

仿生态 Zn/Ti/Fe 复合金属氧化物 对水中 NO₃-N 的吸附

钱大鹏 程爱华*

(西安科技大学地质与环境学院,西安 710054)

摘 要 以棉花为模板,类水滑石为前驱体,制备仿生态 Zn/Ti/Fe 复合金属氧化物(LDO)并用于水中 NO₃-N 的去除;考察了吸附时间、投加量、pH 和初始浓度等因素对 NO₃-N 去除效果的影响,分析了吸附行为和机理。利用扫描电镜对样品的形貌进行表征分析。结果表明:棉花模板自身的纤维形态遗留到了 LDO 上。在 25℃下,反应时间为 120min,LDO 投加量为 0.67g/L,NO₃-N 浓度 50mg/L,pH=7,LDO 达到吸附平衡,平衡吸附量为 66.57mg/g,NO₃-N 去除率为 88.76%,出水浓度符合我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。LDO 对 NO₃-N 的吸附有较宽的 pH 范围。LDO 吸附 NO₃-N 的过程符合准二级动力学模型,属于化学吸附。吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温方程,表现为单分子层吸附。再生实验结果表明:LDO 在紫外光照射下,再生性能好,可重复使用 3 次以上。

关键词 金属氧化物,NO₃-N,吸附,棉花,热力学

Adsorption of biomorphic Zn/Ti/Fe complex metal oxide for NO₃-N in water

Qian Dapeng Cheng Aihua

(School of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract Using cotton as the template and hydrotalcite as precursor, biomimetic Zn/Ti/Fe complex metal oxide (LDO) was prepared to the removal of NO₃-N in water. The adsorption characteristics of NO₃-N from aqueous solution by LDO and its influencing factors, such as the solution contact time, dosage, pH and initial concentration were analyzed. The adsorption behavior and mechanism were also discussed. The morphologies of samples were characterized by SEM. The results indicated that LDO had the cotton fiber's own fiber morphology. The removal rate of NO₃-N was up to 88.76% when reaction time was 120min, the dosage of LDO was 0.67g/L, pH value was 7.0, temperature was 25℃ and the concentration of NO₃-N was 50mg/L. The equilibrium adsorption capacity was 66.57mg/g. Effluent concentration achieved Chinese "drinking water health standards" (GB 5749—2006). LDO adsorption of NO₃-N had a suitable pH range. The kinetic adsorption process was fitted by pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption was mainly chemical adsorption. Langmuir equation could simulate the material process of isothermal adsorption of NO₃-N. The fitting results indicated that the adsorption of NO₃-N was monolayer adsorption. Regeneration experiments showed that LDO had better regeneration under ultraviolet light, and could be reused more than three times.

Key words metal oxide, NO₃-N, adsorption, cotton, thermodynamics

NO₃-N 是水体富营养化的主要原因之一,过量的 NO₃-N 进入人体,危害人体的健康^[1]。为了减少 NO₃-N 对人体产生的危害,世界卫生组织(WTO)规定 NO₃-N 的限值为 11.3mg/L;美国环保署(EPA)规定 NO₃-N 限值为 10mg/L^[2];我国《生活饮用水卫生标准》中规定 NO₃-N 的最高限值为 10mg/L^[3]。目前针对水体中 NO₃-N 的去除方法主

要有生物法^[4]、反渗透法^[5]、离子交换法^[6]、催化还原法^[7]和吸附法^[8]等。其中,吸附法因操作简单、成本低、效率高而备受研究者的关注。

大量研究表明,水滑石经过高温焙烧后所得产物为金属氧化物,它具有结构均匀、比表面大以及“记忆效应”等特点^[9],可用于去除废水中的磷酸盐、高氯酸盐、硫酸盐等。仿生合成法是新发展起来的

基金项目:国家自然科学基金(51278418)

作者简介:钱大鹏(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术。

联系人:程爱华(1977-),女,博士,主要研究方向为水处理技术。

一种绿色合成方法。Xie 等^[10]以棉花为模板,制备具有中孔结构的仿生态 NiO 微管,具有较强的杀菌活性、强磁性和光催化活性。段宁静^[11]以天然植物为模板,制备具有不同生物形态的 CuO-Al₂O₃ 材料,用于甲基蓝的吸附,效果良好。Ding 等^[12]以木头为模板合成多孔氧化铁,具有优异的性能。若将具有光催化活性的金属元素(Zn、Ti)引入水滑石层板中,可构建具有光催化功能的类水滑石。在紫外光照射下,完成吸附剂的再生,可减少再生过程的污染。

