_e}{Q} \quad (3)$$

式中： $K_L$ 为Langmuir吸附平衡常数， $Q$ 为最大单层饱和吸附量，它们可通过 $c_e/q_e - c_e$ 直线的截距和斜率得出。

Freundlich等温线模型是一个经验模型，描述的是吸附剂上活性位点能量分布不均匀的吸附，被吸附的物质分子间存在相互作用<sup>[1,24]</sup>。其等温线方程为<sup>[33]</sup>：

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中： $K_F$ 和 $n$ 为Freundlich常数，可通过 $\ln q_e - \ln c_e$ 直线的截距和斜率得到。

图8和图9分别为采用Langmuir和Freundlich模型拟合的直线。Langmuir模型拟合的相关系数 $R^2=0.994$ ，Freundlich模型拟合的相关系数 $R^2=0.975$ ，这说明两个模型均可较好地拟合吸附过程。但从拟合的相关系数及拟合图形的直观观察可知，Langmuir等温线模型能更好地模拟磁性纳米伊/蒙黏土吸附Pb<sup>2+</sup>离子的过程，最大单层饱和吸附量 $Q$ 为22.5 mg/g。

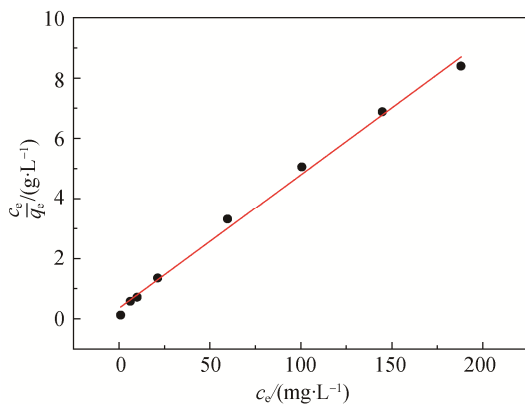


图8 Langmuir等温线模型对实验数据的拟合

Fig. 8 Experimental results and calculated data by the Langmuir isotherm model

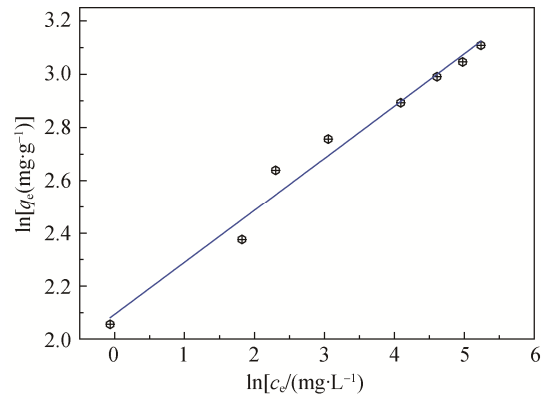


图9 Freundlich等温线模型对实验数据的拟合

Fig. 9 Experimental results and calculated data by the Freundlich isotherm model

表1 磁性纳米伊/蒙黏土吸附Pb<sup>2+</sup>离子的Langmuir和Freundlich等温吸附模型拟合参数

Table 1 Parameters calculated by Langmuir and Freundlich isotherm models for adsorption of Pb<sup>2+</sup> onto MN-I/S nano-clay

Heavy metal ion	Langmuir constants			Freundlich constants		
	$Q$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$K_L$ /(L·mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	22.512	0.127	0.994	8.110	5.080	0.975

2.2.4 吸附动力学

分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型<sup>[35]</sup>研究吸附过程的动力学问题，模型分别为

$$\lg \lg (q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中： $q_t$ 和 $q_e$ 分别为吸附时间为 $t$ 和吸附达平衡时的单位质量磁性纳米伊/蒙黏土吸附Pb<sup>2+</sup>离子的容量(mg/g)；参数 $k_1$ (min<sup>-1</sup>)和 $k_2$ (g/(mg·min))分别为准一级动力学和准二级动力学模型速率常数；其中， $k_1$ 可通过 $\lg(q_e - q_t) - t$ 直线的斜率得出， $k_2$ 可通过 $t/q_t - t$ 直线的截距得出。图10和图11分别为准一级动力学和准二级动力学模型拟合实验数据的结果。对比图10和图11可知，准二级动力学模型能很好地拟合实验数据。对应的拟合相关系数如表2所示。准二级动力学模型拟合的 $R^2$ 为1.000，计算的理论 $q_e^b$ 值与实验数据 $q_e^c$ 值相等。准一级动力学模型拟合的 $R^2$ 为0.725，实验数据 $q_e^a$ 值与理论 $q_e^c$ 值相差很大。因此，该吸附动力学过程符合准二级动力学过程。

