

# 胡敏素-锰氧化物复合材料对铅的 吸附特征研究

绳琳琳, 黄占斌\*, 王颖南

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:**以矿源煤基胡敏素(Humin, HM)为基体,用不同浓度  $\text{KMnO}_4$  溶液制备改性胡敏素材料胡敏素-锰氧化物复合材料(HMM),考察了HMM用量、初始pH对重金属的吸附效果影响;利用吸附动力学和吸附等温线以及扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)等对其进行表征分析,探索了HMM对重金属的吸附机理。结果表明,HM表面负载  $\text{MnO}_x$  后增加了HM的表面吸附位点,随  $\text{KMnO}_4$  浓度的升高,HMM对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附效果略有升高,吸附动力学遵循准二级动力学模型,化学吸附占主导作用;吸附等温线符合Langmuir模型方程,0.05HMM对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量  $Q_m$  为 397.911 mg/g,是HM的2.5倍;通过改性提高了HM对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力以及吸附的稳定性。

**关键词:**胡敏素;锰氧化物;复合材料;铅;吸附特征

中图分类号:O632.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0159-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.030

## Adsorption characteristics of $\text{Pb}^{2+}$ by humin- $\text{MnO}_x$ composite

SHENG Lin-lin, HUANG Zhan-bin\*, WANG Ying-nan

(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Humin-manganese oxide composites (HMM) are prepared through using mine-sourced coal-based humin as the matrix, which is in advance modified by different concentrations of  $\text{KMnO}_4$  solution. Its adsorption characteristics is tested through adsorbing  $\text{Pb}^{2+}$  in aqueous solution. The impacts of HMM dosage and the initial pH of solution on the adsorption of heavy metals by HMM are investigated. HMM is characterized by means of adsorption kinetics, adsorption isotherm, scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FT-IR). The mechanism is also explored. Results show that the surface adsorption sites of humin increase after loading  $\text{MnO}_x$ . The adsorption effect of HMM to  $\text{Pb}^{2+}$  increases slightly with the increasing  $\text{KMnO}_4$  concentration. The adsorption kinetics follows the quasi-second-order kinetic model, and chemisorption plays a dominant role. The adsorption isotherm accords with Langmuir model equation. The maximum adsorption capacity of  $\text{Pb}^{2+}$  by 0.05HMM is 397.911  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , which is 2.5 times that of pure humin. It is also verified that both the adsorption capacity and stability of humin for  $\text{Pb}^{2+}$  are improved by the modification.

**Key words:** humin; manganese oxide; composite materials; lead; adsorption characteristics

我国农田土壤重金属主要来源有污水灌溉、农药喷洒、施肥和大气沉降等,对农田生态系统和人类食品安全构成巨大威胁<sup>[1]</sup>。铅在土壤和水体中检出浓度较高,已成为农田主要的重金属污染问题<sup>[2]</sup>。土壤和水体环境中铅通过食物链传播和富集并最终进入人体,导致许多严重的人类健康疾病,如贫血、溶血、神经系统疾病等<sup>[3]</sup>。目前,重金属的治理修复技术包括物理、化学和生物法,其中物理法中的吸附法被认为是前景和效果最好的处理方法之一<sup>[4]</sup>。

在众多的吸附剂中,煤基腐植酸作为吸附剂具

有分子质量大、孔隙结构发达等特点,同时含有多种含氧官能团,如芳香族羧基、酚类和羟基等,均有利于对重金属离子的吸附。因此,煤基腐植酸在控制土壤和水体中  $\text{Pb}(\text{II})$  的积累、转化、迁移和生物利用方面起着重要作用<sup>[5]</sup>。按照土壤腐殖质在不同pH水溶液中溶解性不同,可分为胡敏酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA)和胡敏素(humin, HM)3个组分,其中HA能溶于碱但不溶于酸;FA既能溶于碱也能溶于酸;而HM既不溶于碱也不溶于酸<sup>[6]</sup>。目前,一些研究集中在HA和FA的应用上,而对HM的研究相对较少<sup>[7-9]</sup>。HM含有

收稿日期:2022-08-31;修回日期:2023-05-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1806500)

作者简介:绳琳琳(1998-),女,硕士研究生,研究方向为土壤修复,shenglin1017@163.com;黄占斌(1961-),男,博士,教授,研究方向为土壤修复,通讯联系人,zbhuang2003@163.com。

