铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附: 效能与表面性质的关系

李秋梅[1], 陈静[2*], 李海宁[3], 张晓蕾[3], 张高生[2*]

(1. 烟台大学海洋学院, 烟台 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003; 3. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005)

摘要: 为了揭示吸附剂的吸附效能与其组成、结构及表面性质之间的关系, 本研究对两种壳核结构磁性颗粒 Fe_3O_4/MnO_2 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 的形貌特征、表面性质进行了系统表征, 并对铜在磁性颗粒表面的吸附行为与机制进行了详细研究. 表征结果表明磁核 Fe_3O_4 与 Fe-Mn 具有相似的尖晶石类晶体结构, 包覆 MnO_2 后, 晶体结构均未发生明显变化. 但 Mn 的引入, 增强了磁核与外壳间的结合作用, Fe-Mn 比 Fe_3O_4 包覆 MnO_2 的量更多、更均匀, 进而使 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 具有更高的比表面积与更低的等电点. 吸附实验结果表明, Fe-Mn 的最大铜吸附容量 33.7 $mg\cdot g^{-1}$ (pH 5.5) 高于 Fe_3O_4 的 17.5 $mg\cdot g^{-1}$ (pH 5.5); 包覆 MnO_2 以后, 铜吸附性能显著增强, $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 最大铜吸附容量升高至 58.2 $mg\cdot g^{-1}$ (pH 5.5), 为 Fe_3O_4/MnO_2 的 2.6 倍, 且优于多数文献报道的磁性吸附剂. 机制研究表明铜在 Fe_3O_4/MnO_2 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 的表面发生了特性吸附, 形成了内层表面络合物. 综上所述, 磁性颗粒的吸附效能与其组成成分、形貌结构及表面性质之间具有显著的相关性.

关键词: 壳核结构; 磁性颗粒; 吸附效能; 表面性质; 铜

中图分类号: X131.2; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2015)12-4531-08 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.2015.12.027

Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties

LI Qiu-mei[1], CHEN Jing[2*], LI Hai-ning[3], ZHANG Xiao-lei[3], ZHANG Gao-sheng[2*]

(1. School of Ocean, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. School of Environment and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: In order to reveal the relationship between the adsorption performance of adsorbents and their compositions, structure, and surface properties, the core-shell structured Fe_3O_4/MnO_2 and $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ magnetic particles were systematically characterized using multiple techniques and their Cu adsorption behaviors as well as mechanism were also investigated in details. It was found that both Fe_3O_4 and Fe-Mn had spinel structure and no obvious crystalline phase change was observed after coating with MnO_2. The introduction of Mn might improve the affinity between the core and the shell, and therefore enhanced the amount and distribution uniformity of the MnO_2 coated. Consequently, $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ exhibited a higher BET specific surface area and a lower isoelectric point. The results of sorption experiments showed that Fe-Mn had a higher maximal Cu adsorption capacity of 33.7 $mg\cdot g^{-1}$ at pH 5.5, compared with 17.5 $mg\cdot g^{-1}$ of Fe_3O_4. After coating, the maximal adsorption capacity of $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ was increased to 58.2 $mg\cdot g^{-1}$, which was 2.6 times as high as that of Fe_3O_4/MnO_2 and outperformed the majority of magnetic adsorbents reported in literature. In addition, a specific adsorption of Cu occurred at the surface of Fe_3O_4/MnO_2 or $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ through the formation of inner-sphere complexes. In conclusion, the adsorption performance of the magnetic particles was positively related to their compositions, structure, and surface properties.

Key words: core-shell structure; magnetic particle; adsorption performance; surface property; Cu

水体中铜污染主要来源于铜锌矿产的开发和冶炼、重金属加工、机械制造、钢铁生产等工业废水的排放以及含铜烟尘的大气沉降[1]. 进入水环境的铜, 不能被生物降解, 可通过食物链富集, 进入人体, 对人体肝等器官造成损害, 还会在血液内富集, 引起体内多种病变, 如肝炎, 帕金森综合征等[2]. 我国饮用水水质标准规定铜的最高允许浓度为 1.0 $mg\cdot L^{-1}$. 目前水体中常用除铜方法主要有沉淀法[3]、离子交换树脂法[4]、高分子捕集法[5]、膜分离法[6]与吸附法[7,8]等, 其中吸附法因其操作简单、

收稿日期: 2015-06-19; **修订日期:** 2015-08-04
基金项目: 国家自然科学基金项目(51478457); 烟台市科学技术发展计划项目(2014ZH087)
作者简介: 李秋梅(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为复合金属氧化物吸附去除水体中重金属, E-mail: ytliqiumei@126.com
* **通讯联系人**, E-mail: jchen@yic.ac.cn; gszhang@yic.ac.cn

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有效、经济等优点，是应用前景较好的一种除铜方法[8~10].