本研究以仿生合成的思想,采用棉花为模板,以仿生态 Zn/Ti/Fe 类水滑石为前驱体,制备有棉花自身纤维形态的仿生态 Zn/Ti/Fe 复合金属氧化物(LDO),用于废水中 NO₃-N 的去除,对其吸附性能和机理进行探讨,并在紫外灯照射下进行光再生,为新型吸附剂的制备及应用提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钾(KNO₃);六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O);硫酸钛[Ti(SO₄)₂];九水合硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O];无水碳酸钠(Na₂CO₃);氢氧化钠(NaOH);无水乙醇(CH₃CH₂OH);脱脂棉。

电子天平(AB104-N 型),梅特勒-托得多仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(101 型),北京科伟永兴仪器有限公司;恒温磁力搅拌器(DF-101S 型),郑州汇成科工贸有限公司;恒温水浴振荡器(SHA-B 型),国华企业有限公司;超声清洗机(KQ-500DE 型),昆山市超声仪器有限公司;箱式电阻炉(SX2-4-10A 型),上虞市道墟科析仪器厂;pH 计(雷磁 PHS-3E 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;紫外分光光度计(TU-1810SPC 型),北京普析通用仪器有限责任公司;电子扫描电镜(SEM,JSM-6700F 型),日本 JEOL 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 仿生态 Zn/Ti/Fe 复合金属氧化物(LDO)的制备

将棉花用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次,60℃烘干备用。按照 Zn、Ti 和 Fe 摩尔比为 2:1:1 分别称取 Zn(NO₃)₂·6H₂O、Ti(SO₄)₂ 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,制得混合盐溶液 A。称取一定量 NaOH 和 Na₂CO₃ 于烧杯中,加入 150mL 蒸馏水,制得共沉淀剂 B。将 2g 处理过的棉花放入烧杯中,加入 250mL 蒸馏水,然后将

混合盐溶液 A 与共沉淀剂 B 同时滴加于其中,控制滴加速度为 1 滴/s,同时磁力剧烈搅拌,滴加完毕后,继续搅拌 30min,超声 10min,调节 pH=9.5~10.5。将所得悬浮液置于 65℃鼓风干燥箱中,晶化 12h。过滤,水洗至中性,将所得固形物于烧杯中,80℃干燥 12h,制得类水滑石(LDH),在 450℃下焙烧 4h,得到仿生态 Zn/Ti/Fe 复合金属氧化物 LDO。

1.2.2 NO₃-N 吸附实验

将一定量 LDO 加入到 150mL 一定浓度的 NO₃-N 溶液中,反应 2h 之后,用 0.45μm 滤纸过滤,量取 1mL 滤液至 50mL 容量瓶中,定容至标线,混匀,测定 NO₃-N 浓度。改变 LDO 投加量、pH 和 NO₃-N 初始浓度,探讨各因素对 LDO 吸附 NO₃-N 的影响。

在最佳反应条件下,于不同反应时间(10min、20min、30min、60min、120min、180min、240min、300min 和 24h)取样测定,研究 LDO 对 NO₃-N 的吸附动力学模型;将 NO₃-N 溶液调节至 pH=7,在 6 个装有 LDO 吸附剂的锥形瓶中分别加入 150mL、浓度分别为 10mg/L、30mg/L、50mg/L、100mg/L、150mg/L 和 200mg/L 的 NO₃-N 溶液,反应 2h,研究 LDO 对 NO₃-N 的吸附等温模型。

上述实验的反应条件为 25℃恒温振荡,避光,反应结束后,按式(1)计算吸附量 q ,按照式(2)计算去除率 R 。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为吸附量,mg/g; ρ_0 为溶液中 NO₃-N 的初始浓度,mg/L; ρ_t 为 t 时刻滤液中 NO₃-N 的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g; R 为去除率,%。

1.3 分析方法

NO₃-N 含量的测定采用紫外分光光度法,按照国标 SL84—1994 进行。

1.4 吸附剂再生实验

将 0.5g 吸附饱和的 LDO 放入 500mL 盛有蒸馏水的烧杯中,在 20W UVC 紫外灯的照射下进行脱附实验,脱附完成后,过滤,65℃烘干,将所得产物再次用于吸附 NO₃-N,并计算吸附容量。多次重复进行吸附-脱附-再生过程,记录吸附次数以及相应的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

