

Removal of Lead Ions from Aqueous Solution by Modified Titanium Dioxide

Xia Wang, Suhua Duan, Daorong Li, Kunfeng Zhang, Chang Liu, Baoling Fang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou, 450001

ldrgroup@126.com

Abstract: With oscillating adsorption experiment, the effects of pH, contact time, temperature, Pb^{2+} initial concentration and doses of adsorbent were evaluated. It was revealed that the removal rate of Pb^{2+} in modified titanium dioxide could be reached to 92% under the following condition: pH 5.0 ± 0.1 , contact time 120min, temperature 293K, Pb^{2+} initial concentration 100mg/L, amount of adsorbent 80mg/L. The adsorption capacity was 32.89mg/g.

Keywords: Modified titanium dioxide; Lead; Adsorption

改性 TiO_2 对含铅废水的处理研究

王霞, 段素华, 李道荣, 张坤峰, 刘畅, 方宝岭

河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

ldrgroup@126.com

摘要: 通过振荡吸附实验, 研究了溶液 pH 值、吸附时间、温度、铅离子初始浓度、吸附剂用量对改性 TiO_2 吸附材料吸附去除废水中铅离子的影响。结果表明: 当溶液的 pH 为 5.0 ± 0.1 , 接触时间为 120min, 温度 293K, 改性吸附剂的用量为 80mg/L 时, 改性吸附剂对初始浓度为 100mg/L 的废水中的 Pb^{2+} 具有很好的去除效果, 去除率可达 92%。最大饱和吸附量为 32.89mg/g。

关键词: 改性 TiO_2 ; 铅离子; 吸附

1 前言

铅及其化合物对人体健康极为有害, 其主要来源于蓄电池、冶炼、五金、机械和电镀工业等部门排放的废水。为了保护环境, 含铅废水在排放前必须进行处理^[1]。去除废水中的铅常用的方法有化学沉淀法、离子交换法、电化学法、膜分离法和吸附法^[2]。但 these 方法成本较高, 工艺较复杂, 会产生二次污染。而吸附法作为一种固相萃取分离方法, 操作简单、能耗低、成本低, 不会造成二次污染, 而且能够回收重金属, 广泛的应用于处理工业废水。目前所使用的吸附剂大多价格偏高, 效率偏低。因此制备去除率高、廉价易得的吸附剂成为研究的焦点^[3,4,5]。

吸附剂的官能团很大程度上决定了该吸附剂吸附重金属离子的能力, 根据 Pearson 的软硬酸碱理论, 重金属离子与含有电负性的配位基团形成络合物^[6]。含硫的基团可以与重金属 (如 Hg, Ag, Au, Cd 和 Zn)

形成稳定的络合物^[7]。为此, 本文采用制备的硫改性 TiO_2 吸附去除废水中铅, 考察了吸附时间、温度、溶液 pH、初始浓度和吸附剂用量对吸附性能的影响。

2 实验部分

2.1 仪器及药品

原子吸收光谱仪 (TAS-986, Japan); 马福炉 (KSW); 电热鼓风干燥箱 (101C-2B); 水浴恒温振荡器 (THZ-82); 硫脲 (AR); $TiCl_4$ 、氨水、均为分析纯。

2.2 改性吸附剂的制备

取 5mL $TiCl_4$ 与水混合, 再加入适量的硫脲。氨水调节 pH 值, 室温下磁力搅拌 30min, 于 $105^\circ C$ 下干燥 10h, 置于马福炉中于适当温度下焙烧。

2.3 吸附平衡实验

称取一定量的吸附剂置于 50mL 的锥形瓶中, 加入 NaAc-HAc 缓冲溶液浸泡 24h 后, 加入 10mL 重金属离子溶液, 控制相应的温度, 以 150r/min 的转速振荡 24h, 使吸附达到平衡。取样, 用离心机离心 20min, 取上清液用原子吸收光谱仪测定平衡时铅离子的平衡浓度 C_e (mg/L)。吸附去除率计算公式为:

$$W\% = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100\%$$

其中, C_e : 吸附平衡时溶液中铅离子浓度(mg/L), C_0 为溶液中铅离子的初始浓度(mg/L)。根据质量守恒定律, 平衡吸附量计算公式为:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m$$