近年来，纳米金属氧化物吸附剂由于具有较高的比表面积与较多的重金属吸附点位，在重金属污染水体中的应用越来越受到关注[8,11]. 其中锰氧化物，尤其是纳米二氧化锰具有较低的等电点与丰富的表面羟基等特点，对水体中 Pb、Cu、Zn、Cd 等多种重金属离子具有良好的去除效果，但由于粒径较小，固液分离困难，易堵塞滤床，在实际应用中受到较大限制[11~14]. 与传统的过滤分离相比，磁分离技术是利用外加磁场的作用使磁性颗粒与非磁性物质分开，能够方便快速地实现固液分离，因此利用磁性颗粒去除重金属的研究越来越受到重视[15,16].

为使纳米二氧化锰具有磁性，一些研究者以磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒为内核，外层包覆 MnO_2，成功制备了壳核结构磁性纳米颗粒 Fe_3O_4/MnO_2. 该吸附剂兼具有 Fe_3O_4 的磁性与 MnO_2 的重金属吸附特性，可以方便快速地进行磁分离回收，并对重金属 Pb 具有较好的吸附效果[17~19]. 为进一步增强壳核间的结合作用并提高吸附容量，作者以Mn(Ⅱ)部分取代 Fe_3O_4 中的Fe(Ⅱ)，合成了磁性铁锰复合氧化物颗粒，记为 Fe-Mn，然后包覆 MnO_2，得到了一种新型壳核结构磁性纳米颗粒 Fe-Mn/MnO_2. 研究结果表明该磁性颗粒对 Pb 的吸附容量明显高于 Fe_3O_4/MnO_2[20]，推测 Mn 的引入对磁核的表面性质产生影响，进而影响磁核与 MnO_2 包覆层之间的相互作用，最终对壳核结构磁性颗粒的吸附性能产生影响. 然而到目前为止，对 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的表面性质差异及其与重金属吸附性能之间的关系未作深入研究，对铜的吸附去除研究亦未见报道. 因此，本文对两种壳核结构磁性颗粒 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的结构特征、表面性质进行了系统表征及对比，并对铜在磁性颗粒表面的吸附行为与机制进行了详细研究，通过揭示壳核结构磁性颗粒的重金属吸附效能与其组成、结构、表面特性之间的对应关系，以期为新型高效磁性吸附剂的设计与研制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 磁性颗粒的制备

以分析纯 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$FeCl_2 \cdot 4H_2O$、$MnCl_2 \cdot 4H_2O$、$KMnO_4$、$MnSO_4$、聚乙二醇(PEG，平均分子质量为 400)、NaOH、HNO_3 等试剂为原料，按照前期研究[19,20]中所述的方法，制备 Fe_3O_4 与 Fe-Mn 磁性颗粒，其中 Fe-Mn 是以 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 部分取代 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$，使溶液中Mn(Ⅱ)/Fe_{total}的摩尔比(R)为 0.3 制备而得；而后，分别以 Fe_3O_4 与 Fe-Mn 磁性颗粒为磁核，外层包覆 MnO_2，制得 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 磁性颗粒.

1.2 磁性纳米颗粒的表征

1.2.1 XPS 表征

利用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS，Thermo VG ESCALAB 250，Al Kα 为1 486.6 eV，功率为 150 W)分析 Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 中 Mn 元素的形态与含量.

1.2.2 XRD 表征

通过 X 射线衍射仪(XRD，D/max 2500VPC，Cu Kα，λ 为0.154 18 nm)分析 Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的晶体结构.

1.2.3 TEM 观测

将制备的 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 粉末利用超声均匀分散于水中，挂膜，烘干后用透射电子显微镜(TEM，日立 H-800，电压 200 kV)测试，观察两种磁性颗粒的形貌.

1.2.4 BET 测定

分别取 Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2，通过 Beishide3H-2000Ⅲ氮吸附比表面测量仪测定颗粒的 BET 比表面积.

1.2.5 VSM 测定

利用振动样品磁强计(VSM，lakeshore 7307)在 298K 条件下测定 Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的比饱和磁化强度.

1.2.6 Zeta 电位测定

配制一系列 50 mL 溶液，其中吸附剂浓度为 0.5 $g \cdot L^{-1}$，$NaNO_3$ 浓度为 0.01 $mol \cdot L^{-1}$，铜离子初始浓度约为 20 $mg \cdot L^{-1}$(测吸附前 Zeta 电位则不必加 Cu^{2+})，用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 为 2~8. 将溶液在(25±0.1)℃，170 $r \cdot min^{-1}$的振荡器中平衡 48 h，中间调 4~5 次 pH，记录最终 pH，用 Zeta 电位分析仪(Nano-ZS90，Malvern)测定各 pH 对应的 Zeta 电位，计算 Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 以及 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 吸附铜离子后的等电点(IEP).

1.3 铜吸附实验

吸附实验在(25±0.1)℃，170 $r \cdot min^{-1}$的振荡器中振荡 24 h，前 6 h 每 2 h 调一次 pH，后 18 h 调 2 次 pH，使 pH 稳定，背景电解质为 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ $NaNO_3$，吸附剂浓度为 0.5 $g \cdot L^{-1}$. 吸附完成后样品

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

过 0.45 μm 醋酸纤维素膜,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,PerkinElmer SCIEX,ELAN DRC Ⅱ,气流为 0.88 L·min^{-1},射频功率为1 100 W,透镜电压为 6 V)分析滤液中铜离子浓度.