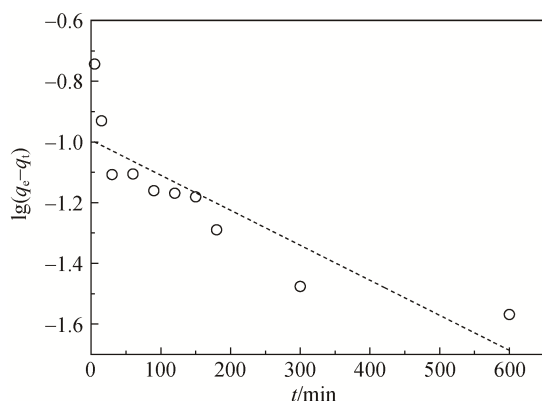


图10 准一级动力学模型对实验数据的拟合

Fig. 10 Experimental results and simulated data by the pseudo-first order model

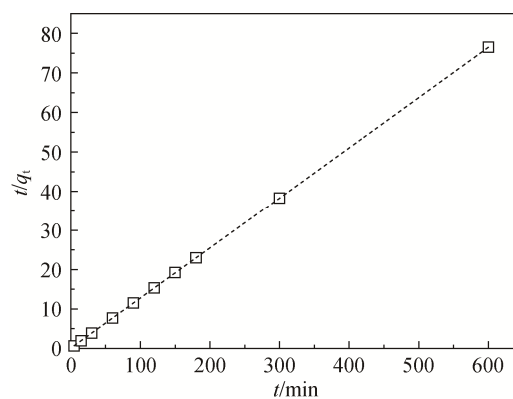


图11 准二级动力学模型对实验数据的拟合

Fig. 11 Experimental results and simulated data by the pseudo-second order mode

表2 磁性纳米伊/蒙黏土吸附 $Pb^{2+}$ 离子的准一级动力学和准二级动力学模型拟合参数Table 2 Parameters calculated by pseudo-first order and pseudo-second order for adsorption of  $Pb^{2+}$  onto MN-I/S nano-clay

Heavy metal ions	pseudo-first-order kinetic models			pseudo-second-order kinetic models			$q_e^c / (mg \cdot g^{-1})$
	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$q_e^a / (mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	$k_2 / (g \cdot mg^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e^b / (mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	
$Pb^{2+}$	0.003	0.101	0.725	0.310	7.846	1.000	7.840

$q_e^a$ : calculative  $q_e$  by pseudo-first-order model;  $q_e^b$ : calculative  $q_e$  by pseudo-second-order model;  $q_e^c$ : practical  $q_e$  by experiment.

### 3 结论

采用化学共沉淀法原位合成出一种磁性纳米伊/蒙黏土，其饱和磁化强度为 26.77 emu/g，可从浆体中磁分离出来。吸附实验结果表明，pH 值和磁性纳米伊/蒙黏土加入量对在浆料中吸附  $Pb^{2+}$  离子的去除效率有着明显的影响。当 pH=6 时， $Pb^{2+}$  离子的去除率可达 97.79%。随着磁性纳米伊/蒙黏土吸附剂加入量的增加， $Pb^{2+}$  离子的去除率增大，而吸附平衡时单位质量吸附剂吸附的  $Pb^{2+}$  离子容量  $q_e$  降低。在吸附等温线实验中，吸附过程符合 Langmuir 模型，且服从准二级动力学吸附模型，其最大饱和吸附量为 22.5 mg/g。

#### 参考文献:

[1] GUYO U, MAKAWA T, MOYO M, et al. Application of response surface methodology for Cd(II) adsorption on maize tassel-magnetite nano hybrid adsorbent[J]. J Environ Chem Eng, 2015, 3(4): 2472-2483.

[2] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from waste waters: A review[J]. J Environ Manage, 2011, 92(3): 407-418.

[3] DIMIRKOU A, DOULAM K. Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  removal from drinking water[J]. Desalination, 2008, 224(1/3): 280-292.

[4] DOULAM K. Removal of  $Mn^{2+}$  ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system[J]. Water Res, 2006, 40(17): 3167-3176.

[5] HU A M, ZHANG S, PAN B, et al. Heavy metal removal from

water/waste water by nano sized metal oxides: a review[J]. J Hazard Mater, 2012, 211/212: 317-331.