有无棉花模板 LDO 的 SEM 图见图 1。由图 1(a)可知,有棉花模板的 LDO 保持了棉花的纤维形状和结构,证明棉花模板的自身纤维形态遗留到了 LDO 上,制成的 LDO 为棉花遗态材料,避免了水滑石粉末团聚结块,且具有多孔的结构、孔径分布较广、比表面积大。由图 1(b)可知,无棉花模板的 LDO 团聚结块,比表面积小,颗粒大,表面粗糙。表明仿生态合成可改变金属氧化物的形态结构,有利于吸附性能的提高。

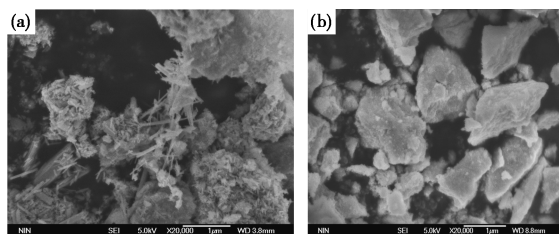


图 1 有(a)无(b)棉花模板 LDO 的 SEM 图

2.2 各因素对 LDO 吸附性能的影响

2.2.1 LDO 投加量

为了保证较高去除率的同时最优化吸附剂量^[13],在 25℃下,NO₃-N 浓度 50mg/L, pH=7 的条件下,考察 LDO 投加量对其吸附性能的影响,结果见图 2。由图可知,随着 LDO 投加量的增加,单位吸附量降低,去除率却不断升高。当 LDO 投加量由 0.17g/L 增加到 0.67g/L 时,LDO 对 NO₃-N 的去除率由 31.36% 升至 88.76%。LDO 投加量继续增加,NO₃-N 去除率却无显著变化。因此,最优 LDO 投加量为 0.67g/L。

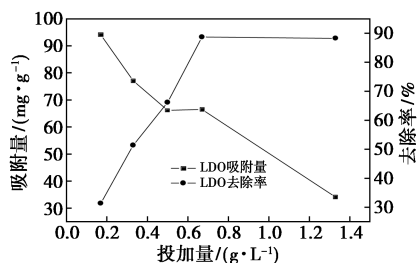


图 2 LDO 投加量对其吸附性能的影响

2.2.2 pH

在 25℃, NO₃-N 浓度 50mg/L, LDO 投加量 0.67g/L 的条件下,考察 pH 对 LDO 吸附性能的影响,结果见图 3。由图可知,当 pH=5~9 时,LDO 对 NO₃-N 的吸附量变化不大,但 pH 过高或者过低

时,吸附量明显下降,与文献[14]基本一致,这是因为 LDO 呈碱性,在 pH 过低时,会发生部分溶解现象,当 pH 过高时,H⁺ 的静电吸附作用减弱,LDO 表面的 H⁺ 会被 OH⁻ 替代,过多的 OH⁻ 会与目标离子产生竞争吸附,从而使吸附量逐渐降低。因此,选择 pH=5~9 为宜,可以看出 LDO 对 NO₃-N 的吸附具有较宽的 pH 范围。为了方便进行实验固定 pH=7。

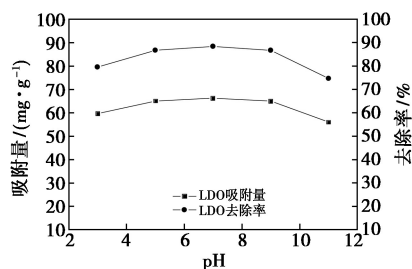


图 3 pH 对 LDO 吸附性能的影响

2.2.3 NO₃-N 初始浓度

在 25℃, LDO 投加量 0.67g/L, pH=7 的条件下,考察 NO₃-N 初始浓度对 LDO 吸附性能的影响,结果见图 4。由图可知,随着 NO₃-N 初始浓度升高,LDO 对 NO₃-N 的单位吸附量也不断增加,去除率却逐渐减小,这是因为 NO₃-N 浓度越大,溶液和吸附剂之间的浓度梯度越大,吸附量增大,但去除量的增大幅度小于原水 NO₃-N 的增大幅度,去除率下降。因此,NO₃-N 初始浓度以 50mg/L 为宜。