1.3.1　吸附等温线

配制一系列 50 mL 不同的铜离子初始浓度(2 ~110 mg·L^{-1})溶液,分别投加 25 mg 吸附剂,每隔一段时间调一次 pH,使 pH 稳定在 5.5,吸附后,取样、过膜、测定铜离子浓度.

1.3.2　吸附动力学

在 1.0 L 铜离子浓度为 22 ~25 mg·L^{-1}的溶液中进行,吸附剂的投加量为 0.5 g,pH 为 5.5,控制吸附时间为 480 min,每隔一段时间取样、过膜、测定铜离子浓度.

1.3.3　pH 与离子强度影响

配制一系列 50 mL 铜离子浓度为 20 mg·L^{-1}的溶液,分别投加 25 mg 吸附剂,考察不同 pH(2 ~7)和不同离子强度(0.1、0.01、0.001 mol·L^{-1} $NaNO_3$)对吸附铜的影响.

1.4　数据分析

1.4.1　吸附动力学模型拟合

吸附剂对吸附质的吸附速率通过吸附动力学实验进行考察. 利用准一级动力学模型[公式(1)]、准二级动力学模型[公式(2)]来拟合铜的吸附动力学过程.

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2}$$

式中,q_t(mg·g^{-1})和 q_e(mg·g^{-1})分别为 t 时刻和平衡时的吸附量,k_1(min^{-1})与 k_2 [mg·(g·min)$^{-1}$]分别为准一级与准二级吸附速率常数.

1.4.2　吸附等温线模型拟合

吸附等温线用于描述不同平衡浓度下的吸附容量,通过对吸附过程的拟合可以得到吸附剂对吸附质的最大吸附容量. 对铜的吸附等温线用 Langmuir 吸附模型[公式(3)]和 Freundlich 吸附模型[公式(4)]进行拟合.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \tag{3}$$

$$\lg q_e = \frac{1}{n}\lg c_e + \lg k_F \tag{4}$$

式中,c_e(mg·L^{-1})是吸附达到平衡时的溶液中铜离子浓度,q_e(mg·g^{-1})是吸附达到平衡时的吸附量,q_m(mg·g^{-1})是最大吸附量,k_L(L·mg^{-1})是与吸附能相关的吸附常数,k_F(L·g^{-1})是与吸附剂吸附能力相关的常数,n 是与吸附剂的吸附反应强度相关的常数.

2　结果与讨论

2.1　磁性纳米颗粒的表征

2.1.1　XPS 表征

XPS 表征测得磁性颗粒 Fe-Mn 表面 Mn $2p_{3/2}$的 BE 值为 641.4 eV,磁性颗粒 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 表面 Mn $2p_{3/2}$的 BE 值则升至为 642.3 eV,表明 Fe-Mn 表面 Mn 的形态主要为Mn(Ⅱ),而 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 颗粒表面 Mn 的形态主要为Mn(Ⅳ)[13,20]. 并且,XPS 表征测得 Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 表面中 Mn 含量分别为 14.0%、17.2% 与 21.0%,说明与 Fe_3O_4 相比,Fe-Mn 磁核表面包覆了更多的 MnO_2.

2.1.2　XRD 表征

磁性颗粒 Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的 XRD 图谱如图 1 所示. 其中,Fe_3O_4 的图谱中出现的特征峰与其标准图谱(JCPDS 卡号 771545)一致,呈尖晶石类晶体结构. 与 Fe_3O_4 相比,Fe-Mn 的图谱中特征峰的位置稍有偏移,推测是由于 Mn(Ⅱ)部分取代 Fe(Ⅱ)后形成 Fe_3O_4 与 $MnFe_2O_4$ 的混合物,与 Fe_3O_4 具有相似的晶体结构. 包覆 MnO_2 以后,Fe_3O_4/MnO_2、Fe-Mn/MnO_2 的图谱中的特征峰位置与其对应的磁核基本一致,无新峰产生,但是峰强减弱,推测外壳 MnO_2 呈无定形态.

2.1.3　TEM 表征

Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的透射电镜(TEM)照片如图 2 所示. 图 2(a)中大小不等的类