大量羧基、羟基等活性官能团,可与重金属发生吸附络合作用<sup>[10]</sup>,但存在对重金属吸附量有限的问题。已有研究证实,HM 对一些潜在的有毒金属有很强的吸附能力<sup>[11]</sup>。Ge 等<sup>[12]</sup>采用水泥基稳定/固化提取不溶性 HM 处理高铅污染土壤,试验结果表明,HM 对铅具有较强的吸附能力,最大吸附量为 200.2 mg/kg;并且 HM 使得铅的可交换态和碳酸盐结合态分别降低了 27.5% 和 15.1%。Wang 等<sup>[11]</sup>利用 Ca(OH)<sub>2</sub> 对 HM 进行改性,发现改性后的 HM 对 Cd(II) 的最大吸附量( $Q_m$ )为 89.29 mg/g,较未改性 HM 提高了 23.23%。通过化学修饰,Ca(II) 可以与 HM 键合,Ca(II) 和 Cd(II) 通过离子交换可以提高 HM 的吸附性能,对 Cd(II) 的钝化具有重要意义。

通过金属氧化改性方法,将具强氧化性的高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>) 分解生成 MnO<sub>x</sub>,并将其负载至生物炭等有机碳材料,改性效果良好<sup>[13-14]</sup>。但将 MnO<sub>x</sub> 负载至 HM 表面却鲜有报道。因此,笔者以 HM 为原料、KMnO<sub>4</sub> 为活化剂制备胡敏素-锰氧化物复合材料(HMM),分析其结构性质的变化及对溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附特征。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试吸附材料

胡敏素(HM):称取 4 g 黑龙江省黑河褐煤提取腐植酸后的残渣(过 60 目筛),加入到 200 mL pH=2 的 HNO<sub>3</sub> 溶液中,25℃ 震荡 2 h 后静置 24 h,去除溶液,将材料放入干燥箱烘干备用。

胡敏素-锰氧化物复合材料(HMM):称取 5 g 经上述处理得到的胡敏素放入烧杯中,加入 0.1 mol/L 的 KMnO<sub>4</sub> 的水溶液 40 mL 混合均匀,放入数字超声仪中超声 2 h,搅拌均匀后,水浴锅内恒温(95℃)水浴蒸干;然后放入马弗炉内,以氮气(600 cm<sup>3</sup>/min)作为保护气,在 300℃ 条件下无氧热解 2 h,冷却至室温后取出,储存备用。通过改变试验中 KMnO<sub>4</sub> 的浓度(0.05、0.10 mol/L 和 0.15 mol/L)来制备含不同锰氧化物负载量的复合材料。

### 1.2 吸附材料的表征

胡敏素比表面积和孔结构分析采用比表面积和孔径分析仪测定,并采用 BET 法计算总比表面积。

利用电子扫描显微镜(SEM,SU8020 型,日本日立公司生产)观察所制备的复合材料的微观形貌,采用冷阴极场发射电子源,放大倍数可达 50 万倍。

利用傅里叶红外光谱(FT-IR,Nicolet IS 10 型,

美国尼高力生产)对复合材料进行分析,采用溴化钾压片法,波数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>,测定温度为 298.15 K。

### 1.3 吸附-解吸试验

#### 1.3.1 吸附材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附实验

在温度 25℃ 条件下,取 25 mL 600 mg/L 的 Pb<sup>2+</sup> 溶液置于聚氯乙烯离心管内,进行吸附剂表面不同锰氧化物负载量、添加量和 pH 因素影响试验。吸附剂表面不同锰氧化物负载量及添加量影响试验:pH 调节为 5,HM 和不同锰氧化物负载量的 HMM 投加量范围为 12.5~250 mg。pH 影响试验:称取一定量的吸附剂,用 0.1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 调节溶液 pH 为 2~5。将离心管放入恒温振荡器,200 r/min 条件下振荡 24 h 后,取上清液过 0.45 μm 滤膜,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,LeemanLabs Prodigy 7 型,美国生产)测定吸附后 Pb<sup>2+</sup> 的浓度,计算吸附材料对 Pb<sup>2+</sup> 去除率。溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量和去除率的计算式为:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/1\ 000m \quad (1)$$

$$R\% = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $q_e$  为平衡吸附量,mg/g; $R$  为去除率,%; $C_0$  和  $C_e$  分别为 Pb<sup>2+</sup> 初始质量浓度和吸附平衡时的质量浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,mL; $m$  为复合材料质量,g。

#### 1.3.2 HM 及其改性材料对 Pb<sup>2+</sup> 的解吸特征

在 pH=5.0、离子强度 0.01 mol/L(NaCl) 条件下完成 HM 及其改性材料对 Pb<sup>2+</sup> 的饱和吸附,离心收集沉积物,非吸附态铅经过酸化去离子水(pH=5.0)洗涤 5~6 次,进行浓度测定,通过换算得到沉积物中吸附态铅的质量比,沉积物放入烘箱内烘干(60~80℃)成粉末。采用 HCl 和 NaOH 调节 pH 至 3~7,研究不同 pH 条件下对材料表面吸附态铅解吸附过程的影响,并计算解吸量:

$$DA = (c \times V)/m \quad (3)$$

式中:DA 为解吸量,mg/g; $c$  为解吸液质量浓度,mg/L; $V$  为解吸液体积,mL; $m$  为称样质量,g。

### 1.4 吸附动力学试验

取 25 mL 600 mg/L 的 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,加入一定量的 HM 和 HMM。设置时间梯度为 1~480 min。测量吸附后 Pb<sup>2+</sup> 的质量浓度。采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对数据进行拟合分析:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (4)$$

$$t/Q_t = 1/(Q_e^2 k_2) + t/Q_e \quad (5)$$

式中: $Q_e$  为平衡时每克材料吸附铅的量,mg/g; $Q_t$

为  $t$  时材料吸附铅的量,  $\text{mg/g}$ ;  $t$  为时间,  $\text{min}$ ;  $k_1$ 、 $k_2$  为速率常数, 可从  $\ln(Q_e - Q_t)$ 、 $t$  及  $(t/Q_t)$ 、 $t$  的拟合线中求得。

### 1.5 吸附等温线

称取一定量的 HM 和 HMM, 加入 25 mL 质量浓度分别为 100、200、400、600、800  $\text{mg/L}$  和 1 000  $\text{mg/L}$  的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 放入振荡器于  $25^\circ\text{C}$ 、200  $\text{r/min}$  条件下振荡 24 h 后, 取上清液过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定吸附后  $\text{Pb}^{2+}$  的质量浓度, 计算吸附材料对  $\text{Pb}^{2+}$  去除率。采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对数据进行拟合:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(Q_m K_L) \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln C_e/n + \ln K_F \quad (7)$$

式中:  $C_e$  为平衡时铅镉的质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $Q_e$  为每克材料吸附铅镉的质量,  $\text{mg/g}$ ;  $Q_m$  为最大吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 常数,  $\text{L/mg}$ ;  $1/n$  为吸附强度, 无量纲;  $K_F$  为吸附容量参数,  $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ 。  $n > 1$ , 则可以在吸附剂表面产生新的吸附且吸附过程可以顺利进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胡敏素及其复合材料的表征

#### 2.1.1 SEM-EDS 和 BET 分析

HM 改性前后的电镜扫描图如图 1 所示。由图 1 可见, HM 表面光滑、颗粒较大、结构整齐; 0.05HMM 较 HM 表面粗糙, 分布着许多细小颗粒, 这是由于  $\text{MnO}_x$  颗粒在胡敏素表面成功负载, 同时  $\text{KMnO}_4$  的强氧化作用使胡敏素表面产生更多微孔结构, 从而可增加污染物与胡敏素的接触面积, 有利于重金属离子的去除。

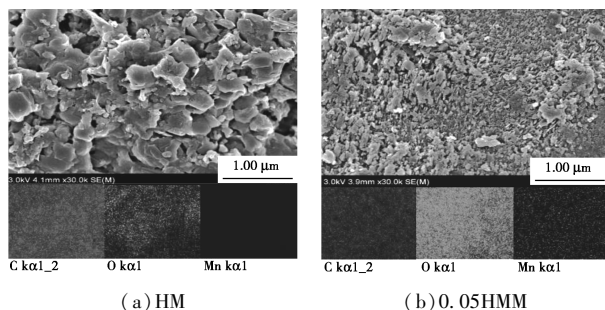


图 1 不同胡敏素的电镜扫描图

不同胡敏素的元素质量分数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 未改性胡敏素 HM 不含 Mn 元素, 经锰氧化物负载改性后的材料 0.05HMM 主要由 C、O 和 Mn 元素组成, 质量分数分别约为 23.56%、

74.50% 和 1.94%, 由于高锰酸钾对 HM 的强氧化作用使得改性后的 HM 中碳元素质量分数降低, 氧元素的质量分数升高。在改性过程中会有大量的  $\text{MnO}_x$  颗粒附着到 HM 上, Mn 的存在表明 Mn 成功地负载到煤基胡敏素表面。从元素分布图中各元素的信号强度可以看出, C、O 和 Mn 在煤基胡敏素上分布均匀, 表明 Mn 在材料表面呈良好分布, 主要是由于煤基胡敏素具有孔径结构, 有利于锰氧化物进入到孔道, 与孔道内的活性基团接触, 形成胡敏素-锰氧化物复合材料。

表 1 不同胡敏素的元素质量分数

样品	元素质量分数/%		
	C	O	Mn
HM	35.25	64.72	0
0.05HMM	23.56	74.50	1.94

通过 BET 分析 HM 和 0.05HMM 的比表面积和孔隙特征,  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, HM 和 0.05HMM 的吸附-解吸等温线为 IV 型, 迟滞线为 H3 型, 是典型的介孔材料。由图 2(b) 中可以看出, HM 和 0.05HMM 的主要孔径范围为 2~20 nm, 根据 IUPAC 分类, 该孔径范围属于介孔分布特征, 这种结构特征有利于污染物的吸附<sup>[15]</sup>。