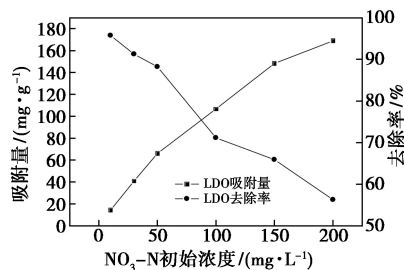


图 4 NO₃-N 初始浓度对 LDO 吸附性能的影响

2.2.4 吸附时间

在 25℃, NO₃-N 浓度 50mg/L, LDO 投加量 0.67g/L, pH=7 的条件下,考察吸附时间对 LDO 吸附性能的影响,结果见图 5。由图可知,随着吸附时间的延长,LDO 对 NO₃-N 的吸附在 120min 达到吸附平衡,平衡吸附量为 66.57mg/g。吸附初期,吸附剂的吸附点位比较多,NO₃-N 的浓度比较大,在吸附剂表面形成较大的浓度梯度,这是初始吸附速率比较快的主要原因。随着吸附时间的延长,吸附逐渐达到平衡状态,吸附速率也变得比较平缓,这

是因为吸附剂表面的微孔逐渐被占据,吸附阻力增加,浓度差减小。

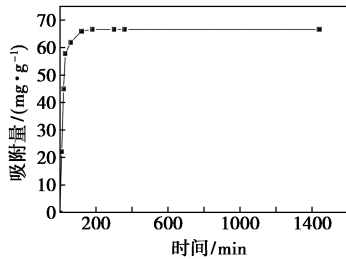


图 5 吸附时间对 LDO 吸附性能的影响

2.3 吸附动力学

为了研究 LDO 对 NO₃-N 的吸附过程,分别采用准一级动力学模型[式(3)]、准二级动力学模型[式(4)]和颗粒内扩散模型[式(5)]进行拟合实验数据,探索 LDO 的吸附性能。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中, k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min ; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_3 为内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C 为吸附剂周围边界层对吸附的影响。

吸附动力学方程参数见表 1。由表可知,NO₃-N 在吸附剂上的吸附过程更符合准二级动力学模型,相关系数 R^2 均大于 0.99,计算所得的理论吸附量与实测吸附量接近。准二级动力学模型是以化学吸附为基础的^[15],说明 LDO 对 NO₃-N 的吸附受化

表 1 吸附动力学方程参数

吸附剂	LDO
准一级动力学方程	
k_1/min^{-1}	0.085
R^2	0.9643
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	56.45
准二级动力学方程	
$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$	0.012
R^2	0.9912
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	68.125
内扩散模型	
$k_3/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	4.849
R^2	0.7708
C	14.287

学吸附控制与决定^[16]。在内扩散模型中,内扩散模型的线性拟合系数仅为 0.7708,说明 LDO 吸附 NO₃-N 的过程不符合内扩散模型。

2.4 吸附等温线

分别用 Langmuir [式(6)] 和 Freundlich [式(7)] 吸附等温方程对实验结果进行拟合。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left| \frac{1}{bQ^0} \right| \left| \frac{1}{\rho_e} \right| \quad (6)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln K_F \quad (7)$$

式中, ρ_e 为平衡时溶液质量浓度, mg/L ; Q^0 为构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; b 为与吸附能和吸附热有关的常数; K_F 和 n 为 Freundlich 中与吸附有关的常数; q_m 为饱和吸附量, mg/g ; 分别以 $1/C_e$ 对 $1/q_e$ 作图及 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图,对所得数据进行拟合分析,吸附等温参数见表 2。

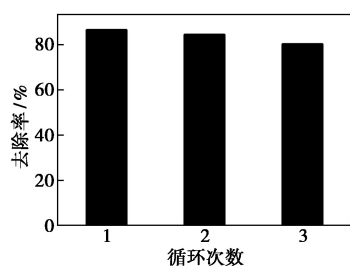
表 2 吸附等温方程参数

模型	参数	LDO
Langmuir 模型	$Q^0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	73.63
	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.336
	R^2	0.9841
Freundlich 模型	N	2.27
	k_F	24.64
	R^2	0.9726

由表可知,LDO 对 NO₃-N 的饱和吸附量为 73.63 mg/g。Langmuir 吸附等温方程的相关系数大于 Freundlich 吸附等温方程的相关系数,说明 LDO 吸附 NO₃-N 的过程更符合 Langmuir 方程,Langmuir 吸附模型为吸附剂对目标物进行单分子层的均质吸附,因此,可推测出 LDO 表面的活性位点分布比较均匀,主要发生均质的单分子层吸附^[17]。化学吸附常发生在单分子层,而物理吸附常发生在多分子层,可以认为 LDO 吸附 NO₃-N 的过程主要为化学吸附^[18],这与准二级动力学方程的拟合结果一致。