其中, Q_e : 平衡吸附量(mg/g), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 溶液 pH 值对吸附的影响

分别取 10mL 初始浓度为 100mg/L 的 Pb^{2+} 溶液置于 7 个 50mL 的锥形瓶中, 调节溶液 pH 分别为 1、2、3、5、6、8、10。然后加入 0.05g 吸附剂。在 $T=293K$ 下, 振荡至平衡。从图 1 可以看出, 吸附去除率随着 pH 值(≤ 6)的升高而增大, 当 pH 达到 6 左右时去除率逐渐稳定。但是 $pH \geq 6$ 时, 重金属离子发生水解^[8]。因此, 为了防止 Pb^{2+} 的水解, 吸附反应的最佳 pH 值在 5 左右。

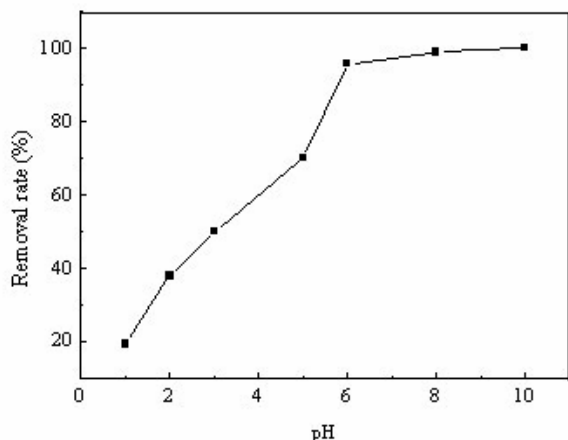


Figure 1. Effect of pH in the removal of Pb(II) by modified adsorbent.

图 1 pH 对改性吸附剂吸附去除 Pb^{2+} 的影响

3.2 吸附时间对去除率的影响

分别取 10mL 初始浓度为 100mg/L 的 Pb^{2+} 溶液置

于 50mL 的锥形瓶中, 调节 pH 为 5.0 ± 0.1 。加入 0.05g 吸附剂, 在 293K 的条件下振荡不同时间。由图 2 可见, 在吸附初期阶段随吸附时间的延长, 吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率迅速提高。当吸附时间达到 120min 时, 基本达到吸附平衡, 此时对 Pb^{2+} 的去除率可以达到 73.16%。如果继续延长时间, 吸附效果升高不明显。即在一定的吸附时间内, 吸附剂对重金属离子的吸附速率较快。故最佳平衡时间选为 120min^[9]。

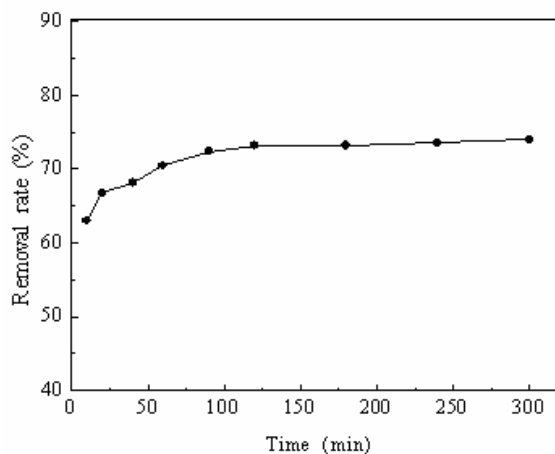


Fig.2. Effect of time in the removal of Pb(II) by modified adsorbent

图 2 时间对改性吸附剂吸附去除 Pb^{2+} 的影响

3.3 体系温度对吸附的影响

称取 0.05g 吸附剂置于锥形瓶中, 加入 10mL Pb^{2+} 溶液, 控制 Pb^{2+} 的初始浓度为 100mg/L。然后在一定温度(293K、308K、318K、328K、338K)下振荡至平衡。结果图 3 所示, 在一定温度范围内(通常 373K), 随着温度的升高, 有利于提高对 Pb^{2+} 的吸附效率。当温度升高到 308K 时, 吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率达到 73%; 再升高温度, 去除率有所增大, 但变化趋势极为平缓。由此可见, 温度对吸附剂去除含铅废水的影响不大^[10]。