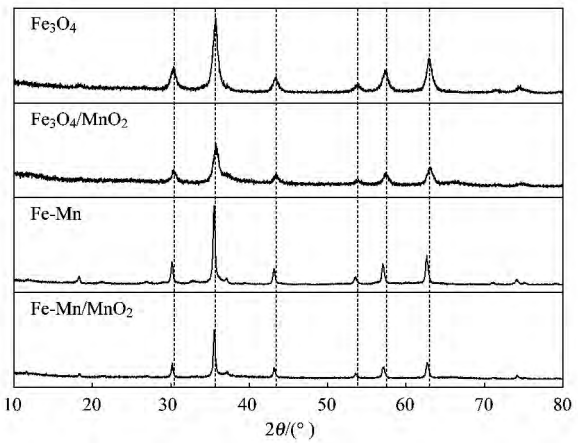
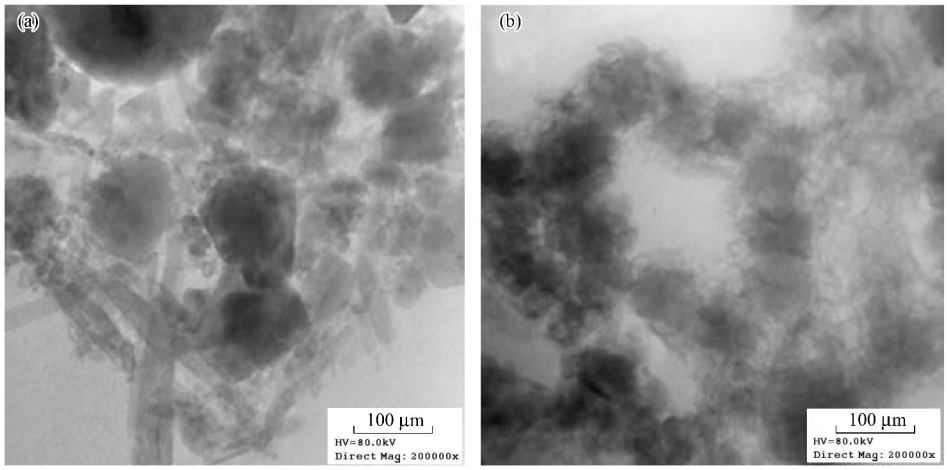


图 1　磁性颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1　X-ray diffraction patterns of magnetic particles

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

似圆形的深色颗粒为 Fe_3O_4 磁核，其周围形状不规则的颗粒为 MnO_2. 与 Fe_3O_4/MnO_2 相比，图 2(b) 中的 Fe-Mn 磁核大小较为均匀，形状也更为规则，表明 Mn 元素的引入可能影响了 Fe-Mn 磁核与外壳 MnO_2 的结合作用，使得外壳 MnO_2 呈无定形的絮状，均匀包覆在磁核周围，这与文献报道的壳核结构 Fe_3O_4/SiO_2 与 Fe_3O_4/SiO_2-NH_2 具有类似的结构[21]，且与 XRD 表征相一致.



(a) Fe_3O_4/MnO_2; (b) Fe-Mn/MnO_2

图 2 透射电镜扫描照片

Fig. 2 TEM micrographs of Fe_3O_4/MnO_2 and Mn-Fe/MnO_2

2.1.4 BET 表征

Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的比表面积如表 1 所示. 磁核 Fe_3O_4 与 Fe-Mn 的比表面积相近，分别为 44.9 $m^2 \cdot g^{-1}$ 与 41.8 $m^2 \cdot g^{-1}$. 包覆 MnO_2 后，Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的比表面积比其磁核，都有显著升高，特别是后者，比表面积增加至 113.3 $m^2 \cdot g^{-1}$，为 Fe-Mn 磁核的 2.7 倍，且为 Fe_3O_4/MnO_2 比表面积的 1.5 倍，与已有报道的 MnO_2 的比表面积 100.5 $m^2 \cdot g^{-1}$[12] 与 117 $m^2 \cdot g^{-1}$ 相一致[22]. 这些结果说明 MnO_2 在 Fe-Mn 表面包覆更为均匀，比表面积更大，提供了更多的吸附活性位点，有助于重金属离子的接触与吸附.

表 1 磁性颗粒的比表面积、饱和磁化强度与等电点

Table 1 BET specific surface area, saturation magnetization and isoelectric point of magnetic nanoparticles

项目	Fe_3O_4	Fe_3O_4/MnO_2	Fe-Mn	Fe-Mn/MnO_2
BET/$m^2 \cdot g^{-1}$	44.9	76.5	41.8	113.3
VSM/emu$\cdot g^{-1}$	57.4	54.7	51.6	35.1
IEP	6.5	5.9	6.2	5.5

2.1.5 VSM 表征

由表 1 可得，磁核 Fe_3O_4、Fe-Mn 的饱和磁化强度分别为 57.4 emu$\cdot g^{-1}$ 与 51.6 emu$\cdot g^{-1}$，说明磁核中 Mn 元素的加入，未显著影响磁性颗粒的饱和磁化强度. 包覆 MnO_2 后，Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的饱和磁化强度与其磁核相比分别降低了 2.7 emu$\cdot g^{-1}$ 与 16.5 emu$\cdot g^{-1}$，主要是由于无磁性的 MnO_2 减弱了磁性粒子之间的相互作用，引起了壳核结构磁性颗粒的饱和磁化强度降低，降低的幅度取决于外壳 MnO_2 的厚度. 由此可推断 Fe-Mn 磁核比 Fe_3O_4 磁核包覆了更多、更厚的 MnO_2，这与磁性颗粒的 TEM 与 BET 表征相一致. 此外，Fe-Mn/MnO_2 仍具有较高的饱和磁化强度(35.1 emu$\cdot g^{-1}$) 与良好的超顺磁性，对外加磁场响应能力强. 在有外界磁铁的条件下，溶液中 Fe-Mn/MnO_2 颗粒迅速向磁铁聚集[20]，能够简单方便地把该磁性颗粒从水相中分离出来，实现快速固液分离，当外界磁铁撤离后，磁性颗粒能迅速在水中重新分散.