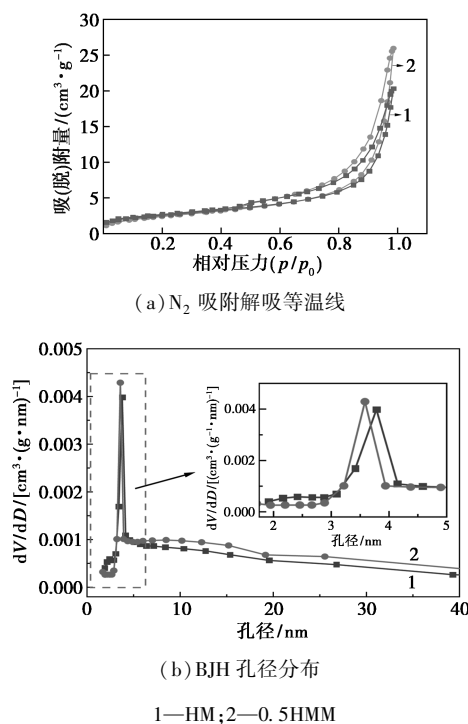


图 2 不同材料的  $\text{N}_2$  的吸附解吸等温线及 BJH 孔径分布

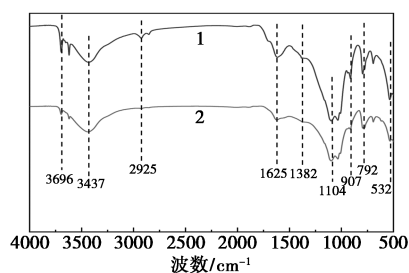
HM 和 0.05HMM 比表面积和孔结构参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出,经过高锰酸钾改性后,HM 的比表面积增加,较大的比表面积为  $Pb^{2+}$  的吸附提供更多的吸附位点,但总孔体积和平均孔径减少,这是由于部分细小的  $MnO_x$  颗粒进入到 HM 的孔隙结构中。

表 2 HM 和 0.05HMM 比表面积和孔结构参数

材料种类	BET 比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	总孔体积/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
HM	8.85	0.040	17.89
0.05HMM	9.16	0.031	13.62

### 2.1.2 FT-IR 光谱分析

改性前后胡敏素的 FT-IR 谱图如图 3 所示。从图 3 可知,  $532\text{ cm}^{-1}$  为  $Mn-O$  吸收峰<sup>[16]</sup>,与 HM 比较,在  $532\text{ cm}^{-1}$  处 0.05HMM 吸收峰强度略有下降,这是  $Mn-O$  键弯曲振动引起。 $792\text{ cm}^{-1}$  和  $907\text{ cm}^{-1}$  为芳香性  $C-H$  的伸缩振动<sup>[17]</sup>,  $1104\text{ cm}^{-1}$  为  $C-O-C$  伸缩振动,  $1625\text{ cm}^{-1}$  出现芳香性  $C=O$  伸缩振动峰或  $C=C$  伸缩振动峰<sup>[18]</sup>, 0.05HMM 吸收峰强度降低,表明 0.05HMM 表面  $C=O$  和  $C=C$  参与了反应。 $2925\text{ cm}^{-1}$  处为脂肪性  $C-H$  振动峰或  $-CH_2-$  伸缩振动峰<sup>[19]</sup>, 经改性后吸收峰强度明显减小;  $3437\sim 3696\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $-OH$  伸展振动峰<sup>[18]</sup>, 0.05HMM 表面羟基吸收峰强度减弱,表明通过  $KMnO_4$  改性使 HM 表面活性官能团数量发生改变,其可与  $Pb^{2+}$  发生化学反应,在一定程度上提高了环境材料对  $Pb^{2+}$  的吸附。



1—HM; 2—0.05HMM

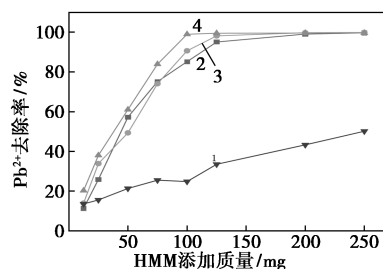
图 3 改性前后 HM 和 0.05HMM 的红外光谱图

## 2.2 吸附材料对 $Pb^{2+}$ 的吸附性

### 2.2.1 不同吸附材料及其用量对铅的去除效果

不同吸附材料及添加量与  $Pb^{2+}$  去除率的效果如图 4 所示。由图 4 可知,与未改性胡敏素(HM)相比,经过改性后的胡敏素(0.05HMM、0.10HMM 及 0.15HMM)对  $Pb^{2+}$  的去除率均能提高 60% 左右。