3.4 Pb^{2+} 初始浓度对去除率的影响

将 0.05g 吸附剂分别加入浓度为 20mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L、400mg/L、1000mg/L 的硝酸铅溶液中, 调节 pH 为 5.0 ± 0.1 , 振荡 120min, 离心分离后测定, 去除率见图 4。由图 4 可见, Pb^{2+} 溶液的去除率随浓度的增大而减小, 这是由于 Pb^{2+} 溶

液的浓度越大，溶液中的 Pb^{2+} 离子越多， Pb^{2+} 的数量与吸附位点的比例增大。而吸附剂的吸附位点是一定的，因此对 Pb^{2+} 的去除率随浓度的增大而降低^[11]。

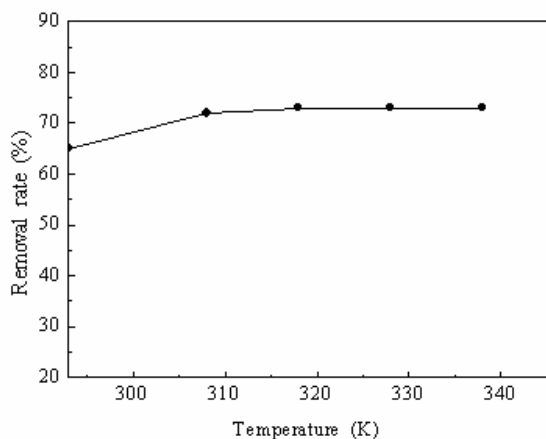


Figure 3. Effect of temperature in the removal of Pb(II) by modified adsorbent.

图 3 温度对改性吸附剂吸附去除 Pb^{2+} 的影响

量的增加，吸附重金属离子的吸附位点也会增加。所以吸附剂可以吸附更多的重金属离子^[12,13]。

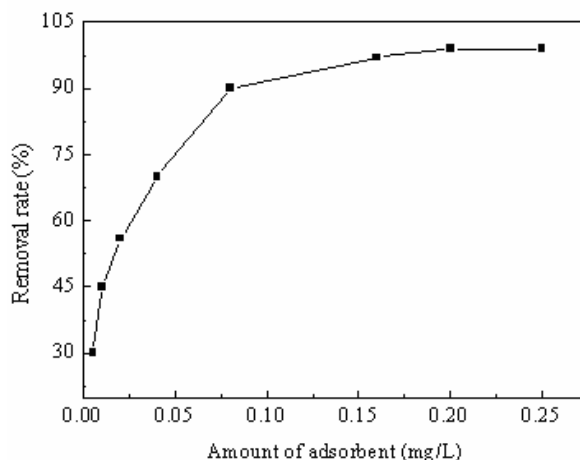


Figure 5. Effect of amount of adsorbent in the removal of Pb(II) by modified adsorbent.

图 5 吸附剂用量对改性吸附剂吸附去除 Pb^{2+} 的影响

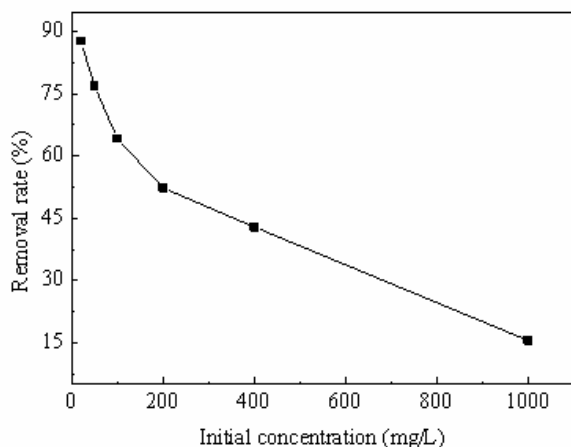


Figure 4. Effect of initial concentration in the removal of Pb(II) by modified adsorbent.