2.1.6 等电点表征

通过测定不同溶液 pH 下磁性颗粒表面的 Zeta 电位而得 Fe_3O_4、Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 的等电点分别为 6.5、6.2、5.9 与 5.5(见表 1). 与铁氧化物相比，锰氧化物具有较低的等电点[11]，因此，Mn 在磁核中的引入，使得 Fe-Mn 的等电点比 Fe_3O_4 的等电点降低了 0.3; 包覆 MnO_2 以

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后，Fe_3O_4/MnO_2 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 的等电点比其对应磁核均明显降低，且 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 降低的幅度更大，亦证明了 Fe-Mn 磁核表面包覆了更多的 MnO_2，有助于吸附去除阳离子型重金属离子.

2.2　铜吸附性能研究

2.2.1　吸附动力学

磁性颗粒 Fe_3O_4、Fe_3O_4/MnO_2、Fe-Mn 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 对铜的吸附量随时间的变化如图 3 所示. 在初始阶段(0 ~ 30 min)，铜的吸附速率较快，吸附量随时间迅速增加，特别是 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 的铜吸附量升高较为显著，主要是由于吸附初期磁性颗粒表面的吸附位点较多，液相与颗粒表面的离子浓度差较大，铜容易扩散到磁性颗粒表面被吸附. 随着吸附的进行，吸附点位逐渐饱和，吸附进入慢速阶段(30 ~ 400 min)，吸附速率逐渐放缓，480 min 后吸附基本到达平衡.

分别采用准一级和准二级动力学模型对 4 种磁性颗粒的吸附动力学过程进行拟合，拟合曲线及拟合参数分别见图 3 及表 2. 准二级动力学模型的系数 R^2 为 0.991 (Fe_3O_4)、0.909 (Fe_3O_4/MnO_2)、0.929(Fe-Mn) 与 0.962($Fe\text{-}Mn/MnO_2$) 均高于准一级动力学模型的系数 R^2 为 0.957(Fe_3O_4)、0.821 (Fe_3O_4/MnO_2)、0.858(Fe-Mn) 与 0.909($Fe\text{-}Mn/MnO_2$)，而且准二级动力学模型拟合的 q_e 与实测值更接近，说明磁性颗粒对铜的吸附过程更符合准二级吸附动力学模型，铜在磁性颗粒的表面发生了化学吸附.

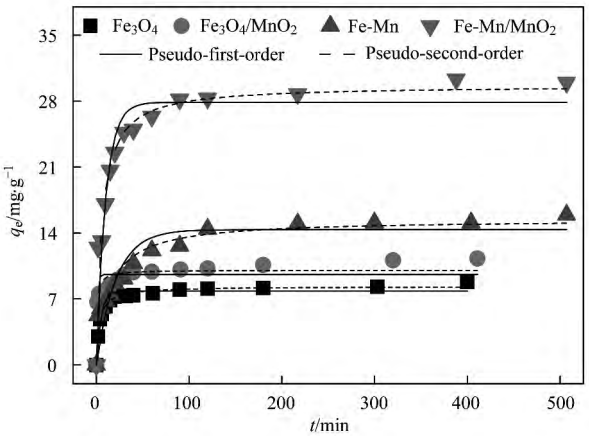


图 3　磁性颗粒对铜的吸附动力学

Fig. 3　Kinetics of Cu adsorption on magnetic particles

表 2　吸附动力学拟合参数

Table 2　Kinetic parameters for Cu adsorption on magnetic particles

磁性颗粒	c_0 /mg·L^{-1}	实测 q_e /mg·g^{-1}	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			q_e /mg·g^{-1}	k_1 /min^{-1}	R^2	q_e /mg·g^{-1}	k_2 /mg·(g·min)$^{-1}$	R^2
Fe_3O_4	22.3	8.79	7.82	0.201	0.957	8.32	0.036	0.991
Fe_3O_4/MnO_2	24.4	11.3	9.59	0.905	0.821	10.1	0.112	0.909
Fe-Mn	24.1	15.9	14.4	0.047	0.858	15.4	0.005	0.929
$Fe\text{-}Mn/MnO_2$	24.4	30.0	27.9	0.100	0.909	29.7	0.006	0.962

2.2.2　吸附等温线

图 4 为 Fe_3O_4、Fe_3O_4/MnO_2、Fe-Mn 及 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 对铜的吸附等温线，铜吸附量随着溶液中铜平衡浓度的升高逐渐增大，在低平衡浓度时吸附量增加较为迅速，当平衡浓度进一步增加，吸附量增加缓慢，趋于饱和，且 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 的铜吸附能力显著高于 Fe_3O_4、Fe-Mn 与 Fe_3O_4/MnO_2.