在其他条件一定的情况下,改性胡敏素对  $Pb^{2+}$  的去除率随着  $KMnO_4$  浓度的增大略有增大,但增大趋势不明显。这是由于当  $KMnO_4$  浓度增大到一定范围后,改性胡敏素表面羧基数量已经接近饱和,无法通过  $KMnO_4$  溶液的氧化继续增加<sup>[20]</sup>。随着改性 HM 投加质量的增加,溶液中  $Pb^{2+}$  的去除率增大,当投加质量达到 125 mg 时,去除率达 95% 以上,基本达到吸附平衡。综合考虑单位吸附量、吸附效率以及经济效益,选取 0.05HMM 作为吸附材料,其投加量为 125 mg,即 5 g/L。

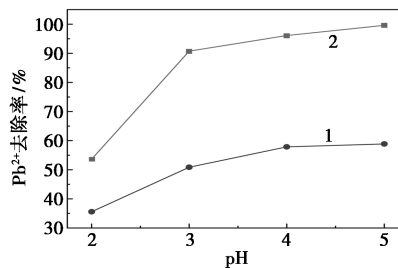


1—HM; 2—0.05HMM; 3—0.10HMM; 4—0.15HMM

图 4 不同吸附材料及添加质量对  $Pb^{2+}$  去除率的影响

### 2.2.2 不同 pH 条件下复合材料对铅的吸附

试验中,当溶液 pH 大于 5 时,溶液中会形成  $Pb(OH)_2$  沉淀,为了避免产生沉淀影响试验结果,在试验过程中溶液 pH 的设置不超过 5。溶液 pH 对材料吸附  $Pb^{2+}$  的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 pH 为 2~5 时,  $Pb^{2+}$  去除率随 pH 的升高而增大,在 pH = 5 时去除率达到最大值(99.6% 和 58.9%)。由于溶液 pH 较低时,溶液中有较多  $H^+$ ,然而 Pb 在水中的主要存在形态为  $Pb^{2+}$ 。在吸附过程中,溶液中的  $H^+$  和  $Pb^{2+}$  存在竞争吸附现象,  $H^+$  与吸附剂的官能团结合而占据材料表面活性位点,造成  $Pb^{2+}$  去除率较低;当溶液 pH 升高时,溶液中  $H^+$  含量降低,  $OH^-$  含量升高,与  $Pb^{2+}$  的竞争吸附减小,吸附剂可通过表面金属反应、质子反应和络合反应



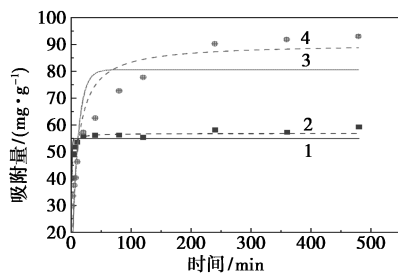
1—HM; 2—0.05HMM

图 5 溶液 pH 对材料吸附  $Pb^{2+}$  的影响

等方式吸附  $Pb^{2+}$ 。因此,溶液  $pH=5$  的条件下更有利于材料对  $Pb^{2+}$  的吸附。

### 2.2.3 吸附材料对铅的吸附动力学特征

利用准一级动力学方程、准二级动力学方程对改性胡敏素吸附  $Pb^{2+}$  的过程进行拟合,各模型参数如表 3 所示。吸附时间对材料吸附  $Pb^{2+}$  的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在前 20 min 内,材料对  $Pb^{2+}$  的吸附量急剧增大,这是由于材料表面吸附位点丰富,能与溶液中  $Pb^{2+}$  快速结合。此后吸附过程变得缓慢,吸附趋于饱和,因为经过快速吸附后,吸附剂表面的吸附位点被  $Pb^{2+}$  大量占据,吸附剂与溶液中游离  $Pb^{2+}$  的结合速率降低。当吸附时间达到 240 min 时,0.05HMM 对  $Pb^{2+}$  的吸附过程达到饱和,吸附量达到最大。从表 3 中可以看出,准二级动力学方程模型具有更高的相关系数 ( $R^2$  分别为 0.921 和 0.845),由此可知,0.05HMM 对  $Pb^{2+}$  的吸附符合准二级动力学方程,说明在一定浓度范围内,其吸附速率与吸附质浓度的平方成正比,吸附过程不是简单的物理扩散过程,而是化学吸附在整个吸附过程占主导作用<sup>[21]</sup>。但由于吸附剂表面的活性结合位点数量有限,因而其吸附速率的增长受到限制,且存在一个最大吸附速率及饱和吸附量。其饱和吸附量  $Q_e$  表现为 0.05HMM ( $90.292 \text{ mg/g}$ ) > HM ( $56.795 \text{ mg/g}$ ),0.05HMM 的  $Q_e$  为 HM 的 1.59 倍,说明 0.05HMM 的吸附位点要多于 HM。



1—HM- $Pb^{2+}$  准一级动力学拟合曲线;2—HM- $Pb^{2+}$  准二级动力学拟合曲线;3—0.05HMM- $Pb^{2+}$  准一级动力学拟合曲线;4—0.05HMM- $Pb^{2+}$  准二级动力学拟合曲线