2.5 LDO 再生

最佳吸附实验条件为:25℃,NO₃-N 初始浓度 50 mg/L、LDO 投加量 0.67 g/L、pH=7,恒温振荡 2h。再生按照再生实验条件进行,结果见图 6。由图可知,经过 3 次吸附循环后,吸附效率由 88.76% 降至 80.13%,说明该吸附剂光再生性能良好,至少可重复使用 3 次以上。

图 6 LDO 对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的吸附-再生循环实验图

3 结论

(1) 以棉花为模板, 类水滑石为前躯体, 焙烧得到仿生态 Zn/Ti/Fe 复合双金属氧化物 LDO, SEM 结果表明, 棉花模板自身的纤维形态遗留到了 LDO 上, 制成的 LDO 为棉花遗态材料。

(2) 在 25°C , $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度 50mg/L , $\text{pH} = 7$, LDO 投加量 0.67g/L 的条件下, LDO 可在 120min 达到平衡, 平衡吸附量为 66.57mg/g 。

(3) 动力学实验结果表明: 准二级动力学模型可以更好地描述 LDO 对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的吸附过程; 吸附等温实验结果表明, Langmuir 方程更适合描述等温吸附过程。LDO 吸附 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的过程主要为化学吸附。

(4) 再生实验结果表明, LDO 光再生性能良好, 可重复使用 3 次以上。

参考文献

- [1] 刘桂梅, 郭兵毅, 曾玉彬. 磁性石墨烯负载纳米 Fe/Cu 去除水中硝酸盐氮[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 58-62.
- [2] 胡启立. 金属负载壳聚糖颗粒去除水中硝酸盐及吸附动力学研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [3] GB 5749—2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 中华人民共和国卫生部, 2006.
- [4] Nanchaiah Y V, Venugopalan V P. Denitrification of synthetic concentrated nitrate wastes by aerobic granular sludge under anoxic conditions[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 683-688.
- [5] Archana Sharma, Ranbir Chander Sobti. Nitrate removal from ground water: a review[J]. Journal of Chemistry, 2015, 9(9): 1667-1675.
- [6] Liu L, Wang D, Deng H, et al. The capability of estuarine sediments to remove nitrogen: implications for drinking water resource in yangtze estuary[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(18): 10890-10899.
- [7] Westerhoff P, James J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns[J]. Water Research, 2003, 37(8): 1818-1830.
- [8] 张庆乐, 董建, 张丽青, 等. 改性茶叶渣/膨润土复合材料对饮水中硝酸盐的吸附性能[J]. 化工新材料, 2016, 44(1): 171-173.
- [9] 程珺煜, 岳秀萍, 曹岳, 等. Zn/Al 双金属氧化物对水中硫酸根离子的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 131-137.
- [10] Xie L J, Chu W, Huang Y Y, et al. Preparation and characterization of biomorphic nickel oxide microtubes templated from cotton[J]. Materials Letters, 2011, 65(2): 153-156.
- [11] 段宁静. 天然植物为模板 $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其吸附性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [12] Ding J, Fan T X, Zhang D, et al. Structural and optical properties of porous iron oxide[J]. Solid State Communications, 2011, 151(10): 802-805.
- [13] Li Y, Wang J D, Wang X J, et al. Adsorption-desorption of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ on camontmorillonite[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 6520-6528.
- [14] 李春艳, 蒋云福, 赵俊, 等. 焙烧镁铝水滑石的制备及其对水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1719-1726.
- [15] 高乐乐, 李秋荣, 韩璐, 等. 生物遗态氧化锰基镁铝水滑石的制备及铅吸附性能[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1961-1967.
- [16] 杨兴, 张倩, 汤超, 等. 改性竹叶对水中刚果红的吸附性能研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(10): 244-246.
- [17] 张庆乐, 董建, 张丽青, 等. 草酸改性杨树叶对六价铬的吸附性能[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 64-69, 94.
- [18] 戈明亮, 杜明艺, 王雁武. 介孔材料麦羟硅钠石吸附 Pb^{2+} 的行为及机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 37-45.

收稿日期: 2018-02-26

修稿日期: 2018-10-29

欢迎订阅《化工新材料》, 邮发代号 82—816。

2019 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年