分别采用 Langmuir 吸附模型与 Freundlich 吸附模型对 4 种磁性颗粒的吸附等温线进行拟合，结果如表 3 所示. 对于 Fe_3O_4，Langmuir 吸附模型的拟合结果 R^2 为 0.946，高于 Freundlich 吸附模型的拟合结果 R^2 为 0.854，说明 Fe_3O_4 为铁氧元素结合，表层分子较为均匀，对铜的吸附较为符合 Langmuir 吸附模型，为单层分子吸附. 而 Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$，通过Mn(Ⅱ)的部分取代Fe(Ⅱ)或者 MnO_2 的包覆引入了锰氧化物，增加了表层分子的

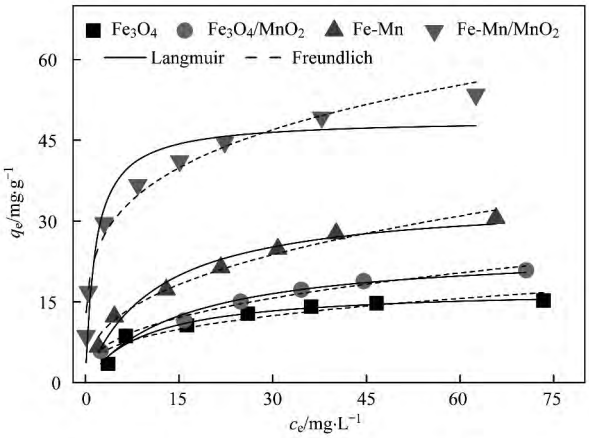


图 4　磁性颗粒对铜的吸附等温线

Fig. 4　Adsorption isotherm of Cu on magnetic particles

不均匀性，该 Freundlich 吸附模型的拟合结果 R^2 分别为 0.977、0.981 与 0.976，均高于 Langmuir 吸附模型相应的拟合结果 R^2 为 0.970、0.937 与

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

0.912，表明 Freundlich 吸附模型能更好地拟合 Fe-Mn、Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 对铜的吸附，推断铜在这 3 种铁、锰共存的磁性颗粒表面发生了多层分子吸附. 对于 Freundlich 吸附模型的常数 n，通常认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 吸附容易进行，$1/n > 2$ 时吸附难以进行[23]，由 $1/n$ 的拟合结果说明 4 种磁性颗粒对铜的吸附均容易进行，而对于拟合后的吸附常数 k_F，Fe-Mn/MnO_2 > Fe-Mn > Fe_3O_4/MnO_2 > Fe_3O_4，表明 4 种磁性颗粒中 Fe-Mn/MnO_2 对铜的吸附能力最强.

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Cu adsorption on magnetic particles

磁性颗粒	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	q_{max}/mg·g^{-1}	k_L/L·mg^{-1}	R^2	k_F/L·g^{-1}	$1/n$	R^2
Fe_3O_4	17.5	0.106	0.946	4.03	0.331	0.854
Fe_3O_4/MnO_2	24.7	0.067	0.937	4.36	0.376	0.981
Fe-Mn	34.4	0.091	0.970	6.47	0.382	0.977
Fe-Mn/MnO_2	48.9	0.646	0.912	21.1	0.235	0.976

由 Freundlich 吸附模型计算 Fe_3O_4/MnO_2、Fe-Mn 与 Fe-Mn/MnO_2 的最大铜吸附容量分别为 22.1、33.7 与 58.2 mg·g^{-1}，Fe_3O_4 的最大铜吸附容量由 Langmuir 吸附模型拟合结果得 17.5 mg·g^{-1}. 可见，Fe-Mn 中利用Mn(Ⅱ)部分取代Fe(Ⅱ)引入锰氧化物，虽然与 Fe_3O_4 具有近似的比表面积，但 Fe-Mn 等电点较低，有利于铜离子的吸附，使得 Fe-Mn 的最大铜吸附容量明显增加，约为 Fe_3O_4 的 2 倍. 包覆 MnO_2 以后，壳核结构 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 比其对应磁核的最大铜吸附容量均有显著提高，分别增加了 4.6 mg·g^{-1}和 24.5 mg·g^{-1}，这可能由于包覆 MnO_2 后，磁性颗粒表面羟基更为丰富、比表面积增加、等电点降低，有助于增强铜的吸附能力，提高铜的吸附容量. 此外，磁核 Fe-Mn 比 Fe_3O_4 包覆了更多、更均匀的 MnO_2，相应地吸附容量增加也更为显著，并高于文献中报道的多数壳核结构磁性颗粒的最大铜吸附容量，如 Fe_3O_4/SiO_2-NH_2(29.9 mg·g^{-1}，pH 6.2)[21]、Fe_3O_4/壳聚糖(35.5 mg·g^{-1}，pH 5.0)[24]、Fe_3O_4/CM-β-CD(47.2 mg·g^{-1}，pH 6.0)[25]. 因此，壳核结构磁性颗粒的铜吸附性能与其组成成分、形貌结构及表面性质具有显著的相关性.