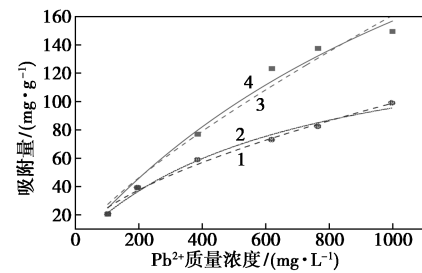
图 6 材料对  $Pb^{2+}$  吸附的准一级、准二级动力学模型

表 3 吸附动力学拟合参数

材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$R^2$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
HM- $Pb^{2+}$	0.660	1.2310	54.968	0.921	0.03780	56.795
0.05HMM- $Pb^{2+}$	0.722	0.0913	83.392	0.845	0.00132	90.292

### 2.2.4 不同材料对铅的等温吸附试验

Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型拟合的吸附结果如图 7 所示,相关参数如表 4 所示。由表 4 可知,HM 和 0.05HMM 的 Langmuir 方程拟合系数  $R^2$  均大于 Freundlich 方程的拟合系数,其对  $Pb^{2+}$  的吸附过程更符合 Langmuir 模型,表明该吸附过程为单分子层吸附<sup>[22]</sup>。HM 和 0.05HMM 的最大吸附量  $Q_m$  大小为 0.05HMM ( $397.911 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > HM ( $159.346 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),0.05HMM 的  $Q_m$  是 HM 的 2.5 倍。



1—HM+ $Pb^{2+}$  Freundlich 吸附等温线;2—HM+ $Pb^{2+}$  Langmuir 吸附等温线;3—0.05HMM+ $Pb^{2+}$  Freundlich 吸附等温线;4—0.05HMM+ $Pb^{2+}$  Langmuir 吸附等温线

图 7 吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附等温线

表 4 等温吸附参数

材料	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
HM- $Pb^{2+}$	159.346	0.00149	0.990	1.290	1.522	0.990
0.05HMM- $Pb^{2+}$	397.911	0.000651	0.985	1.656	0.761	0.972

### 2.2.5 pH 对铅吸附稳定性的影响

在不同 pH 条件下,考察了煤基胡敏素改性前后对  $Pb^{2+}$  的解吸率和解吸量的影响,如图 8 所示。从图 8 中可以看出,溶液 pH 越低,煤基胡敏素对  $Pb^{2+}$  的解吸量越高。当  $pH=3$  时,HM 和 0.05HMM 的解吸量分别为  $14.54 \text{ mg/g}$  和  $14.65 \text{ mg/g}$ ;解吸率分别 24.51% 和 14.16%。随着溶液 pH 的增加,煤基胡敏素表面的正电荷减少,对  $Pb^{2+}$  的解吸率和解吸量均降低。表明煤基胡敏素对  $Pb^{2+}$  的吸附是化学吸附, $Pb^{2+}$  在煤基胡敏素上存在静电吸附或非特异性吸附。同 pH 条件下,0.05HMM 对  $Pb^{2+}$  的解吸率低于 HM,表明改性后材料 0.05HMM 与  $Pb^{2+}$  的化学键增强,增加了对  $Pb^{2+}$  吸附的稳定性。

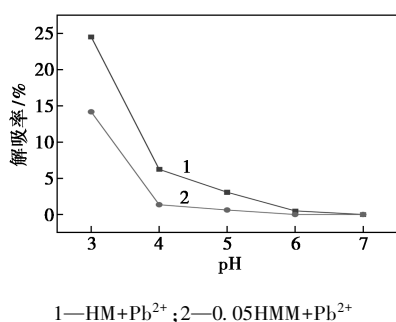
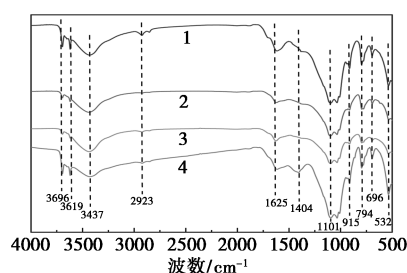