图 4 Pb^{2+} 初始浓度对改性吸附剂吸附去除 Pb^{2+} 的影响

3.5 吸附剂用量对吸附的影响

分别取 10mL 初始浓度为 100mg/L 的 Pb^{2+} 溶液置入 8 个 50mL 的锥形瓶中，调节 pH 为 5.0 ± 0.1 。然后分别加入不同量的吸附剂。在 $T=293K$ 下，振荡至平衡。结果如图 5 所示。吸附去除率随吸附剂用量 ($m \leq 0.08g$) 的增加而增大，但当吸附剂用量超过 0.08g，去除率高达 92% 时，去除率逐渐稳定。由于用

4 结论

对模拟含铅废水的实验结果表明，在溶液的 pH 为 5.0 ± 0.1 ，接触时间为 120min，温度为 293K，吸附剂的用量为 80mg/L 的条件下，改性吸附剂对初始浓度为 100mg/L 的 Pb^{2+} 溶液具有良好的去除效果，去除率可达 92%。最大饱和吸附量为 32.89mg/g。该吸附剂制备简单，价格低廉，在水处理中具有广阔的应用前景。

References (参考文献)

- [1] XU Guo-xiang, LI Xue-zi, XU Xing-you, Study on treating lead bearing wastewater with fly ash zeolite[J], Industrial Minerals & Processing, 2007, 3: 20-22.
徐国想, 李学字, 许兴友. 粉煤灰沸石处理含铅废水的研究[J]. 化工矿物与加工, 2007, 3: 20-22.
- [2] P.M. Pimentel, G. Gonzalez, M.F.A. Melo. Removal of lead ions from aqueous solution by retorted shale[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56: 348-353.
- [3] Kunquan Li, Xiaohua Wang, Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from Spartina alterniflora: Equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 2810-2815.
- [4] S. Chakravarty, Ashok Mohanty, T. Nag Sudha, A.K. Upadhyay, J. Konar, J.K. Sircar, A. Madhukar, K.K. Gupta. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (Aegle marmelos) [J]. Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 502-509.
- [5] Meng-Wei Wan, Chi-Chuan Kan, Buenda D. Rogel, Maria Lourdes P. Dalida. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions

- from aqueous solution on chitosan-coated sand[J]. *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 891–899.
- [6] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43–74.
- [7] S.M.C. Ritchie, K.E. Kissick, L.G. Bachas, S.K. Sikdar, C. Parikh, D. Bhattacharyya, Polycysteine and other polyaminoacid functionalized microfiltration membranes for heavy metal capture, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3252–3258.
- [8] M.S.Alhakawati, C.J.Banks, Removal of copper from aqueous solution by *Asco-phyllum nodosum* immobilised in hydrophilic polyurethane foam, *J. Environ. Manage.* 72 (4) (2004) 195–204.
- [9] Y.S.Ho, G.McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *J. Environ. Sci. Health Part B: Process Safety Environ. Protect.* 1998, 76 (B2): 183–191.
- [10] LIU Fei, YANG Yi-jin, CHEN Hong-yan, PEI Rui-lin, LI Yue-ping, Study on Preparation of Fly-bentonite Granulated Adsorption Materials and Processing of Wastewater Containing Lead Ion[J], *Resource Development & Market*, 2009, 25 (9), 0772-0775.
刘鲚, 羊依金, 陈红燕, 裴瑞林, 李月平, 粉煤灰—膨润土颗粒吸附材料的制备及其处理含铅离子废水的研究[J], *资源开发与市场*, 2009, 25(9), 0772-0775.
- [11] Islem Chaari, Emna Fakhfakh, et al. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156 : 545–55.
- [12] O. Abollino, M. Acetob, M. Malandrino, C. Sarzaninia, E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organicsubstances, *WaterRes*, 2002, 37:1619–1627.
- [13] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, P.D. Kalibantonga, Heavy met-als removal from solution by palygorskite clay, *Miner. Eng.* 2006, 19:463–470.