2.2.3 铜吸附机制研究

图 5 为 pH 2～7 和离子强度对 Fe_3O_4/MnO_2 与 Fe-Mn/MnO_2 吸附铜的影响. 从中可知，铜去除率明显受溶液 pH 影响. 当溶液 pH < 3 时，去除率较低，这是由于质子化作用，磁性颗粒表面存在大量的 H^+，呈正电性，此时磁性颗粒表面与 Cu^{2+} 之间存在较强的斥力，不利于吸附反应发生；当溶液 pH 升高至 4～5，溶液 H^+ 浓度降低，磁性颗粒表面正电性减弱，磁性颗粒对 Cu^{2+} 的斥力减小，有利于 Cu^{2+} 的吸附，吸附量增加，去除率也随升高；随着溶液 pH 继续升高，磁性颗粒表面电性由正变负，对 Cu^{2+} 的斥力变为引力，更有利于吸附，Cu^{2+} 的去除率也显著增加. $Cu(OH)_2$ 的溶度积常数为 5.6×10^{-20}，$Cu(OH)_2$ 发生沉淀对应的 pH 为 7.4[26]，显然，在 pH 为 2～7 时 Cu^{2+} 在磁性颗粒表面主要发生的是吸附反应，$Cu(OH)_2$ 沉淀影响较小.

当溶液中离子强度由 0.001 mol·L^{-1} 增加到 0.1 mol·L^{-1}，磁性颗粒对铜的去除效果没有显著影

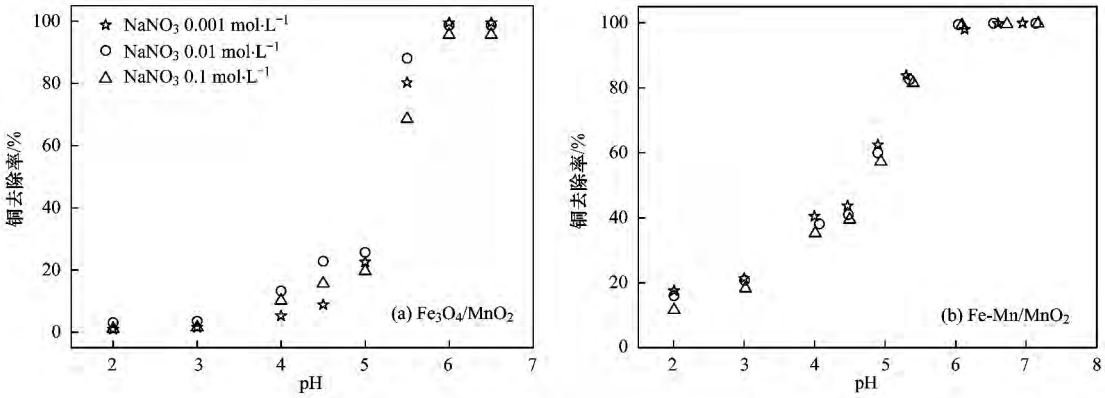


图 5 pH 值与离子强度对磁性颗粒吸附铜的影响

Fig. 5 Effects of pH and ionic strength on Cu adsorption by magnetic particles

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

响. 离子强度的变化对内层吸附过程影响不大,而外层吸附易受到溶液中其它阳离子如 Na^+ 的竞争影响[27],由此,可推断铜在磁性颗粒表面形成了内层表面络合物.

图 6 展示的是 Fe_3O_4/MnO_2 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 吸附铜前后的表面 Zeta 电位. 可以看出,吸附铜后,两种磁性颗粒的等电点均升高了,分别由吸附前的5.9与5.5升高至吸附后的6.25与6.5,而且 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 等电点升高的幅度要明显高于 Fe_3O_4/MnO_2. 由于 Cu^{2+} 带正电荷,其在磁性颗粒的表面上的特性吸附将使等电点升高,且吸附量越大,表面净的正电荷就越多,等电点移向高 pH 值的幅度也越大[27]. 因此,该结果进一步证实了铜在磁性颗粒表面发生的吸附是特性吸附,可能发生的反应如下:

$$2\text{-M-OH} + Cu^{2+} = (\text{-M-O})_2Cu + 2H^+$$

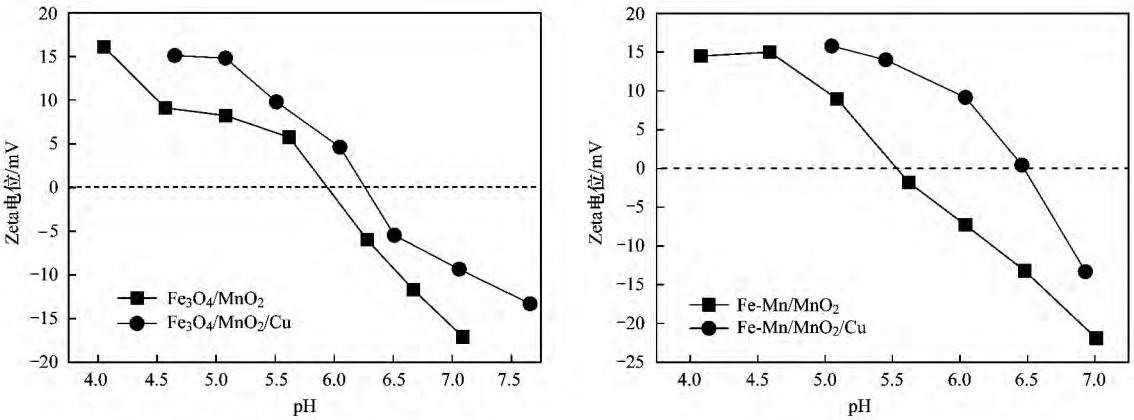


图 6　磁性颗粒吸附铜前与吸附铜后的 Zeta 电位

Fig. 6　Zeta potential of magnetic particles before and after Cu adsorption

3　结论

(1) 壳核结构 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$、Fe_3O_4/MnO_2 与磁核 Fe-Mn、Fe_3O_4 具有相似的尖晶石类晶体结构,但磁核 Fe-Mn 比 Fe_3O_4 包覆 MnO_2 的量更多、更均匀,$Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 比 Fe_3O_4/MnO_2 具有更高的比表面积与更低的等电点.