- [6] DJUKIĆ A, JOVANOVIĆ U, TUVIĆ T, et al. The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from waste waters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions[J]. Ceram Int, 2013, 39(6): 7173-7178.
- [7] 陈亮. 磁性膨润土复合材料吸附重金属离子及放射性核素的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- CHEN Liang. Study on the sorption of heavy metal ions and radionuclide on bentonite/iron oxide magnetic composites (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2012.
- [8] LIU X, HICHER P, MURESAN B, et al. Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions[J]. Appl Clay Sci, 2016, 119: 365-374.
- [9] AKPOMIEK G, DAWODUF A, ADEBOWALEK O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by low cost montmorillonite and its desorption potential[J]. Alexandria Eng J, 2015, 54(3): 757-767.
- [10] 曹晓强, 张燕, 邱俊, 等. 膨润土对溶液中镍离子的吸附特性及机理[J]. 硅酸盐学报. 2014, 42(11): 1448-1454.
- CAO Xiaoqiang, ZHANG Yan, QIU Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1448-1454.
- [11] TURANN G, ELEVLI S, MESCİ B. Adsorption of copper and zinc on ionillite: determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments[J]. Appl Clay Sci, 2011, 52(4): 392-399.
- [12] 杨慧芬, 张伟娜, 胡瑞娟. 十六烷基三甲基溴化铵改性沸石对水中 Cr(VI) 的吸附去除率[J]. 硅酸盐学报. 2010, 38(11): 2143-2147.
- YANG Huifen, ZHANG Weina, HU Ruijuan. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(11): 2143-2147.
- [13] MISSANA T, GARCIA-GUTIERREZ M, ALONSO U. Sorption of strontium on montmorillonite/smectite mixed clays[J]. Phys Chem Earth A/B/C, 2008, 33: S156-S162.

- [14] MU B, KANG Y, WANG A. Preparation of a polyelectrolyte-coated magnetic attapulgite composite for the adsorption of precious metals[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(15): 4804–4811.
- [15] LI Y, YUE Q Y, GAO B Y. Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption on to Kaolin[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 48(3): 481–484.
- [16] XU D, ZHOU X, WANG X. Adsorption and desorption of Ni<sup>2+</sup> on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences[J]. *Appl Clay Sci*, 2008, 39(3/4): 133–141.
- [17] 潘志东, 柯善军, 王燕民. 一种伊/蒙黏土重金属离子吸附剂及其制备方法[P]. CN Patent, ZL201310488063.1, 2014–02–19.  
PAN Zhidong, KE Shanjun, WANG Yanmin. Preparation method of a illite/smectite clay for adsorption of heavy metal ions(in Chinese). CN Patent, ZL201310488063.1, 2014–02–19.
- [18] 袁姗姗, 黎振源, 潘志东, 等. 纳米伊/蒙黏土吸附脱除水中 Cu<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>离子[J]. *硅酸盐学报*. 2016, 44(1): 43–49.  
YUAN Shanshan, LI Zhenyuan, PAN Zhidong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 43–49.
- [19] LUA H, SALABASE L, SCHÜTH F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application[J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2007, 46(8): 1222–1244.
- [20] NAHI W, HWANGK Y, SHULY G. A simple synthesis of magnetically modified zeolite[J]. *Powder Technol*, 2007, 177(2): 99–101.
- [21] YAN L, LI S, YU H, et al. Facile solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution[J]. *Powder Technol*, 2016, 301: 632–640.
- [22] OLIVEIRALC A, RIOSRVR A, FABRISJ D, et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. *Appl Clay Sci*, 2003, 22(4): 169–177.
- [23] FENG D, ALDRICH C, TAN H. Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56(3): 359–368.
- [24] MARCO-BROWNJ L, BARBOSA-LEMAC M, TORRESSANCHEZR M, et al. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite[J]. *Appl Clay Sci*, 2012, 58: 25–33.
- [25] XU B, DING S, CHENG H. The Translation Mechanism of smectite to illite: an infrared spectroscopic study of ordered mixed-layer illite/smectite[J]. *Spectros Lett*, 2014, 47: 543–548.
- [26] WANG Y, WANG W, Wang A. Efficient adsorption of methylene blue on alginate-based nano composite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay[J]. *Chem Eng J*, 2013, 228: 132–139.
- [27] 邱金勇. 纳米伊/蒙黏土的制备及其用于橡胶填料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.  
QIU Jinyong. Preparation of illite/smectite clay nano-powder and its application as rubber filler(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [28] MU B, WANG A. One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nano composites served as an adsorbent and catalyst support[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 281–289.
- [29] WANG Z, XING M, FANG W, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nano composite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. *Appl Surface Sci*, 2016, 366: 67–77.
- [30] WU H, XIE H, HE G, et al. Effects of the pH and anion on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 119: 161–169.
- [31] CHANG J, MA J, MA Q, et al. Adsorption of methylene blue onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated montmorillonite nanocomposite[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 119: 132–140.
- [32] YU S, ZHAI L, ZHONG S, et al. Synthesis and structural characterization of magnetite/sepiolite composite and its sorptive properties for Co(II) and Cd(II)[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 59: 221–228.
- [33] COTTET L, ALMEIDACA P, NAIDEK N, et al. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 25–31.
- [34] BAGHERI H, AFKHAMI A, SABER-TEHRANI M, et al. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*. 2012, 97: 87–95.
- [35] PHUENGPASOP T, SITTIWONG J, UNOB F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1): 502–507.
- [36] SHUKLA A, ZHANG Y H, DUBEY P, et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 95(1/2): 137–152.
- [37] LIU Y, DONG C, WEI H, et al. Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): kinetics, equilibrium and mechanism[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 118: 301–307.