图 8 pH 对 Pb<sup>2+</sup> 解吸的影响

### 2.2.6 吸附机理分析

吸附 Pb<sup>2+</sup> 前后的 HM 和 0.05HM 的 FT-IR 分析结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出, 0.05HMM 表面的官能团种类在吸附前后并未发生明显变化, 但吸收峰发生偏移。吸附 Pb<sup>2+</sup> 后, 0.05HMM 在 3 437 cm<sup>-1</sup> 的—OH 拉伸振动强度下降, 说明 0.05HMM 中的羟基官能团参与了吸附过程, 0.05HMM 表面的—OH 对 Pb<sup>2+</sup> 具有络合作用<sup>[23]</sup>。此外, 0.05HMM 在 1 625 cm<sup>-1</sup> 处的 C=O 官能团在吸附 Pb<sup>2+</sup> 后偏移至 1 617 cm<sup>-1</sup> 处, 这是由于吸附过程中 0.05HMM 与 Pb<sup>2+</sup> 存在的阳离子- $\pi$  作用有关<sup>[24]</sup>。1 382 cm<sup>-1</sup> 处的 COO<sup>-</sup> 的伸缩振动峰偏移了 22 cm<sup>-1</sup>, 表明 COO<sup>-</sup> 在吸附过程中发生了反应<sup>[25]</sup>。而吸附后 532 cm<sup>-1</sup> Mn—O 伸缩振动峰强度有明显变化, 说明在吸附过程中 HM 中负载的 MnO<sub>x</sub> 与 Pb<sup>2+</sup> 存在着化学作用, 可与 Pb<sup>2+</sup> 络合形成矿物晶体, MnO<sub>x</sub> 在吸附的过程中发挥着重要作用。



1—HM; 2—0.05HMM; 3—HM+Pb<sup>2+</sup>; 4—0.05HMM+Pb<sup>2+</sup>

图 9 HM 与 0.05HMM 吸附 Pb<sup>2+</sup> 前后的红外光谱图

## 3 结论

(1) 改性后 MnO<sub>x</sub> 负载到 HM 表面, 具有较多的活性位点。Pb<sup>2+</sup> 与 0.05HMM 发生静电吸附, 与表面含氧官能团、M—O 基团发生络合作用和阳离子- $\pi$  作用, 与无机矿物质元素 Mn 发生络合形成矿物晶体, 从而被去除。

(2) 溶液 pH、改性胡敏素投加质量和反应时间影响 0.05HMM 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。当溶液 pH 为 5、材料添加质量为 5 g/L 时, 0.05HMM 对 Pb<sup>2+</sup> 吸附效果最佳, 去除率可达到 95% 以上。

(3) 0.05HMM 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附行为遵循准二级动力学模型, 化学吸附占主导作用。吸附数据拟合更适于 Langmuir 方程, 该吸附过程为单分子层吸附。改性提高了胡敏素对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附, 0.05HMM 对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量  $Q_m$  为 397.911 mg/g, 是 HM 的 2.5 倍。改性后提高了煤基胡敏素材料对于 Pb<sup>2+</sup> 的吸附稳定性。

## 参考文献

- [1] Chen Y, Zhao W, Wang H, *et al.* A novel polyamine-type starch/glycidyl methacrylate copolymer for adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(6): 180281.
- [2] 赵朝辉, 邵坤, 赵改红. 腐植酸改性强化磁铁矿吸附水体中铅镉的实验研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 715-723.
- [3] Xia Y, Yang T, Zhu N, *et al.* Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis[J]. Biore-source Technology, 2019, 288: 121593.
- [4] 朱建龙, 徐伟杰, 郭硕铖, 等. 水体重金属污染危害及治理技术[J]. 现代农业科技, 2022, (6): 129-132.
- [5] 黄彦锋, 郑继亮, 杨进昌, 等. 腐植酸在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. 腐植酸, 2021, (3): 54-60.
- [6] 王平, 门姝慧, 黄占斌, 胡敏素在土壤重金属污染修复中的研究进展[J]. 中国材料进展, 2021, 40(2): 147-151.
- [7] 胡书燕. 腐植酸对重金属的吸附作用及金属竞争吸附特征[D]. 南京: 南京林业大学, 2008.
- [8] Hori M, Shozugawa K, Matsuo M. Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 140-147.
- [9] 陆中桂, 黄占斌, 李昂, 等. 腐植酸对重金属铅镉的吸附特征[J]. 环境科学学报, 2018, 38(9): 3721-3729.
- [10] Chen J H, Liu Q L, Hu S R, *et al.* Adsorption mechanism of Cu(II) ions from aqueous solution by glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(2): 511-519.
- [11] Wang P, Ding F, Huang Z, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) by modified coal-based humin[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101699.
- [12] Ge S, Jiang W, Zheng L, *et al.* Green remediation of high-lead contaminated soil by stabilization/solidification with insoluble humin: Long-term leaching and mechanical characteristics[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 324: 129184.
- [13] 贺敏婕, 张杰, 陈可欣, 等. KMnO<sub>4</sub> 改性棉籽壳生物炭的制备及其对铅吸附研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 202-206.