(2) 铜在壳核结构 Fe_3O_4/MnO_2 与 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 磁性颗粒表面发生了特性吸附,形成了内层表面络合物,其中 $Fe\text{-}Mn/MnO_2$ 最大铜吸附容量 58.2 $mg\cdot g^{-1}$(pH 5.5),分别为 Fe_3O_4、Fe-Mn 与 Fe_3O_4/MnO_2 的 3.3 倍、1.7 倍与 2.6 倍,且优于多数已有报道的磁性吸附剂.

(3) 与磁核 Fe_3O_4 相比,Fe-Mn 中 Mn 的引入,强化了磁核与外壳 MnO_2 之间的结合作用,提高了 MnO_2 包覆量与均匀程度,改善了磁性颗粒的表面性质,增强了对铜的吸附去除效能,因此,磁性颗粒的吸附效能与其组成成分、形貌结构及表面性质之间的具有显著的相关性.

参考文献:

[1] 王夏芳. 铜离子对环境危害现状及对策研究[J]. 国土与自然资源研究, 2015, (1): 55-57.

[2] 余玲玲, 黄碧捷, 肖梦茹, 等. 铜对生物体的毒性效应及研究进展[J]. 绿色科技, 2014, (12): 145-147.

[3] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, **31**(12): 9-13.

[4] 成四喜, 黄铮铮, 雷筱娱, 等. 离子交换树脂法处理含铜废水的研究进展[J]. 化工环保, 2014, **34**(3): 230-234.

[5] 常青. 絮凝学研究的新领域——具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(1): 1-11.

[6] 张晨牧, 刘景洋, 孙晓明, 等. 壳聚糖络合-陶瓷膜耦合技术处理低浓度含铜废水[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 83-88.

[7] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 669-677.

[8] Qu J H. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(1): 1-13.

[9] Shannon M A, Bohn P W, Menachem E, *et al*. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, **452**(7185): 301-310.

[10] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92**(3): 407-418.

[11] Hua M, Zhang S J, Pan B C, *et al*. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **211-212**: 317-331.

[12] Su Q, Pan B C, Wan S L, *et al*. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water[J]. Journal of Colloid and

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Interface Science, 2010, **349**(2): 607-612.

[13] Qin Q D, Wang Q Q, Fu D F, *et al*. An efficient approach for Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) removal using manganese dioxide formed *in situ* [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **172**(1): 68-74.

[14] Demirkiran N. Copper adsorption by natural manganese dioxide [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, **25**(2): 647-653.

[15] Ambashta R D, Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **180**(1-3): 38-49.

[16] Tang S C N, Lo I M C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications [J]. Water Research, 2013, **47**(8): 2613-2632.

[17] 赵志伟, 何皎洁, 刘杰. 新型磁性 Fe/Mn 纳米复合材料对水中铅离子的去除 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, **44**(8): 27-30.

[18] Warner C L, Chouyyok W, Mackie K E, *et al*. Manganese doping of magnetic iron oxide nanoparticles: tailoring surface reactivity for a regenerable heavy metal sorbent [J]. Langmuir, 2012, **28**(8): 3931-3937.

[19] 张晓蕾, 陈静, 韩京龙, 等. 壳-核结构 Fe_3O_4/MnO_2 磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究 [J]. 环境科学学报, 2013, **33**(10): 2730-2736.

[20] Chen J, He F M, Zhang H, *et al*. Novel core-shell structured Mn-Fe/MnO_2 magnetic nanoparticles for enhanced Pb(Ⅱ) removal from aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(48): 18481-18488.

[21] Wang J H, Zheng S R, Shao Y, *et al*. Amino-functionalized Fe_3O_4 @ SiO_2 core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **349**(1): 293-299.

[22] Xu W, Wang H J, Liu R P, *et al*. The mechanism of antimony (Ⅲ) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **363**(1): 320-326.

[23] Zhu J, Baig S A, Sheng T T, *et al*. Fe_3O_4 and MnO_2 assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 220-228.

[24] Chen Y W, Wang J L. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(Ⅱ) removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **168**(1): 286-292.

[25] Badruddoza A Z M, Tay A S H, Tan P Y, *et al*. Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(2-3): 1177-1186.

[26] Ren Y M, Li N, Feng J, *et al*. Adsorption of Pb(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) from aqueous solution on magnetic porous ferrospinel $MnFe_2O_4$ [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **367**(1): 415-421.

[27] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters [M]. (3rd ed.). New York: Wiley, 1996. 535-543.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net