(下转第 170 页)

- and Design, 2017, 322: 159–164.
- [10] Alshqirate A a S. The non-traditional heat exchangers type effect on two phase heat transfer during evaporation process [J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2021, 35(6): 2667–2675.
- [11] Hao Z, Yilin S, Qiwei W. Application of magnified digital in-line holography (MDIH) to the measurement of the evaporation process of desulfurization wastewater droplets in a high-temperature gas flow [J]. Fuel, 2021, 292: 120307.
- [12] Miśkiewicz A, Nowak A, Pałka J, *et al.* Liquid low-level radioactive waste treatment using an electrodialysis process [J]. Membranes, 2021, 11(5): 324.
- [13] Alkhadra M A, Conforti K M, Gao T, *et al.* Continuous separation of radionuclides from contaminated water by shock electrodialysis [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 54(1): 527–536.
- [14] Zakrzewska-Kottuniewicz G, Miśkiewicz A. Application of electrodialysis in the processing of liquid radioactive waste [C]. 2018 INCT Annual Report, 2018.
- [15] Zaheri A, Moheb A, Keshkar A, *et al.* Uranium separation from wastewater by electrodialysis [J]. Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2010, 7(5): 423–430.
- [16] Luo Z, Wang D, Zhu D, *et al.* Separation of fluoride and chloride ions from ammonia-based flue gas desulfurization slurry using a two-stage electrodialysis [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 147: 73–82.
- [17] Sun B, Zhang M, Huang S, *et al.* Study on mass transfer performance and membrane resistance in concentration of high salinity solutions by electrodialysis [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119907.
- [18] Tedesco M, Hamelers H, Biesheuvel P. Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: I. Effect of co-ion transport through the membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510: 370–381.
- [19] 邢丽杰. 电渗析脱盐率预测模型研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2011.
- [20] Pei-Chuan C, Mettupalayam S, Frederick S. Cytoskeletal contribution to cell stiffness due to osmotic swelling; extending the donnan equilibrium [J]. Current topics in membranes, 2018, 81: 83–96.
- [21] Galama A H, Post J W, Stuart M a C, *et al.* Validity of the Boltzmann equation to describe Donnan equilibrium at the membrane-solution interface [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 442: 131–139.
- [22] Banasiak L J, Schäfer A I. Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 334(1–2): 101–109.
- [23] Chen Q B, Ji Z Y, Liu J, *et al.* Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis; Effect of coexisting cations on the migration of lithium [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548: 408–420.
- [24] Han L, Galier S, Roux-De Balmann H. Ion hydration number and electro-osmosis during electrodialysis of mixed salt solution [J]. Desalination, 2015, 373: 38–46.
- [25] Tansel B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation; Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 119–126.
- [26] Latimer W M, Pitzer K S, Slansky C M. The Free Energy of Hydration of Gaseous Ions, and the Absolute Potential of the Normal Calomel Electrode [J]. Journal of Chemical Physics, 1939, 7(2): 108–111.
- [27] Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87(18): 2995–2999.
- [28] Tansel B, Sager J, Rector T, *et al.* Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(1): 40–47.
- [29] Jiang C, Wang Q, Li Y, *et al.* Water electro-transport with hydrated cations in electrodialysis [J]. Desalination, 2015, 365: 204–212.
- [30] Tanaka Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 244(1–2): 1–16.
- [31] 刘忠洲, 张国俊, 纪树兰. 研究浓差极化和膜污染过程的方法与策略 [J]. 膜科学与技术, 2006, 26(5): 1–15. ■
- .....
- (上接第 164 页)
- [14] 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, 等. 高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 [J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5440–5449.
- [15] Khajeh M, Ghaemi A. Exploiting response surface methodology for experimental modeling and optimization of CO<sub>2</sub> adsorption onto NaOH-modified nanoclay montmorillonite [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103663.
- [16] 高惠子, 田伟君, 张子钰, 等. 锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用 [J]. 环境科学, 2022, 43(12): 5627–5634.
- [17] 解宇峰, 程德义, 石佳奇, 等. 高锰酸钾改性小麦秸秆吸附 Cd<sup>2+</sup> 的性能研究 [J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 668–674.
- [18] 赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 等. 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附 [J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 194–201.
- [19] 文石, 雪周, 陈国和. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附铈(III) 的性能研究 [J]. 绍兴文理学院学报, 2021, 41(8): 52–58.
- [20] 陈劲, 蒋新元, 杨振飞, 等. 高锰酸钾改性山棕丝对 Pb(II) 吸附性能的研究 [J]. 广东农业科学, 2017, 44(7): 53–58.
- [21] 解宇峰, 程德义, 石佳奇, 等. 高锰酸钾改性小麦秸秆吸附 Cd<sup>2+</sup> 的性能研究 [J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 668–674.
- [22] 李仕友, 胡忠清, 廖建彪, 等. 高锰酸钾改性生物炭对 U(VI) 的吸附特性 [J]. 安全与环境学报, 2018, 18(2): 671–677.
- [23] Liu L, Fan S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar; Effect of minerals and mechanism [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 8688–8700.
- [24] Tana G, Wua Y, Liub Y, *et al.* Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar—A low-cost and highly effective sorbent [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 84: 85–92.
- [25] Zhang Q, Yang Q, Phanlavong P, *et al.* Highly efficient lead(II) sequestration using size-controllable polydopamine microspheres with superior application capability and rapid capture [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 4161–4170. ■